
THE TRVSTEES OF THE
PVBLIC LIBRARY
LVX
OMNIVM
CIVIVM
OF THE CITY OF
BOSTON
1852 : 1878

HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

ZWEITE AUFLAGE, DRITTER BAND.

HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. F. BEILSTEIN

MITGLIED DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU ST. PETERSBURG,
PROFESSOR DER CHEMIE AM TECHNOLOGISCHEN INSTITUTE DASELBST.

ZWEITE, GÄNZLICH UMGEARBEITETE AUFLAGE.

DRITTER BAND.

SPECIELLER THEIL. AROMATISCHE REIHE:
ALDEHYDE, KETONE, CHINONE, CAMPHERARTEN, KOHLENWASSERSTOFFE $(C_{10}H_{16})_x$, AETHER. OELE, KAUTSCHUK U. GUTTAPERCHA, HARZE U. BALSAME, GLYKOSIDE, BITTERSTOFFE U. INDIFFERENTE STOFFE, ALKALOÏDE, BASEN MIT EIN BIS SECHS ATOMEN STICKSTOFF, AZODERIVATE, AROMAT. PHOSPHOR-, ARSEN-, ANTIMON-, WISMUTH-, BOR-, SILICIUM- U. METALLORGANISCHE VERBINDUNGEN.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1890.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Wenige Monate nach der Durchsicht des letzten Korrekturbogens meines Handbuches der organischen Chemie war die ganze Auflage des Werkes vergriffen. Dieser aufserordentliche Erfolg, hervorgerufen durch den Mangel irgend eines ähnlichen, abgeschlossenen Werkes, konnte mich über manches Ungenügende in meiner Arbeit nicht täuschen. Jahrelang hatte ich aus den Originalarbeiten das Material zusammengetragen und von Zeit zu Zeit, bei passender Gelegenheit, mein Manuskript kontrollirt. Ich schritt zum Druck erst, als dieses bis auf einen unbedeutenden Rest fertig war. Im Ganzen hatte mich die Abfassung meines Handbuches etwas über 20 Jahre beschäftigt. Trotzdem konnte es keinem Zweifel unterliegen, dass Vieles umgearbeitet werden musste. Die ursprüngliche Fassung mancher Kapitel war inzwischen durch vieles neue Material unzweckmäfsig geworden. Bei der neuen Anordnung des Materials ist es mir wesentlich darum zu thun gewesen, dasselbe möglichst übersichtlich und konsequent zusammen zu stellen. Gegen das gewählte System lassen sich vielfache und sehr gewichtige Gründe anführen, allein Keiner meiner verehrten Gegner hat mir ein besseres vorgeschlagen. Immer und immer habe ich mich überzeugen können, dass für ein Werk, von dem Umfange des meinigen, nur eine Anordnung nach empirischen Formeln möglich ist. Die Zahl der auf ihre Konstitution noch nicht hinreichend untersuchten organischen Verbindungen ist eine viel zu grofse, als dass es möglich wäre, überall nach rationellen Formeln zu ordnen. Bei neu entdeckten Körpern ist man oft noch völlig im Zweifel über die Bindung der Elemente, und das Zuerkennen von mehreren rationellen Formeln für einen und denselben Körper, bringt den Systematiker vollends zur Verzweiflung. Auf diese Weise würde man gezwungen werden, zahlreiche Verbindungen irgendwo einzuschachteln und dadurch den laufenden Faden der Darstellung oft und lang zu unterbrechen, und das Suchen analoger Körper aufs äufserste zu erschweren. Ich bemerke — wie bereits in der ersten Auflage — dass ich nur die Beschreibung von analysirten Verbindungen aufgenommen habe.

Vergleicht man analoge Kapitel in meinem Werke, z. B. Säuren, in der Fettreihe (Band I) und in der aromatischen Reihe (Band II), so wird man eine verschiedenartige Behandlung dieser Kapitel wahrnehmen. In der aromatischen Reihe sind alle Derivate einer Säure bei dieser beschrieben, in der Fettreihe nicht. Zu dieser Abweichung, resp. Inkonsequenz bin ich durch den Umstand gezwungen worden, dass ich einen sichtbaren Platz haben musste, wo alles zusammengetragen wurde, was sich im Allgemeinen auf eine Körperklasse bezieht. Ich musste also besondere Kapitel haben für Säurechloride, Anhydride u. s. w., in denen ich alles zusammenstellte was sich überhaupt über Bildungsweisen, Verhalten u. s. w. der Chloride, Anhydride u. s. w. sagen lässt. Hätte ich auch hier Alles bei der Säure abhandeln wollen, so wäre ich genöthigt gewesen, bei irgend einem speciellen Fall das Allgemeine einzufügen, und viele wichtige Ergebnisse wären versteckt geblieben und von manchem meiner Leser

übersehen worden. Empfindlich auseinander gerissen sind im I. Bande die Säureamide und Nitrile. Es geschah dies, weil ich die Säureamide nothwendig nach den Alkoholbasen abhandeln musste; anderenfalls hätte ich die Säureamide an zwei Stellen bekommen: die Amide bei den Säuren und die alkylirten Amide bei den Alkoholbasen. Da mein Werk vor allem zum Nachschlagen bestimmt ist, so glaube ich, durch ein ausführliches Register die angeführten Uebelstände gemildert zu haben.

Ein anderer Grund der theilweise nicht konsequenten Anordnung des Materials ist das Einfügen der, während des Druckes und der Korrektur nothwendig gewordenen, Nachträge. Ich bin stets darauf bedacht gewesen, mein Werk so vollständig als möglich zu machen, und glaube mich dadurch, im Interesse meiner Leser, entschuldigt. Von einer historischen Anordnung der einzelnen Abschnitte habe ich ganz abgesehen; das würde den Text über die Gebühr vergröfsert haben. Ich verwahre mich entschieden gegen die Zumuthung, eine Geschichte der organischen Chemie geliefert zu haben. Mir ist es nur darum zu thun gewesen, eine vollständige und übersichtliche Zusammenstellung des vorhandenen experimentellen Materials zu liefern, chronologische Rücksichten irgend welcher Art sind bei Seite gelassen. Wie ich schon in der Vorrede der ersten Auflage bemerkte, habe ich ausschliefslich nach den Originalarbeiten gearbeitet, soweit mir solche zugänglich waren. Dabei habe ich ausschliefslich chemische Zeitschriften und Publikationen benutzt. Alle Veröffentlichungen von Gesellschaften, Akademien u. s. w. ohne speciellen chemischen Charakter habe ich grundsätzlich übergangen. Die Zahl der chemischen Fachjournale ist eine so grofse, dass man es keinem Chemiker zumuthen kann, sich auch noch Journale zu halten, in denen die Chemie nur einen Bruchtheil des Inhaltes bildet. Lokale Rücksichten mögen die Verfasser veranlassen dort ihre Abhandlungen abzudrucken, sie dürfen sich aber nicht wundern, wenn das chemische Publikum von diesen Arbeiten keine Notitz nimmt.

In der Anordnung des Materiales, im Register und der Nomenklatur, bin ich einem Prinzipe gefolgt, welches sich durch den Satz ausdrücken lässt: Das Kleine voran. So ist die Reihenfolge, nach welcher die Derivate einer Stammsubstanz abgehandelt werden, die folgende: Fl, Cl, Br, J, NO_2, NH_2, Oxy-, Thio-, Sulfo-. Bei den Salzen der organischen Säuren kommen erst die Ammoniaksalze und die Salze der Metalle, geordnet nach den Gruppen des natürlichen Systems (also erst Li, Na, K, dann Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg — dann Al...). Bei den Salzen von organischen Basen kommen erst die Salze einbasischer Säuren (HFl, HCl, HClO, $HClO_3$, $HClO_4$, HBr ...), dann die Salze zweibasischer Säuren ($H_2S_2O_3$, H_2SO_3, H_2SO_4 ...), dreibasischer Säuren u. s. w. Bei isomeren Verbindungen und in allen Fällen, wo die Konstitution der Körper nicht festgestellt ist, habe ich das Material nach dem Alphabet geordnet.

Kommen in einer Verbindung mehrere Radikale vor, so wird immer das kohlenstoffärmere vorangestellt; bei Radikalen von gleichem Kohlenstoffgehalt geht das wasserstoffärmere Radikal voran. Also $(C_3H_5)(C_3H_7).N.C_6H_5$ = Allylpropylanilin. Bei isomeren Radikalen (Normalbutyl, Isobutyl...) kommt das primäre, normale Radikal zuerst, dann das sekundäre u. s. w. Da wo eine solche Eintheilung nicht möglich ist (z. B. C_7H_7 = Benzyl oder Tolyl) entscheidet das Alphabet.

In den zusammengesetzten Namen kommt der Speciesname (das Radikal) zuerst und der Gattungsname (Chlorid, Anhydrid, Amid) zuletzt. C_2H_5J = Aethyljodid (nicht Jodäthyl). Das Wort Chlor, Brom, Jod u. s. w. zu Anfang eines Wortes bedeutet immer ein Substitutionsprodukt. $C_2H_4.Cl_2$ = Aethylen-

chlorid; C_2H_3Cl = Chloräthylen. Die Vorsilbe Mono ist möglichst ausgeschlossen. Ganz allgemein ist die Bezeichnung Di gewählt. Schwefelderivate, entstanden durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel, heifsen durchweg Thioderivate. Die Bezeichnung Sulfo wurde für alle Schwefelsäurederivate reservirt.

Chronologie. Bei dem aufserordentlich raschen Anwachsen der organischen Chemie einerseits und der zum Druck des Werkes erforderlichen Zeit andererseits ist es angezeigt, zu wissen, bis zu welcher Zeit die Abfassung der einzelnen Kapitel reicht. Ich habe dies, vom zweiten Bande angefangen, dadurch erreicht, dass ich auf jeder Seite den Tag bemerkte, an welchem die Hauptkorrektur des betreffenden Bogens abgeschlossen war. Dadurch ist der Leser überall in den Stand gesetzt, zu wissen, von wo an weitere Beobachtungen in den inzwischen erschienenen Zeitschriften zu suchen sind.

Trotz aller darauf verwendeten Mühe ist es unmöglich, ein fehlerfreies Werk zu liefern, an manchen der vorhandenen Fehlern bin ich aber durchaus nicht schuld. In einigen Fällen mache ich geradezu die Verfasser der Originalabhandlungen dafür verantwortlich, welche durch allzugrofse Kürze oder unklare Darstellung das Verständniss ihrer Abhandlungen erschwerten. Um ein möglichst fehlerfreies Werk herzustellen, ist die Mitwirkung Vieler nothwendig. Dies veranlasste mich, in der Vorrede zur ersten Auflage meines Handbuches, an meine Leser die dringende Bitte zu richten, mich durch den Nachweis von Fehlern unterstützen zu wollen. Das geschah auch, aber leider nur in sehr beschränktem Mafse. Erst eine erneute, durch die gefällige Vermittelung der deutschen chemischen Gesellschaft, in deren Berichten (B. 17, 489) abgedruckte Bitte war von Erfolg gekrönt. Der warmen Fürsprache des damaligen Vorsitzenden habe ich es gewiss zu verdanken, dass mir nun allseitig Mittheilungen zugingen. Ich habe den Empfang jedes Schreibens sofort dankend angezeigt, doch halte ich es für passend, auch an dieser Stelle die Namen der Förderer meines Werkes anzuführen, denn nicht ich allein, sondern alle meine Leser sind denselben für die Nachweise zu Dank verpflichtet.

Es sind mir Sendungen zugegangen von den Herren: A. Atterberg (Kalmar, Schweden), A. v. Baeyer (München), E. Bamberger (München), G. Baumert (Halle), G. Behla (Hof), G. Bender (München), A. Bernthsen (Heidelberg), R. Biedermann (Berlin), J. Biel (St. Petersburg), C. Böttinger (Worms), Ciamician (Padua), L. Claisen (München), P. Cleve (Upsala), A. Comey (Cambridge, Nord-Amerika), Ch. Curtmann (St. Louis, Nord-Amerika), P. Degener (Berlin), Ed. Divers (Tokyo, Japan), O. Döbner (Halle), W. A. van Dorp (Amsterdam), E. Drechsel (Leipzig), E. Ehrlich (Wien), A. Emmerling (Kiel), L. Errera (Brüssel), Em. Fischer (Würzburg), O. Fischer (Erlangen), W. Fossek (Wien), C. Gräbe (Genf), V. Hemilian (Charkow), L. Henry (Löwen, Belgien), J. Herzig (Wien), R. Hirsch (Ehrenfeld), A. W. Hofmann (Berlin), G. Hüfner (Tübingen), L. Jackson (Cambridge), P. Jacobson (Berlin), E. Jahns (Göttingen), F. R. Japp (London) S. M. Jörgensen (Kopenhagen), F. A. Kalckhoff (Berlin), H. Kiliani (München), S. Kleemann (Charlottenburg), C. Laar (Bonn), A. Ladenburg (Kiel), Ad. Lieben (Wien), der mir nicht nur auf 13 Seiten Berichtigungen und Ergänzungen einsandte, sondern dem ich auch noch besonders verpflichtet bin für die Anlage des Kapitels: „Ueber das allgemeine Verhalten der organischen Verbindungen", C. Liebermann (Berlin), O. Löw (München), W. Lossen (Königsberg), K. Mainzer (Zürich), B. Mendelsohn (Posen), V. Merz (Zürich), Lothar Meyer (Tübingen), der 8 Seiten Berichtigungen einsandte, R. Meyer (München), A. Michael (College Hill, Nord-Amerika), H. Forster Morley (London), Hugo Müller

(London), S. A. NORTON (Columbus, N.-Amerika), R. PALM (St. Petersburg), H. v. PECHMANN (München), A. PINNER (Berlin), P. RADENHAUSEN (Davenport, N.-Amerika), B. RATHKE (Marburg), F. REVERDIN (Genf), O. A. RHOUSOPOULOS (Berlin), M. RICHTER (Berlin), der, veranlasst durch die Herausgabe seiner „Tabellen der Kohlenstoffverbingen", mein Werk einer sehr gründlichen Revision unterzog und mir 454 Berichtigungen von Druckfehlern u. s. w. zustellte, L. RÜGHEIMEIR (Kiel), TH. SALZER (Worms), A. SAYTZEW (Kasan), C. SCHEIBLER (Berlin), R. SCHIFF (Florenz), M. SCHÖPFF (Berlin), E. SEELIG (München), S. E. SIMON (Freiburg, Breisgau), ZD. SKRAUP (Wien), WATSON SMITH (Manchester), CL. SPEYERS (New-York), P. SPICA (Padua), STAMMER (Düsseldorf), J. STODDARD (Northampton, N.-Amerika), J. STRASBURGER (Berlin), J. TRAPP (St. Petersburg), J. VOLHARD (Halle), O. WALLACH (Bonn), TH. WEYL (Berlin).

Die stattliche Anzahl von Namen ist ein erfreulicher Beweis der allgemeinen Theilnahme für mein Werk. Allein was jene Herren leisteten bezog sich zum gröfsten Theil auf die erste Auflage. Die neue Auflage hat andere Gebrechen, und ich kann nur wieder und immer wieder die Bitte wiederholen, auch dieser Auflage dieselbe Theilnahme zu widmen und mich durch Rath und That zu unterstützen. Namentlich ist es eine Art von Ungenauigkeiten, Inkonsequenten und Irrthümern, die nicht zu vermeiden ist. Die Beschreibung eines Körpers gründet sich auf das seiner Zeit vorhandene Beobachtungsmaterial, und dementsprechend sind an verschiedenen Stellen des Werkes die Beziehungen des Körpers zu anderen angeführt. Bringen nun neue Untersuchungen weiteres Material, wodurch jene Beziehungen in anderem Lichte erscheinen, die rationelle Formel des Körpers umgeändert wird und derselbe daher auch einen anderen Namen erhält, so werden bei der Beschreibung des Körpers selbst alle diese neuen Aufschlüsse in gehöriger Weise berücksichtigt. Es ist aber unmöglich, sich zu besinnen, an welchen Stellen von jenem Körper überall die Rede war, und es bleiben daher veraltete oder unrichtige Bezeichnungen und irrige Angaben stehen.

Ich ersuche meine Leser dringend, in ihrem eigenen Interesse, die in jedem Bande aufgeführten Druckfehler zu berücksichtigen, und die kleine Mühe nicht zu scheuen, diese Berichtigungen auszuführen. Dadurch werden nicht nur sehr störende Druck-, resp. Schreibfehler entfernt, sondern dem Texte auch wesentliche Verbesserungen und Ergänzungen zugeführt.

Es bleibt mir noch übrig, denjenigen Fachgenossen zu danken, die mich direkt bei meiner Arbeit unterstützten. Herr Prof. R. ARENDT in Leipzig hat auch diesmal die grofse Güte gehabt, den Druck theilweise zu überwachen und zu kontrolliren. Das mühsame Geschäft des Korrigirens haben die Herren E. WIEGAND und TH. GROSSET mit mir getheilt. Herrn L. JAWEIN verdanke ich die Anfertigung der Register. Der Verlagshandlung gebührt endlich das Verdienst, mein Werk in würdiger Weise ausgestattet und in jeder Weise gefördert zu haben. Derselben kommt nicht nur mein Dank, sondern auch der meiner Leser zu.

Wiederholt habe ich den Ausspruch zu hören bekommen: „Die neue Auflage erscheine langsamer als die erste." Das ist durchaus falsch. Die zweite Auflage ist genau in demselben Tempo erschienen, wie die erste. Allein diese bestand nur aus 140 Bogen, während bei der neuen Auflage gegen 275 Bogen zu drucken waren. Dazu bedurfte es natürlicherweise nahezu der doppelten Zeit.

St. Petersburg, den 6. December 1889.

F. Beilstein.

INHALT.

Specieller Theil.

Aromatische Reihe.

III. Aldehyde mit drei Atomen Sauerstoff.

IV. Aldehyde mit vier Atomen Stickstoff.

V. Aldehyd mit sechs Atomen Sauerstoff.

VI. Ketone und Oxyketone.

VII. Diketone und Oxydiketone.

VIII. Triketone.

IX. Tetraketone.

X. Chinone.

XI. Campherarten.

XII. Kohlenwasserstoffe $(C_{10}H_{16})_x$.

XIII. Glykoside.

XV. Farbstoffe.

XVI. Gerbstoffe.

Furanreihe.

XVII. Einkernige Furankörper.

XVIII. Zweikernige Furankörper.

XIX. Dreikernige Furankörper.

XX. Vierkernige Furankörper.

XXI. Einkernige Thiophenkörper.

XXII. Zweikernige Thiophenkörper.

XXIII. Fünfgliedriger Thiophenkörper.

XXIV. Selenverbindung.

XXV. Alkaloïde.

XXVI. Basen mit einem Atom Stickstoff.

XXVII. Basen mit 2 Atomen Stickstoff.

XXVIII. Basen mit 3 Atomen Stickstoff.

XXXIX. Aromatische Phosphorverbindungen.

XL. Arsine.

XLI. Aromatische Antimonverbindungen.

XLII. Aromatische Wismuthverbindungen.

XLIII. Aromatische Bor- und Siliciumverbindungen.

XLIV. Metallorganische Verbindungen.

Abkürzungen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie (und Pharmacie) Band 1—4 (1832), 49—52 (1844), 97 bis 100 (1856), 149—152 (1869), 200—205 (1880).

Spl. = Supplementband 1 (1861/62), 2 (1862/63), 3 (1864/65), 4 (1864/65), 5 (1867), 6 (1868), 7 (1870), 8 (1872). Jährlich 4—5 Bände.

A. ch. = Annales de chimie et de physique. 1 série (96 Bände) 1789—1815. — 2 série (75 Bände) 1816—1840. — 3 série (69 Bände) 1841—1863. — 4 série (30 Bände) 1864—1873. — 5 série (30 Bände) 1874—1883. — 6 série. Seit 1884. Jährlich 3 Bände.

Am. = American chemical Journal. Vol. 1 (1879/80). Jährlich 1 Band.

Am. Soc. = Journal of the American chemical society.

B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1868). Jährlich 1 Band.

Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris. Band 1—5 (1858/59—1863) unter dem Titel: Répertoire de chimie pure et appliquée. Seit 1864 unter dem Titel: Bulletin de la société chimique. Band 1—2 (1864). Jährlich 2 Bände.

Chem. N. = Chemical News. Band 1—2 (1860). Jährlich 2 Bände.

C. r. = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. Band 1 (1835), 2—3 (1836). Jährlich 2 Bände.

D. = DINGLER's polytechnisches Journal. Band 1 (1820), 79 (1841), 159 (1861). Jährlich 4 Bände.

Fr. = FRESENIUS Zeitschrift für analytische Chemie. Band 1 (1862). Jährlich 1 Band.

G. = Gazzetta chimica italiana. Band 1 (1871). Jährlich 1 Band.

H. = HOPPE-SEYLER's Zeitschrift für physiologische Chemie. Band 1 (1877/78). Jährlich 1 Band.

J. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Gießen, RICKER). Band 1 (1847/48), 2 (1849). Erscheint seit dem Jahrgange 1886 bei VIEWEG in Braunschweig.

J. pr. = Journal für praktische Chemie. Band 1—3 (1834), 49—51 (1850), 106—108 (1869). Jährlich 3 Bände. Neue Folge Band 1—2 (1870). Jährlich 2 Bände.

J. Th. = Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie. Band 1 (1871).

M. = Monatshefte für Chemie. Band 1 (1880). Jährlich 1 Band.

P. = POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie. 160 Bände (1824—1877). Band 1—3. (1824). Neue Folge (*P.* [2] herausgegeben von G. WIEDEMANN). Band 1—2 (1877); 3—5 (1878). Jährlich 3 Bände.

Dazu: *Beibl.* = Beiblätter. Band 1 (1877). Jährlich 1 Band.

Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie. Band 1 (1887). Jährlich 1 Band.

R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. T. 1 (1882).

Soc. = Journal of the chemical society. Band 1—28 (1848—1875). Jährlich 1 Band. Seit 1876 (Band 29—30) jährlich 2 Bände.

Z. = Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER. Band 1—7 (1865—1871).

Gm. = L. GMELIN's Handbuch der organischen Chemie. 4. Auflage. Band 1—4 (1848—1870) und Supplementband 1—2 (1867—1868).

Grh. = GERHARDT, Traité de chimie organique. 4 Bände (1853—1856).

Ж. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1869). Jährlich 1 Band.

kor. = korrigirt. — *i. D.* = im Dampfe. — *a* = unsymmetrisch. — *s* = symmetrisch. — *v* = benachbart. — *m* = meta. — *o* = ortho. — *p* = para.

I. Aldehyde mit einem Atom Sauerstoff.

A. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ entsprechen ganz den Aldehyden $C_nH_{2n}O$ der Fettreihe und entstehen, diesen analog, durch Oxydation der entsprechenden, primären Alkohole und durch Reduktion der zugehörigen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$. Aus den Homologen des Benzols erhält man die Aldehyde: 1. durch Behandeln der Additionsprodukte derselben mit CrO_2Cl_2 mit Wasser (ETARD); — 2. durch Kochen der ω-Monochlorderivate (mit Chlor in der Seitenkette) mit Bleinitratlösung: $2C_6H_5.CH_2Cl + Pb(NO_3)_2 = 2C_6H_5.CH_2(NO_3) + PbCl_2$ und $C_6H_5.CH_2(NO_3) = C_6H_5.CHO + HNO_2$; — 3. durch Erhitzen der ω-Dichlorderivate $C_6H_5.C_nH_{2n-1}Cl_2$ mit Wasser, unter Druck: $C_6H_5.CHCl_2 + H_2O = C_6H_5.CHO + 2HCl$.

Um Aldehyde aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} darzustellen, löst man 1 Thl. (1 Mol.) derselben in 7 Thln. CS_2 und trägt, unter Abkühlen, je 10—15 g der Lösung von 1 Thl. (2 Mol.) $CrO_2.Cl_2$ in 7 Thln. CS_2 ein, indem man vor jedem Zusatz wartet, bis die rothe Flüssigkeit sich durch Bildung eines chokoladebraunen Niederschlages entfärbt und abgekühlt hat. Man lässt den Niederschlag sich völlig absetzen, saugt ihn dann auf Glaswolle ab und wäscht ihn mit CS_2 aus. Er wird hierauf in einen Kolben gebracht, den man 45 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, indem gleichzeitig der Kolben luftleer gepumpt wird. Den trocknen Niederschlag bringt man allmählich in kaltes Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Oder man zerstört die Chromsäure durch SO_2 und destillirt den Aldehyd ab. Derselbe wird in Aether gelöst und mit Natriumdisulfitlösung geschüttelt. Durch Zusatz von Alkohol und Aether fällt man alle Sulfitverbindung aus, wäscht sie mit Aether und destillirt sie mit Sodalösung (BORNEMANN, *B.* 17, 1465).

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ sind flüssig, flüchtig, wenig löslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar. Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel, gegen HCN, PCl_5 verhalten sie sich wie die Aldehyde der Fettreihe. In Gegenwart von Wasser werden sie von Natriumamalgam in primäre Alkohle umgewandelt. Bei Abwesenheit von Wasser erhält man aber Natriumverbindungen sekundärer Glykole. $2C_6H_5.CHO + Na_2 = C_6H_5.CH(ONa).CH(ONa).C_6H_5$. Mit Alkalidisulfiten bilden sie schwer lösliche, krystallisirte Verbindungen. Sie reduciren die Lösungen der edlen Metalle. Mit NH_3 verbinden sie sich direkt, aber in einem anderen Verhältnisse wie die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$. Die aromatischen Aldehyde reagiren nämlich mit NH_3 nach der Gleichung: $3C_nH_{2n-8}O + 2NH_3 = N_2(C_nH_{2n-8})_3 + 3H_2O$. Die gebildeten Verbindungen (Hydramide) sind indifferent, werden von Säuren wieder in Aldehyde und NH_3 gespalten, wandeln sich aber beim Erhitzen für sich oder mit Alkalien in isomere Basen um. Auch mit primären und sekundären Alkoholbasen verbinden sich die Aldehyde, und zwar wirkt z. B. Bittermandelöl auch hier in derselben Weise, wie auf NH_3, ein, d. h. es wird aller freier Wasserstoff der Alkoholbase durch das zweiwerthige Benzyliden $C_6H_5.CH$ ersetzt.



$$C_6H_5.CHO + 2NH(C_2H_5,C_6H_5) = C_6H_5.CH(N.C_2H_5,C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Beim Behandeln der Lösungen der Hydramide und ihrer Alkylderivate in absolutem Alkohol mit Natriumamalgam erfolgt Spaltung in primäre und sekundäre (es-)Basen $(C_6H_5.CH)_3N_2 + H_6 = C_6H_5.CH_2.NH_2 + (C_6H_5.CH_2)_2.NH$. — $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CH_3 + H_2 = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$.

Mit Säureamiden erfolgt die Vereinigung nach einem anderen Verhältniss:



$$C_6H_5.CHO + 2NH_2.C_2H_3O = C_6H_5.CH(NH.C_2H_3O)_2 + H_2O.$$

Abweichend für die aromatischen Aldehyde ist ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali, durch welches sie leicht in die zugehörige Säure und den Alkohol zerlegt

werden. $2C_7H_6O + KHO = C_7H_5O_2.K + C_7H_8O$. Endlich ist noch hervorzuheben, dass auch die Aldehyde die für aromatische Körper überhaupt charakteristische Fähigkeit besitzen, Substitutionsprodukte zu bilden. So löst sich z. B. Benzaldehyd in Salpeterschwefelsäure unter Bildung von Nitrobenzaldehyd. Mit Chlor entsteht aber kein Chlorbenzaldehyd, sondern Benzoylchlorid.

1. **Benzaldehyd** (Bittermandelöl) $C_7H_6O = C_6H_5.COH$. *Bildung.* Amygdalin zerfällt bei der Gährung, durch Emulsin, in Bittermandelöl, Blausäure und Glykose (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 22, 1). $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_7H_6O + CNH + 2C_6H_{12}O_6$. In den bittern Mandeln ist Amygdalin und Emulsin enthalten, daher tritt sofort Bittermandelölbildung ein, sobald bittere Mandeln mit kaltem Wasser angerührt werden. Alle amygdalinhaltigen Pflanzentheile (Kirschlorbeerblätter, Pfirsichkerne u. s. w.) können daher zur Darstellung von Bittermandelöl verwerthet werden. Trägt man bittere Mandeln sofort in siedendes Wasser ein, so wird das Ferment unwirksam, und eine Gährung des Amygdalins kann dann nicht erfolgen. Benzaldehyd entsteht bei der Oxydation von Benzylalkohol (CANNIZZARO, *A.* 88, 180), Zimmtsäure (DUMAS, PELIGOT, *A.* 14, 50), Zimmtalkohol (TOEL, *A.* 75, 5), Di- und Tribenzylamin (LIMPRICHT, *A.* 144, 308, 316), Albuminaten (GUCKELBERGER, *A.* 64, 60, 72, 86). Beim Kochen von Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ mit stark verdünnter Salpetersäure oder besser mit wässeriger Bleinitratlösung (LAUTH, GRIMAUX, *Bl.* 7, 106). Bei der Reduktion von Benzoësäure (in schwach saurer Lösung) durch Natriumamalgam (KOLBE, *A.* 118, 122); beim Glühen von Benzoësäure oder Phtalsäure mit Zinkstaub (BAEYER, *A.* 140, 296); beim Glühen von Calciumbenzoat mit Calciumformiat (PIRIA, *A.* 100, 105). Aus Benzoylchlorid und Kupferwasserstoff (CHIOZZA, *A.* 85, 232). Aus Benzoylcyanid mit Zink und Salzsäure (KOLBE, *A.* 98, 344). — Aus Toluol durch Behandeln mit $CrO_2.Cl_2$ und dann mit Wasser (ETARD) (s. Toluol). Aus Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$: a. beim Behandeln mit Silber- oder Quecksilberoxyd (GERHARDT, *Gr.* 4, 721); beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 253); beim Erhitzen mit Wasser auf 140—160° (LIMPRICHT, *A.* 139, 319); beim Erwärmen mit (2 Mol.) koncentrirter Schwefelsäure und Verdünnen der Masse mit Wasser (OPPENHEIM, *B.* 2, 213); beim Kochen mit 10procentiger Potaschelösung (MEUNIER, *Bl.* 38, 160); beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 130° (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 18). $C_6H_5.CHCl_2 + C_2H_2O_4 = C_6H_5.CHO + 2HCl + CO + CO_2$. Beim Kochen von Dibenzylhydroxylamin mit Essigsäure, die vorher mit Salzsäuregas gesättigt wurde (WALDER, *B.* 19, 1629). $(C_6H_5.CH_2)_2.N.OH = C_6H_5.CHO + C_6H_5.CH_2.NH_2$. — *Darstellung.* 1. Aus bitteren Mandeln u. s. w. Die bitteren Mandeln werden zunächst durch Pressen in gelinder Wärme vom fetten Oel befreit. 12 Thle. dieser entfetteten und gröblich gepulverten Mandeln werden in 100—120 Thle. kochenden Wassers eingetragen und $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde bei Siedehitze gehalten. Nach dem Erkalten setzt man 1 Thl. bittere Mandeln, angerührt mit 6—7 Thln. Wasser, hinzu, lässt 12 Stunden stehen und destillirt dann. Da Bittermandelöl in Wasser merklich löslich ist, wird das übergegangene Wasser für sich destillirt und die ersten Antheile gesondert aufgefangen. Ausbeute: 1,5—2 % Bittermandelöl, vom Gewichte der entölten Mandeln (M. PETTENKOFER, *A.* 122, 77; vgl. PELTZ, *J.* 1864, 654). Die im Handel vorkommenden (entölten) Pfirsichkerne halten ebenso viel Amygdalin, wie die bitteren Mandeln und eignen sich daher gleichfalls zur Darstellung von Bittermandelöl (RIGHINI, *A.* 10, 359; GEISELER, *A.* 36, 331). — 2. Aus Toluol (künstliches Bittermandelöl). Man kocht 5 Thle. Benzylchlorid mit 7 Thln. Bleinitrat und 50 Thln. Wasser (GRIMAUX, LAUTH). — Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ wird mit Wasser auf 150—160° erhitzt. — *Reinigung.* Das aus bitteren Mandeln bereitete Bittermandelöl hält Blausäure. Man befreit es davon durch fraktionnirte Destillation. Das völlig blausäurefreie Bittermandelöl oxydirt sich rasch an der Luft und kann daher nicht lange aufbewahrt werden. Deshalb wird das künstliche Bittermandelöl stets mit Blausäure versetzt (DUSART, *Bl.* 8, 459). Zur Entfernung der Blausäure schüttelt man das Bittermandelöl mit Eisenoxydullösung und Kalk oder Alkali (LIEBIG, WÖHLER), oder man digerirt es mit Quecksilberoxyd und Wasser. Nach BERTAGNINI (*A.* 85, 183) schüttelt man das Oel mit dem 3—4fachen Volumen einer koncentrirten Natriumdisulfitlösung, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie mit Alkohol. Es hängt ihnen aber immer noch Blausäure an, weshalb man das Doppelsalz aus Wasser umkrystallisiren muss und dann erst durch Destillation mit Sodalösung zerlegt (MÜLLER, LIMPRICHT, *A.* 111, 136).

Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 179,1° bei 751,3 mm; spec. Gew. = 1,0636 bei 0°, = 1,0499 bei 14,6° (KOPP, *A.* 94, 314); = 1,0504 bei 15/4° (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Siedep.: 65,2° bei 10,68 mm; 75,8° bei 22,54 mm; 84° bei 38 mm; 102,8° bei 120,6 mm; 180° bei 760 mm (KAHLBAUM, Siedetemper. und Druck, S. 92). Verbrennungswärme = 841,746 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 3). Löst sich in über 300 Thln. Wasser (FLÜCKIGER, *J.* 1875, 482). Nicht giftig. Geht, innerlich ein-

genommen, in den Harn als Hippursäure über (WÖHLER, FRERICHS, *A.* 65, 337). Bittermandelöldampf, über eine Schicht rothglühenden Bimssteins destillirt, zerfällt in Kohlenoxyd und Benzol (BARRESWIL, ROUDAULT, *A.* 52, 360). Bittermandelöl ozonisirt im Sonnenlicht den Sauerstoff (SCHÖNBEIN, *A.* 102, 129; *J. pr.* 75, 73). Trockenes Chlor bildet Chlorbenzylbenzoat (s. S. 21): ebenso wirkt Brom. Mit PCl_5 entsteht Benzylidenchlorid. Ebenso wirken Chlorkohlenoxyd [$C_6H_5.CHO + COCl_2 = C_6H_5.CHCl_2 + CO_2$ (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 412] und Succinylchlorid [$C_7H_6O + C_4H_4O.Cl_2 = C_7H_6Cl_2 + C_4H_4O_3$ (REMBOLD, *A.* 138, 189)]. Bittermandelöl reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (Unterschied von den Fettsäurealdehyden) (TOLLENS, *B.* 14, 1950). Durch Natriumamalgam und Wasser wird Bittermandelöl in Benzylalkohol übergeführt. Daneben entstehen zwei isomere Körper $C_{14}H_{14}O_2$: Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn. Hydrobenzoïn entsteht auch beim Behandeln von Bittermandelöl mit Zink und alkoholischer Salzsäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemenge von Bittermandelöl und Chlorameisensäureester entstehen Isohydrobenzoïncarbonat $CO_3.C_{14}H_{12}$ und ein Oel. Von alkoholischem Kali wird Bittermandelöl in Benzoësäure (L., W.) und Benzylalkohol (CANNIZZARO, *A.* 88, 129) gespalten. Natriummethylat CH_3ONa erzeugt einen Niederschlag $C_6H_5.C(OCH_3).ONa(O.CH_2.C_6H_5)$(?), der von Wasser in NaOH, Benzoësäure und Benzylalkohol zerlegt wird. Behandelt man aber den Niederschlag mit Eisessig, so resultiren Methylbenzoat, Benzylbenzoat, Benzylalkohol und Natriumacetat (CLAISEN, *B.* 20, 646). $2C_7H_6O + CH_3ONa = C_6H_5.C(OCH_3,OC_7H_7).ONa$ und $C_6H_5.C(OCH_3,OC_7H_7).ONa + C_2H_4O_2 = C_6H_5.CO_2.CH_3 + C_6H_5.CH_2.OH + C_2H_3O_2.Na = C_6H_5.CO_2.CH_2.C_6H_5 + CH_3.OH + C_2H_3O_2.Na$. Mit KCN in Berührung, wandelt sich Bittermandelöl in das polymere Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ um. Jodwasserstoff verbindet sich, bei gewöhnlicher Temperatur, direkt mit Bittermandelöl. Beim Erhitzen von 1 Thl. Bittermandelöl mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf 275—280° entsteht Toluol (BERTHELOT, *J.* 1867, 346). Verbindung aus Benzaldehyd und HCl: SCHIFF, *A.* 154, 346. Mit Schwefelwasserstoff entsteht die Verbindung C_7H_6S. Bittermandelöl verbindet sich mit wässerigem Ammoniak zu Hydrobenzamid $(C_7H_6)_3N_2$. Mit Schwefelammonium entstehen Thiobenzaldin $C_{21}H_{19}NS_2$ und der Körper C_7H_6S. Mit Ammoniak und CS_2 entsteht thiocarbaminsaures Dibenzylidenammonium $CS_2(NH_2).N(C_7H_6)_2$. Beim Schmelzen mit Rhodanammonium wird Benzylidenthiobiuret $C_7H_6(C_2H_3N_3S_2)_2$ gebildet. Beim Kochen von Benzaldehyd mit ameisensaurem Ammoniak entstehen Benzylamin, Formylbenzylamin, Dibenzylamin, Formyldibenzylamin und Tribenzylamin $N(CH_2.C_6H_5)_3$. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Glycin auf 130° wird Benzylamin gebildet. Bittermandelöl verbindet sich mit Alkoholbasen und Säureamiden unter Wasseraustritt. So entsteht beim Erwärmen von Bittermandelöl mit Anilin Benzylidenanilin. $C_6H_5.CHO + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5.CH:N.C_6H_5 + H_2O$. Erwärmt man aber ein Gemenge von Benzaldehyd, Anilin und salzsaurem Anilin, so resultirt Diamidotriphenylmethan $C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2 + H_2O$. Bittermandelöl verbindet sich mit ein- und mehratomigen Alkoholen, mit Haloïdsäuren (HJ, HCN) und mit den Anhydriden organischer Säuren. Mit Blausäure und verdünnter Salzsäure entsteht aus Bittermandelöl Mandelsäure $C_8H_8O_3$. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Nitrocarbüren $C_nH_{2n+1}(NO_2)$ und $ZnCl_2$ auf 160° entstehen Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}. $C_6H_5.CHO + CH_3.NO_2 = C_6H_5.CH:CH(NO_2) + H_2O$. — Bittermandelöl verbindet sich, in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, mit Ketonen. So entsteht aus Bittermandelöl, Aceton und Essigsäureanhydrid, bei 160—170°, das Keton $C_8H_7.CO.CH_3$. Aus Bittermandelöl, Aceton und HCl oder H_2SO_4 erhält man das Keton $(C_8H_7)_2.CO$. Noch leichter erfolgt diese Kondensation in Gegenwart von Natronlauge. Je nach der Menge des angewandten Benzaldehyds bilden sich die Ketone $C_{10}H_{10}O$ und $C_{17}H_{14}O$. $C_7H_6O + C_3H_6O = C_{10}H_{10}O + H_2O$ und $2C_7H_6O + C_3H_6O = C_{17}H_{11}O + 2H_2O$. In diesen und ähnlichen Fällen verbindet sich der Sauerstoff des Benzaldehyds mit dem Wasserstoff von CH_3 (oder CH_2), vorausgesetzt, dass diese Gruppen CH_3 (oder CH_2) direkt mit CO verbunden sind. Daher verbindet sich Bittermandelöl nur einmal mit Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ (weil hier nur ein Methyl vorhanden ist), aber zweimal mit Aceton $CH_3.CO.CH_3$. — Phosphorsäureanhydrid bewirkt die Bildung eines Harzes, welches beim Schmelzen mit Aetzkali p-Oxybenzoësäure liefert (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 139, 86). Mit SO_3 wird eine Sulfonsäure $C_7H_6SO_4$ gebildet. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid und dessen Homologen entstehen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$. Diese Säuren werden auch gebildet, wenn man Bittermandelöl mit den Anhydriden der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und dem Natriumsalz derselben Säure erhitzt. Setzt man dem Gemenge von Benzaldehyd und Acetylchlorid aber Zinkstaub hinzu, so resultirt Hydrobenzoïndibenzoat $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Ebenso entstehen aus Benzaldehyd, Benzoylchlorid und Zinkstaub Hydrobenzoïndibenzoat und Isohydrobenzoïndibenzoat. Beim Vermischen von Benzaldehyd mit einer alkoholischen Lösung von Natriumacetessigäther entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{22}O_7$, die (aus Alkohol) in flachen, prismatischen Tafeln krystallisirt.

bei 126—127° schmilzt und sich in verdünnten Alkalien löst (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 450). Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit α-Toluylsäure und Natriumacetat auf 250° wird Stilben $C_{14}H_{12}$ gebildet. Mit Hippursäure und Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid der Benzoylimidozimmtsäure $C_6H_5.C_2H_2(N.C_7H_5O).CO_2H$. Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und $ZnCl_2$ auf 180° entstehen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22}. Eine solche Kondensation gelingt nicht mit Benzaldehyd, Benzol und Vitriolöl. Wendet man aber Nitrobenzaldehyd an, so können auch durch Vitriolöl Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} gebildet werden. $C_6H_4(NO_2).CHO + 2C_6H_6 = C_6H_4(NO_2).CH(C_6H_5)_2 + H_2O$. Aus Bittermandelöl, β-Naphtol und wenig H_2SO_4 entsteht zunächst das Kondensationsprodukt $C_{68}H_{46}O_3$, das beim Erwärmen mit mehr Vitriolöl in Melinoïntrisulfonsäure $C_{34}H_{17}O_3(SO_3H)_3$ übergeht. Bittermandelöl und Resorcin, Pyrogallol, s. Benzaldehyd und Phenole. Benzaldehyd und Indoxyl s. Indoxyl siehe Bd. II, S. 1041.

Additionsprodukte des Bittermandelöls.

$C_7H_6O.BFl_3$. *Bildung.* Fluorbor verbindet sich mit Benzaldehyd, bei der Siedetemperatur von Letzterem (LANDOLPH, *J.* 1878, 621). — Hexagonale Nadeln. Zerfällt, bei 24stündigem Erhitzen auf 250°, in CO, CO_2, Acetylen, BFl_3 und eine schwarze Masse, aus der Wasser Benzoësäure und Borsäure auszieht.

Verbindung $(C_7H_6O)_4.PH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von PH_3 und Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Benzaldehyd (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 332). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 153°. Fast unlöslich in Aether, CS_2 und Ligroïn. Leicht löslich in heißem Alkohol und $CHCl_3$.

$C_7H_6O + 1^1/_2 CaCl_2$ (?). Gepulvertes Chlorcalcium löst sich unter Wärmeentwickelung in Bittermandelöl. Die Verbindung krystallisirt und ist leicht zersetzbar (EKMANN, *A.* 112, 175).

Bittermandelöl und Zinnchlorid bilden eine krystallisirte Verbindung (LEWY, *J. pr.* 37, 480).

Bittermandelöl und Alkalidisulfite. $C_7H_6O + (NH_4.H)SO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Hydrobenzamid in absolutem Alkohol mit einer eben solchen Lösung von SO_2 (OTTO, *A.* 112, 305). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether. — Bei der direkten Einwirkung von Ammoniumdisulfit auf Bittermandelöl vermochte BERTAGNINI (*A.* 85, 188) keine krystallisirte Verbindung zu erhalten. — $C_7H_6O.NaHSO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Verdünnte Säuren sind in der Kälte ohne Wirkung, Alkalien oder Alkalicarbonate bewirken aber Spaltung in die Bestandtheile (BERTAGNINI). Hält $1H_2O$ (OTTO). — $C_7H_6O.KHSO_3$. Blättchen (B.). — $2C_7H_6O + Ba(HSO_3)_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Ammonium- oder Natriumsalz und $BaCl_2$ (OTTO).

Verbindung mit Anilinsulfit $2C_7H_6O + 2C_6H_7N + SO_2$. Lange Nadeln; löslich in warmem Wasser (SCHIFF, *A.* 140, 130). Sehr beständig (SCHIFF, *A.* 210, 128).

Verbindung mit p-Toluidinsulfit $2C_7H_6O + 2C_7H_9N + SO_2$ (SCHIFF).

Naphtylaminbenzoyldisulfit $C_7H_6O + C_{10}H_7.NH_2 + H_2SO_3$. *Darstellung.* Man leitet durch, in Wasser suspendirtes, Naphtylamin überschüssiges Schwefligsäureanhydrid und fügt dann Bittermandelöl hinzu (PAPASOGLI, A. 171, 137). — Blättchen, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und in reinem Wasser. Geht beim Erwärmen in Benzylidennaphtylamin $C_7H_6.NC_{10}H_7$ über.

Mit salzsaurem Anilin. $C_7H_6O + C_6H_7N.HCl$. Lange, haarfeine, gelbe Nadeln. Nur in Gegenwart von koncentrirter Salzsäure beständig. Wasser scheidet Benzaldehyd ab (ELBERS, *A.* 227, 358). — $3C_7H_6O + 2C_6H_5.NH_2 + SnCl_4$. Lange, haarfeine Nadeln. Sehr schwer löslich in heißer, koncentrirter Salzsäure (ELBERS).

Verbindung mit Glykose. $C_7H_6O + C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kalten, koncentrirten, eisessigsauren Lösung von Rohrzucker mit Benzaldehyd (SCHIFF, *A.* 244, 22). — Amorphe, sehr zerfließliche Masse. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Wird durch Wasser in seine Komponenten zerlegt.

Ammoniakderivate des Bittermandelöls. 1. **Hydrobenzamid** $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5.CH)_3N_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf reines Bittermandelöl (LAURENT, *A.* 21, 130), auf Benzylidenacetat $C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$ (WICKE, *A.* 102, 368) oder auf Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ (ENGELHARDT, *A.* 110, 78). — *Darstellung.* Man übergießt blausäurefreies Bittermandelöl mit wässerigem Ammoniak, wäscht die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser und Aether und krystallisirt sie aus Alkohol um. Erwärmen des Gemenges beschleunigt die Bildung der Verbindung (ROCHLEDER, *A.* 41, 89). — Große Krystalle werden erhalten, wenn man Bittermandelöl mit dem gleichen Volumen Aether und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak mischt und längere Zeit stehen lässt (EKMANN, *A.* 112, 175). — Rhombenoktaëder. Schmelzp.: 110° (LAURENT). Unlöslich

in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmeckt schwach süfs. Geht bei mehrstündigem Erhitzen auf 120—130° in das isomere Amarin über. Bei der trockenen Destillation entsteht Lophin. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Alkohol, in Ammoniak und Bittermandelöl. Dieselbe Zerlegung findet, schon in der Kälte, durch Mineralsäuren statt. Mit Schwefelwasserstoff entsteht C_7H_6S. Beim Kochen mit wässerigem Kali geht Hydrobenzamid in Amarin über; beim Kochen mit alkoholischem Kali wird nur wenig NH_3 und Bittermandelöl entwickelt. Beim Schmelzen mit festem Aetzkali entsteht Lophin, neben etwas Benzoësäure (RAU, *B.* 14, 444; vgl. ROCHLEDER, *A.* 41, 93). Trocknes Hydrobenzamid nimmt direkt (2 Atome) Chlor auf. Es verbindet sich mit 2 Mol. wasserfreier Blausäure zu einem Diimidodinitril $C_{21}H_{18}N_2.2HCN$. Versetzt man eine ätherische Lösung von Hydrobenzamid blos mit 1 Mol. HCN, leitet HCl ein und kocht das gefällte Produkt mit Salzsäure, so entsteht ein Salz $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$. Hydrobenzamid verbindet sich mit Aethyljodid. Beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von Hydrobenzamid in absolutem Alkohol wird das Bittermandelöldoppelsalz $C_7H_6O.(NH_4)HSO_3$ ausgefällt, während Benzylidendiäthyläther $C_7H_6(OC_2H_5)_2$ gelöst bleibt (OTTO, *A.* 112, 305). Mit Natriumamalgam (von 3%) und absolutem Alkohol entsteht zunächst eine Base $C_{21}H_{22}N_2$ (?); beim Operiren in der Hitze erfolgt Spaltung in Benzylamin und Dibenzylamin (O. FISCHER, *B.* 19, 748; *A.* 241, 329).

Hydrobenzamid und Salzsäure. Trockenes Hydrobenzamid absorbirt Salzsäuregas unter Wärmeentwickelung. Hierbei tritt Zersetzung ein, und es verflüchtigt sich langsam eine stickstofffreie, organische Substanz. Behandelt man das Produkt mit Wasser, so zerfällt es in Salmiak und Bittermandelöl. Von absolutem Alkohol wird es in Salmiak und Benzylidendiäthyläther zerlegt (EKMANN, *A.* 112, 151; vgl. LIEKE, *A.* 112, 303).

Erhitzt man das mit HCl gesättigte Hydrobenzamid auf 160—230°, so destilliren Benzonitril und Benzylchlorid über. Der Rückstand hinterlässt, beim Behandeln mit kaltem Alkohol, ein Gemenge der beiden isomeren Basen $C_{21}H_{16}N_2$. Vom Alkohol gelöst werden Amarin (?), zwei isomere Basen $C_{21}H_{20}N_2$ und eine ölige Base $C_{14}H_{12}N_2$ (EKMANN; KÜHN, *A.* 122, 308).

Basen $C_{21}H_{20}N_2 = (C_7H_6)_2.N_2.H(CH_2.C_6H_5)$ (?). *Darstellung.* Der alkoholische Auszug des erhitzten salzsauren Hydrobenzamids wird verdunstet und liefert zunächst noch einige warzige Aggregate der isomeren Lophine $C_{21}H_{16}N_2$, denen Amarin beigemengt ist. Die Mutterlauge fällt man mit Kali und entzieht dem öligen Niederschlage, durch Auskochen mit Wasser, das mitgefällte Benzamid. Die ungelösten Basen nimmt man in Alkohol auf und erhält durch Fällen mit Oxalsäure zunächst das Salz der α-Modifikation der Base $C_{21}H_{20}N_2$. Das Filtrat wird mit Kalk behandelt und der erhaltene Niederschlag aus Alkohol krystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst β-$C_{21}H_{20}N_2$ aus, gelöst bleibt die Base $C_{14}H_{12}N_2$ (KÜHN).

a. α-Base. Schmelzp.: 110°. — $(C_{21}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Mikroskopische, monokline Prismen, kaum löslich in Weingeist. — $C_{21}H_{20}N_2.C_2H_2O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 200°.

b. β-Base. Nadeln. Schmelzp.: 190° (K.), 200° (E.). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol. — $(C_{21}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Grofskörniges, gelbes Pulver.

Base $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5.C(NH).N(CH.C_6H_5)$ (?). Oelig. — $C_{14}H_{12}N_2.HCl$. Grofse, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 220°. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Hydrobenzamid und Chlor. Hydrobenzamid nimmt direkt (2 Atome) trockenes Chlorgas auf und schmilzt dabei zu einer gelben Flüssigkeit. Durch Wasser wird die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2.Cl_2$ zersetzt in Salmiak, HCl, Benzonitril und Bittermandelöl (MÜLLER, *A.* 111, 144). Erhitzt man die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$ auf 180—200°, so entweicht HCl, und es destillirt Chlorhydrobenzamid $C_{21}H_{17}ClN_2$ über. Zurück bleibt ein Rückstand (R., s. unten), der aus mehreren Körpern besteht.

Chlorhydrobenzamid $C_{21}H_{17}ClN_2$ (?) ist flüssig, siedet konstant bei 186°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Von Wasser wird es langsam verändert, unter Bildung von HCl. — Offenbar ist dieser Körper nichts als ein Gemenge von Benzonitril und Benzylchlorid. Nach M. riecht der Körper nach Benzonitril, und sein Dampf reizt die Augen heftig (Eigenschaft des Benzylchlorids). $C_{21}H_{17}ClN_2 = 2C_6H_5.CN + C_6H_5.CH_2Cl$. Von Salpeterschwefelsäure wird Chlorhydrobenzamid in Nitrobenzonitril übergeführt.

Behandelt man die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$ mit wasserfreiem Aether, so wird Salmiak abgeschieden, und in den Aether gehen Benzonitril und ein isomeres, flüssiges, bei 183° siedendes Chlorhydrobenzamid (?) über. Letzteres soll sich von dem obigen Chlorhydrobenzamid dadurch unterscheiden, dass es durch Wasser, nach kurzer Zeit, in Benzonitril und Bittermandelöl zerfällt.

Rückstand R. (s. oben). Derselbe giebt an siedendes Wasser das salzsaure Salz einer Base $C_{28}H_{23}ClN_2$ ab. Durch Aether wird dann ein Körper $C_{28}H_{21}N_3$ ausgezogen; zurück bleibt das in Alkohol lösliche Salz $C_{23}H_{23}N_3.HCl$.

Base $C_{23}H_{21}N_3$. Kleine Nadeln (aus Weingeist). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{23}H_{23}N_3.HCl + 2H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol. — $(C_{23}H_{23}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_{23}H_{23}N_3)_2.HCl + 2H_2O$.

Base $C_{28}H_{23}ClN_2$. Das salzsaure Salz $C_{28}H_{23}ClN_2.HCl + H_2O$ bildet körnige Krystalle. Ammoniak fällt daraus die freie Base, welche aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und der Formel $C_{28}H_{24}N_2$ entspricht. — $(C_{28}H_{23}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Verbindung $C_{28}H_{21}N_3$. Feine Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Sublimirt unzersetzt bei 300°.

Diäthylhydrobenzamid $C_{21}H_{18}N_2.(C_2H_5.J)_2$. *Bildung.* Erhitzt man Hydrobenzamid mit etwas mehr als (2 Mol.) Aethyljodid auf 80—100°, so scheidet sich etwas jodwasserstoffsaures Amarin aus, während zugleich das Jodür $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5.J)_2$ entsteht. Man löst das Produkt in Alkohol und fällt das Jodür durch Wasser aus (BORODIN, *A.* 110, 79). — Das freie Diäthylhydrobenzamid $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5)_2.O$ wird aus dem Jodür durch Silber-, Bleioxyd, aber auch durch Kali abgeschieden. Es ist ein weiches, zähes Harz, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt alkalisch. Aethyljodid wirkt darauf nicht ein. — $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5)_2.J_2$. Zähes Harz. Unlöslich in Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

2. **Amarin** $C_{21}H_{18}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.NH \\ C_6H_5.C:N \end{matrix}\Big\rangle CH.C_6H_5$ oder $\begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.C.NH \end{matrix}\Big\rangle CH.C_6H_5$ (E. FISCHER, *A.* 211, 217). *Bildung.* Aus Hydrobenzamid: durch Erhitzen auf 120—130° (BERTAGNINI, *A.* 88, 127) oder durch mehrstündiges Kochen mit Kalilauge (FOWNES, *A.* 54, 364). Entsteht, neben Lophin, beim Erhitzen von Bittermandelölammoniumdisulfit mit Kalkhydrat (GÖSSMANN, *A.* 93, 329). Wurde von LAURENT (*Berz. Jahr.* 25, 538) durch direktes Behandeln von Bittermandelöl mit Alkohol und Ammoniak erhalten. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzoïn und Bittermandelöl mit NH_3 (RADZISZEWSKI, *B.* 15, 1495). $C_{14}H_{12}O_2 + C_7H_6O + 2NH_3 = C_{21}H_{18}N_2 + 3H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt Hydrobenzamid 3—4 Stunden lang auf 130°, löst das Produkt in heifsem Alkohol und neutralisirt heifs mit Salzsäure. Das ausgeschiedene salzsaure Amarin presst man ab, löst es in heifsem Alkohol und fällt mit NH_3. Das freie Amarin wird wiederholt mit heifsem Wasser ausgezogen, dann in verdünnter Essigsäure gelöst, mit NH_3 ausgefällt und endlich aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 296). — Säulen (aus Weingeist). Schmelzp.: 100°. Wandelt sich bei längerem Sieden mit Wasser in eine bei 126° schmelzende Modifikation um (CLAUS, *B.* 18, 1678). Dieselbe verändert, durch Erwärmen auf 110°, ihren Schmelzpunkt nicht. Wird sie aber aus Aether umkrystallisirt, so schmilzt sie wieder bei 100°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Anfangs fast geschmacklos, dann schwach bitter schmeckend. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Giftig. (0,2 g des Acetates tödten einen Hund. Hydrobenzamid ist nicht giftig) (BACCHETTI, *J.* 1855, 561). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure erst Lophin und dann Benzoësäure. Beim Erhitzen mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,13) auf 200° entstehen Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure und zwei indifferente, krystallisirte gelbe Körper, von denen der eine $C_{28}H_{17}N_3O_8$ (?) bei 142° schmilzt und beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge: Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure und Azobenzoësäure liefert (CLAUS, *B.* 15, 2331). Bei der Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung von Amarin entstehen eine Base und ein indifferenter Körper (ZAUNSCHIRM, *A.* 245, 285). Verbindet sich direkt mit Säurechloriden. Die Salze sind meist schwer löslich; sie schmecken intensiv bitter. — $C_{21}H_{17}N_2.Ag$. Wird als Krystallpulver erhalten beim Eingiefsen einer alkoholischen Amarinlösung in eine Lösung von Silberoxyd in Ammoniak (CLAUS, ELBS, *B.* 16, 1272; CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1849). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen fast glatt in Silber und Lophin. Schmelzp.: 218°. Spurenweise löslich in $CHCl_3$ und in Ammoniak. Verbindet sich direkt mit Alkylbromiden. — $(C_{21}H_{18}N_2)_2.AgNO_3 + H_2O$. Glänzende Prismen, erhalten bei 3—4 wöchentlichem Stehen einer alkoholisch-wässerigen Lösung von Amarin und $AgNO_3$ (CLAUS, KOHLSTOCK). Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und $CHCl_3$. — $C_{21}H_{18}N_2.HCl$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $(C_{21}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (GÖSSMANN). — $C_{21}H_{18}N_2.HJ$. Entsteht beim Erhitzen von Hydrobenzamid oder Amarin mit Aethyljodid auf 80—100° (BORODIN, *A.* 110, 79). — Lange Nadeln. — $C_{21}H_{18}N_2.NHO_3$ (FOWNES). *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Amarin mit 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) auf 65—68° bis zum Schmelzen, lässt dann erkalten und giefst in Eiswasser (CLAUS, WITT, *B.* 18, 1671). Grofse, glasglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser. — $(C_{21}H_{18}N_2)_2.H_2SO_4 + 3^1/_2H_2O$ (GROTH, *A.* 152, 122). — $(C_{21}H_{18}N_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag, fast unlöslich in Wasser (FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 708).

Nitrosoamarin $C_{21}H_{17}(NO)N_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine heifse, alkoholische, mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung eines Amarinsalzes mit einer koncentrirten, heifsen, wässerigen Lösung eines Alkalinitrites, lässt einige Zeit stehen, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um (BORODIN, *B.* 8, 934). — Schiefe, rhombische Tafeln. Zersetzt sich bei 149—150° unter Bildung von Lophin. Unlöslich in Wasser. Löslich in 30 Thln. Alkohol (von 95%) bei Siedehitze und in 280 Thln. bei 20°; löslich in 140 Thln. Aether bei 20°. Ammoniak ist ohne Wirkung. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali treten NH_3 und Lophin auf. Beim Erwärmen mit Alkohol und etwas Säure (HCl, H_2SO_4, HNO_3) tritt lebhafte Reaktion ein: es entweichen Stickstoff, Aethylnitrit, und man erhält Amarin.

Nitroamarin $C_{21}H_{17}N_3O_2 = C_{21}H_{17}(NO_2)N$. *Bildung.* Man erhält das Nitrat $C_{21}H_{17}N_3O_2.HNO_3$ beim Uebergiefsen von Amarin mit gut gekühlter, rauchender Salpetersäure (WITT, *B.* 18, 1677). Das Nitrat krystallisirt aus Eisessig in Nädelchen, die sich bei 134° zersetzen, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dinitroamarin $C_{21}H_{16}N_4O_4 = C_{21}H_{16}(NO_2)_2N_2$. *Bildung.* Siehe das Nitrat (CLAUS, WITT, *B.* 18, 1672). — Pulver. Sehr unbeständig; oxydirt sich rasch an der Luft. Liefert bei der Oxydation (durch CrO_3 oder durch HNO_3) Benzoësäure und p-Nitrobenzoësäure. Zersetzt sich bei 120°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. — $C_{21}H_{16}N_4O_4.HCl$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 214°. — $(C_{21}H_{16}N_4O_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Röthlichgelber Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich gegen 220°, ohne zu schmelzen. — $C_{21}H_{16}N_4O_4.HNO_3$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Amarinnitrat mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure rasch auf 55—60°, unterhält diese Temperatur 15—20 Minuten lang und fällt dann mit Eiswasser. Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. — Kleine Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 170°.

Diamidoamarin $C_{21}H_{20}N_4 = C_{21}H_{16}N_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Dinitroamarin mit Zinn und Salzsäure (CLAUS, WITT, *B.* 18, 1675). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{21}H_{20}N_4.3HCl$. Nadeln. Löslich in Salzsäure und in siedendem Alkohol, unlöslich in Eisessig. — $(C_{21}H_{20}N_4.3HCl)_2.3PtCl_4$. Amorphe, gelbe Masse. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure.

Methylamarin $C_{22}H_{20}N_2 = C_{21}H_{17}(CH_3)N_2$. *Bildung.* Das Hydrojodid $C_{21}H_{17}(CH_3).N_2.HJ$ entsteht bei mehrtägigem Stehen von Amarin mit Methyljodid und Aether (CLAUS, ELBS, *B.* 13, 1418). Es bildet kleine Krystalle, die sich sehr schwer in heifsem Wasser, aber ziemlich leicht in heifsem Alkohol lösen. Ammoniak ist ohne Einwirkung auf das Hydrojodid, aber alkoholisches Kali scheidet leicht das freie Methylamarin ab. Dieses krystallisirt aus Aether; schmilzt bei 184° (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3079) und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $(Ag.C_{21}H_{17}N_2).CH_3J$. *Bildung.* Aus Amarinsilber, CH_3J und Aether oder Benzol, in der Kälte (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3077). — Pulver. Schmelzp.: 173°. Unlöslich in Aether, ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$.

Dimethylamarin $C_{23}H_{22}N_2 = C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2$. *Bildung.* Das Jodid $C_{21}H_{17}(CH_3)_2N_2.J$ entsteht beim Erhitzen von Amarin mit Methyljodid (CLAUS, ELBS, *B.* 13, 1420). Entsteht auch aus Methylamarin und CH_3J (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3079). — Das Jodid krystallisirt (aus Alkohol) in Pyramiden. Schmelzp.: 246°. Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether. Bleibt beim Kochen mit Ammoniak unverändert. Liefert mit alkoholischem Kali leicht das freie Dimethylamarin, das aus Alkohol in grofsen, monoklinen Prismen krystallisirt und bei 146° schmilzt. Seine Salze sind meist wenig löslich in Wasser. Es verbindet sich mit HJ zu einem isomeren Hydrojodid $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2.HJ$, das zwar dieselbe Löslichkeit zeigt, wie das obige Jodid, aber durch NH_3, schon in der Kälte, zerlegt wird unter Abscheidung freien Dimethylamarins. Beim Kochen von Dimethylamarin mit Benzylchlorid entstehen Hydrodimethylamarinmethylchlorid und Hydromethylbenzylamarin. — $[C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2.HCl]_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

Aethylamarin. Die Verbindung $(Ag.C_{21}H_{17}N_2).C_2H_5J$ entsteht aus Amarinsilber, C_2H_5J und Benzol bei 50—60° (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3079). Sie bildet ein Pulver, das bei 115° schmilzt. Beim Verdunsten der Benzollösung von dieser Verbindung hinterbleibt Aethylamarin $C_{21}H_{17}N_2.C_2H_5$, das aus Aether in silberglänzenden Blättchen krystallisirt. Schmelzp.: 163° (CL., SCH.). Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit Aethyljodid die Verbindung $C_{21}H_{17}N_2(C_2H_5)_2J$, die, aus Alkohol, in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 267° schmilzt.

Diäthylamarin $C_{25}H_{26}N_2 = C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Amarin mit etwas mehr als 1 Mol. Aethyljodid auf 80—100° (BORODIN, *A.* 110, 82). Das Produkt wird in heifsem 60procentigem Alkohol gelöst. Die Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten zunächst Krystalle von jodwasserstoffsaurem Amarin, dann von Diäthylamarinsalz. — Schiefrhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 110—115°. Fast unlöslich

in Wasser, leicht löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Aethyljodid verbindet sich mit Diäthylamarin bei 80—100° und liefert ein harziges Jodid, aus dem eine krystallisirbare Base abgeschieden werden kann. Dieselbe schmilzt bei etwa 90° und verbindet sich abermals mit Aethyljodid. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HCl$. Dicke, schiefrhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Alkohol, reichlich löslich in Wasser. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HJ$. Große Krystalle. Schmelzp.: 200—210°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Propylamarin. Die Verbindung $(Ag.C_{21}H_{17}N_2).C_3H_7Br$ entsteht, aus Amarinsilber, Propylbromid und Alkohol bei 100° (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3079). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in heißem Alkohol und $CHCl_3$.

Benzylamarin $C_{28}H_{24}N_2 = C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2$. *Bildung.* Das Hydrochlorid $C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2.HCl$ entsteht beim Stehen von Amarin mit Benzylchlorid und Aether, in der Kälte (CLAUS, ELBS, *B.* 13, 1418). — Pulver. Das freie Benzylamarin erhält man durch Erhitzen von Amarinsilber mit Benzylchlorid auf 100° (CLAUS, ELBS, *B.* 16, 1273). Man stellt ein Salz des Benzylamarins dar, schüttelt die Lösung desselben in Wasser mit Aether aus und fällt dann mit Alkali (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1851). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Das Chromat liefert, beim Kochen mit Eisessig, Benzoësäure. — $(Ag.C_{21}H_{17}N_2).C_7H_7Cl$. *Bildung.* Aus Amarinsilber, Benzylchlorid und Benzol bei 100° (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3079). — Schmelzp.: 250°. — $C_{28}H_{24}N_2.HCl$. Krusten. Sehr wenig löslich in Wasser und $CHCl_3$, leicht in Alkohol (CL., K.). — $(C_{28}H_{24}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$. Goldgelb, krystallinisch. Wird bei 120° wasserfrei. — $(C_{28}H_{24}N_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Krystallpulver. Schmelzp.: 90°. — Oxalat $(C_{28}H_{24}N_2)_2.C_2H_2O_4$. Schmelzp.: 240°. Kaum löslich in Wasser und Aether, schwer in Alkohol.

Benzylamarinmethyljodid $C_{28}H_{24}N_2.CH_3J$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 130° (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1855).

Benzylamarinäthyljodid $C_{28}H_{24}N_2.C_2H_5J$. *Bildung.* Durch Kochen von Benzylamarin mit C_2H_5J und Alkohol (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1854). — Glänzende, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und $CHCl_3$. — $C_{28}H_{24}N_2.C_2H_5Cl$. Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Unlöslich in Wasser und Aether. — $(C_{28}H_{24}N_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser. Schmilzt bei 152° zu einem braunen Oele.

Aethylbenzylamarin $C_{30}H_{28}N_2 = C_{21}H_{16}(C_7H_7,C_2H_5)N_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzylamarinäthyljodid mit alkoholischem Kali (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1855). — Dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $(C_{30}H_{28}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelb. Schmelzp.: 135°. In Alkohol löslicher als das isomere Salz $(C_{28}H_{24}N_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$.

Dibenzylamarin $C_{35}H_{30}N_2 = C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2$. *Bildung.* Das Hydrochlorid $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl$ entsteht beim Kochen von Amarin mit Benzylchlorid und Alkohol (CLAUS, ELBS, *B.* 13, 1420). Entsteht auch beim Kochen von Benzylamarin mit Benzylchlorid und Alkohol (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1853). — Das freie Dibenzylamarin krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmelzp.: 139—140°. Bleibt beim Kochen mit Benzylchlorid unverändert. Liefert, beim Kochen mit Aethyljodid, die Dibenzylamarinsalze $C_{35}H_{30}N_2.HJ$ und $C_{35}H_{30}N_2.HJ.J_2$ (CLAUS, *B.* 15, 2329). Wird von CrO_3 und Essigsäure nicht oxydirt, beim Erhitzen mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,13) auf 200° entstehen Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure und zwei gelbe, krystallisirte, indifferente Verbindungen, welche auch bei der Oxydation von Amarin (mit HNO_3) erhalten werden (CLAUS). — $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl$. Das Produkt der Einwirkung von Benzylchlorid auf Amarin krystallisirt (aus Alkohol) undeutlich. Schmelzp.: 45° (CL., K., *B.* 18, 1853). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol. Wird von NH_3 nicht angegriffen. Aus der alkoholischen Lösung fällt $PtCl_4$ das hellgelbe Salz $[C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl]_2.PtCl_4 + 2H_2O$, das bei 150—160°, unter Bräunung, schmilzt. — Das freie Dibenzylamarin giebt mit HCl ein Salz $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl$, das in Nadeln krystallisirt, bei 197—199° schmilzt, durch NH_3 zersetzt wird und in Wasser viel löslicher ist als das erstere Hydrochlorid. — $C_{35}H_{30}N_2.HJ$. Tafeln (aus Alkohol oder $CHCl_3$). Schmelzp.: 195° (CLAUS, *B.* 15, 2330). Kaum löslich in Wasser. — $C_{35}H_{30}N_2.HJ.J_2$. Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Alkohol.

Acetylchloridamarin $C_{21}H_{18}N_2.C_2H_3OCl$. *Darstellung.* Man gießt (1 Mol.) Acetylchlorid in eine Lösung von Amarin in absolutem Aether (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 297). — Amorpher Niederschlag, sehr wenig löslich in Aether. Sehr unbeständig. Löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol, wandelt sich aber dabei sehr bald in Diacetylamarin um.

Diacetylamarin $C_{25}H_{22}N_2O_2 = C_{21}H_{16}N_2(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Scheidet sich bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Acetylchloridamarin in absolutem Alkohol ab

(BAHRMANN). — Flockiger Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 268°. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. 1 Thl. löst sich in 14000 Thln. kochenden Alkohols. Wird von mäfsig koncentrirter Mineralsäuren und Alkalien nicht angegriffen.

Dicarboxäthylamarin $C_{27}H_{26}N_2O_4 = C_{21}H_{16}N_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Fällt neben salzsaurem Amarin aus beim Eintragen von (2 Mol.) Chlorameisenester in eine Lösung von (3 Mol.) Amarin in absolutem Aether (BAHRMANN). Man trennt beide Körper durch Alkohol. — Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol und daraus, beim Erkalten, sich fast völlig wieder ausscheidend. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, eine Base $C_{27}H_{27}N_3O_3$.

Base $C_{27}H_{27}N_3O_3 = C_{21}H_{16}N_2<^{CO_2.C_2H_5}_{CO.NH(C_2H_5)}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Dicarboxäthylamarin mit einer Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol auf 100° (BAHRMANN). Man erhitzt das Rohprodukt, zur Entfernung des Ammoniaks, lässt erkalten und verdunstet die filtrirte Lösung. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. $C_{27}H_{26}N_2O_4 + NH_3 = C_{27}H_{27}N_3O_3 + H_2O$. — Sehr kleine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Aeufserst leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, aber nicht mit verdünnter. Reagirt alkalisch. — $C_{27}H_{27}N_3O_3.HCl$. Stark glänzende Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser und in heifsem Alkohol. — $(C_{27}H_{27}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbige Krystalle.

Benzoylchloridamarin $C_{21}H_{18}N_2.C_7H_5OCl$. *Bildung.* Wird als undeutlich krystallinischer Niederschlag erhalten beim Eintröpfeln von Benzoylchlorid in eine Lösung von Amarin in absolutem Aether (BAHRMANN).

Verbindung $C_{30}H_{26}N_2O_2 = C_{21}H_{16}N_2(C_7H_5O.OC_2H_5)$ (?). *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Benzoylchlorid in eine Lösung von Amarin in absolutem Alkohol (BAHRMANN). — Kleine Nadeln. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in verdünnten Säuren und Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl und daraus durch Wasser fällbar. Identisch mit Dibenzoylamarin (s. u.) (?).

Benzoylamarin $C_{28}H_{22}N_2O = C_{21}H_{17}N_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Beim Kochen von Amarinsilber mit Benzoylchlorid und Benzol (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3081). — Wasserhelle Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{28}H_{22}N_2O.HCl$. Schmelzp.: 302°. Fast unlöslich in Aether. — $(C_{28}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 192°. Unlöslich in Aether; wird durch kalten Alkohol leicht zersetzt. — $(C_{28}H_{22}N_2O)_2.H_2Cr_2O_7$. Rothgelber, körniger Niederschlag. Löst sich leicht in kaltem Alkohol, dabei aber Lophin abscheidend. — Acetat $C_{28}H_{22}N_2O.C_2H_4O_2$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 320°. Unlöslich in Wasser und Aether.

Jodmethylat $C_{21}H_{17}N_2(C_7H_5O).CH_3J$. Krystalle. Schmelzp.: 318° (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3084). Unzersetzt löslich in heifsem Alkohol.

Jodäthylat $C_{21}H_{17}N_2(C_7H_5O).C_2H_5J$. Schmelzp.: 354° (CL., SCH.).

Chlorbenzylat $C_{21}H_{17}N_2(C_7H_5O).C_7H_7Cl$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von Benzoylamarin mit Benzylchlorid und Benzol, in der Kälte (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3083). — Kleine, klare Rhomboëder. Schmelzp.: 351°. Unlöslich in Aether und Benzol, ziemlich schwer löslich in $CHCl_3$. Krystallisirt unzersetzt aus Alkohol. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Benzylbenzoylamarin.

Benzylbenzoylamarin $C_{21}H_{16}N_2(C_7H_7,C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzoylamarinbenzylchlorid mit alkoholischem Kali (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3084). — Pulver. Unlöslich in verdünnter HCl, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Benzylamarinbenzoylchlorid $C_{21}H_{17}N_2(C_7H_7).C_7H_5OCl$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von Benzylamarin mit Benzoylchlorid und Benzol, in der Kälte (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3084). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 340—350°. Unlöslich in Aether, wenig löslich in $CHCl_3$. Löst sich leicht in Alkohol, dabei in Benzoylbenzylamarin übergehend. Isomer mit dem Chlorbenzylat s. o.

Benzoylbenzylamarin $C_{21}H_{16}N_2(C_7H_5O,C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzylamarinbenzoylchlorid mit Alkohol (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3084). — Flockiger Niederschlag. Schmelzp.: 318°. Unlöslich in verdünnten Säuren, in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Isomer mit der Verbindung s. o.

Benzoylamarinbenzoylchlorid $C_{21}H_{17}N_2(C_7H_5O).C_7H_5OCl$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen, in der Kälte, von Benzoylamarin mit Benzoylchlorid und Benzol (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3082). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 312°. Sehr wenig löslich in $CHCl_3$ und Ligroïn, leicht in kaltem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Alkohol, Dibenzoylamarin. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Benzoësäure und salzsaures Amarin.

Dibenzoylamarin $C_{35}H_{26}N_2O_2 = C_{21}H_{16}N_2(C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzoylamarinbenzoylchlorid mit Alkohol (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3083). — Pulver. Schmilzt oberhalb 366°. Unlöslich in verdünnten Säuren, in heifsem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali oder mit viel Wasser, in Benzoësäure und Amarin.

Hydroamarin $C_{21}H_{20}N_2O$. **Hydrodimethylamarinmethylchlorid** $C_{24}H_{27}N_2ClO = C_{21}H_{18}N_2(CH_3)_2O.CH_3Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydromethylbenzylamarin durch 12—14stündiges Kochen von Benzylchlorid mit einer Lösung von Dimethylamarin (CLAUS, *B.* 15, 2326). $2C_{21}H_{16}N_2(CH_3)_2 + C_7H_7Cl + 2H_2O = C_{21}H_{18}N_2(CH_3)_2O.CH_3Cl + C_{21}H_{18}N_2O(CH_3)(C_7H_7)$. Man verdunstet zur Trockne und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, wodurch das Salz $C_{24}H_{27}N_2ClO$ in Lösung geht, während Hydromethylbenzylamarin zurück bleibt. — Das Chlorid $C_{21}H_{18}N_2(CH_3)_2O.CH_3Cl$ krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, fast in jedem Verhältniss löslich in Wasser und $CHCl_3$. Wird von NH_3 nicht verändert, durch Kali wird aber Hydrotrimethylamarin abgeschieden. — $(C_{24}H_{27}N_2OCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Hochgelber Niederschlag. Leicht löslich in angesäuertem Wasser und Alkohol. Schmilzt bei 244°, ohne sich aufzublähen.

Hydrotrimethylamarin $C_{24}H_{26}N_2O = C_{21}H_{17}N_2(CH_3)_3O$. *Darstellung.* Durch Versetzen von Hydrodimethylamarinmethylchlorid mit kalter Kalilauge (CLAUS). — Grofse, wasserhelle, diamantglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Essigsäure, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $C_{24}H_{26}N_2O.HCl$. Grofse, wasserhelle Krystalle. Schmelzp.: 204°. Fast unlöslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer löslich in Wasser. Scheidet mit NH_3 freies Hydrotrimethylamarin ab. $(C_{24}H_{26}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Schmilzt unter Aufblähen bei 195°.

Hydromethylbenzylamarin $C_{29}H_{28}N_2O = C_{21}H_{18}N_2O(CH_3)(C_7H_7)$. *Bildung.* Siehe Hydrodimethylamarinmethylchlorid (CLAUS). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 208°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$. — $C_{29}H_{28}N_2O.HCl + xH_2O$. Grofse, durchsichtige Krystalle. Schmilzt bei 102°, verliert bei 105° das Krystallwasser und schmilzt dann wieder (wasserfrei) bei 205°. Ammoniak scheidet aus dem Salz die freie Base ab. — $(C_{29}H_{28}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Verliert bei 125° das Krystallwasser und schmilzt bei 168°.

3. **Lophin** $C_{21}H_{16}N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.C.NH}{C_6H_5.C.N}\rangle C.C_6H_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.C:N}{C_6H_5.C:N}\rangle CH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Hydrobenzamid (LAURENT) oder Amarin (FOWNES, *A.* 54, 368). Beim Erhitzen von Bittermandelölammoniumdisulfit mit Kalkhydrat (GÖSSMANN, *A.* 93, 329). Bei der Destillation von Di- und Tribenzylamin (BRUNNER, *A.* 151, 135). Beim Kochen einer Lösung von Amarin in Eisessig mit CrO_3 (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 708). Kyaphenin zerfällt, beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in NH_3 und Lophin (RADZISZEWSKI, *B.* 15, 1493). $C_{21}H_{15}N_3 + 4H = NH_3 + C_{21}H_{16}N_2$. Beim Sättigen einer 40—50° warmen, alkoholischen Lösung von Benzil und Bittermandelöl mit Ammoniakgas (RADZISZEWSKI). $C_{14}H_{10}O_2 + C_7H_6O + 2NH_3 = C_{21}H_{16}N_2 + 3H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt Hydrobenzamid, wobei viel NH_3, Wasserstoff und Toluol entweichen; daneben entstehen Stilben und Benzonitril. Ist die heftige Reaktion vorüber, so behandelt man den Retortenrückstand mit Aether und löst ihn dann in Essigsäure. Die Lösung wird durch Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (RADZISZEWSKI, *B.* 10, 70). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 275° (R.). Destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Unlöslich in Wasser. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 21° 0,88 Thle. und bei Siedehitze 2,72 Thle.; 100 Thle. Aether lösen bei 20—21° 0,32 Thle. (EKMANN, *A.* 112, 176). Dampfdichte = 9,8 (ber. = 10,3) (F., T.). Zerfällt, beim Erwärmen mit Eisessig und CrO_3, glatt in Benzamid und Dibenzamid (FISCHER, TROSCHKE). Liefert, beim Erhitzen mit einem Gemisch aus 1 Thl. koncentrirtester Jodwasserstoffsäure und 4 Thln. rauchender Salzsäure, unter Zusatz von etwas rothem Phosphor, auf 300°, Benzoësäure (JAPP, *B.* 15, 2417). Uebergiefst man Lophin mit alkoholischer Kalilösung, so tritt eine Lichtentwickelung ein, die bei 65° am stärksten ist, beim Sieden der Lösung aber verschwindet. Die Lichtentwickelung ist an die Gegenwart von Luft (Sauerstoff) geknüpft. Zugleich erleidet das Lophin eine sehr langsame, aber totale Zerlegung in NH_3 und Benzoësäure (RADZISZEWSKI). Behandelt man Lophin, bei Luftabschluss, mit alkoholischem Kali, so wird Benzaldehyd gebildet (R.). — Lophin ist eine schwache Base. Die Salze geben an Wasser einen Theil ihrer Säure ab. Sie sind in Wasser meist unlöslich, lösen sich jedoch in Alkohol.

Salze: ATKINSON, GÖSSMANN, *A.* 97, 283. — $C_{21}H_{16}N_2.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstel-*

lung. Man versetzt eine alkoholische Lophinlösung mit Salzsäure. — Ist nach LAURENT und BRUNNER wasserfrei. Schmelzp.: 155° (BRUNNER). — Leitet man trockenes Salzsäuregas über Lophin, so werden 2HCl absorbirt (BRUNNER). — $(C_{21}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rhombische Tafeln (LAURENT). Hält $5H_2O$ (BRUNNER). — $C_{21}H_{16}N_2.HJ$. Nadeln. Entsteht bei längerem Digeriren von Lophin mit Aethyljodid. — $C_{21}H_{16}N_2.NHO_3 + H_2O$ (LAURENT). — $C_{21}H_{16}N_2.AgNO_3$. Grofse Nadeln (aus Alkohol). Zerfällt beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in die Verbindungen $2C_{21}H_{16}N_2.AgNO_3$ und $2C_{21}H_{16}N_2.3AgNO_3$.

Superbromid $C_{21}H_{16}N_2Br_6.HBr$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Lophinhydrobromid mit Brom (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 710). — Dunkelrothe, krystallinische Masse. Aeufserst unbeständig. Verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur das meiste Brom. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, unter Zersetzung.

Diäthyllophin $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.H_2O$. Erhitzt man Lophin mit überschüssigem Jodäthyl auf 100°, so krystallisirt etwas jodwasserstoffsaures Lophin aus. Die Mutterlauge hiervon giebt, auf Zusatz von Kalilauge, Krystalle des Hydrojodids $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HJ$. Dasselbe bildet mikroskopische Tafeln, löst sich in Wasser und Alkohol und scheidet mit $AgNO_3$ kein Jodsilber ab, wohl aber beim Behandeln mit Silberoxyd. Das freie Diäthyllophin ist nicht krystallisirbar. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HCl.AuCl_3$. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HNO_3$. Fettglänzende Aggregate. Schmelzp.: 190° (KÜHN, *A.* 122, 326).

Dinitrolophin $C_{21}H_{14}N_4O_4 = C_{21}H_{14}(NO_2)_2N_2$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen einer Lösung von Lophin in höchst koncentrirter Salpetersäure (EKMANN, *A.* 112, 161). — Gelbe Flocken. Schmelzp.: 100°.

Trinitrolophin $C_{21}H_{13}N_5O_6 + 2H_2O = C_{21}H_{13}(NO_2)_3N_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Lophin mit Salpetersäure (LAURENT, *J. pr.* 35, 459). — Gelbes Krystallpulver. Löst sich in Kalilauge. Sehr wenig löslich in kochendem Weingeist.

Lophindisulfonsäure $C_{21}H_{14}N_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen von 1 Thl. Lophin mit 5 Thln. Vitriolöl auf 160—170° (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 709). — Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200° unverändert. Wird von Natriumamalgam unter Rückbildung von Lophin zersetzt. — $Na.C_{21}H_{15}N_2S_2O_6 + 2H_2O$ (bei 100°). Wird aus der Lösung des neutralen Salzes, durch Essigsäure, in feinen, schwer löslichen Nadeln abgeschieden.

Isomeres Lophin $C_{21}H_{16}N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Hydrobenzamid auf 230° (KÜHN, *A.* 122, 313). Man behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisirt das Ungelöste aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol um. Hierbei krystallisirt zunächst gewöhnliches Lophin und dann das isomere. — Nadeln. Schmelzp.: 170°. In kochendem Alkohol ungemein löslich. — $C_{21}H_{16}N_2.HCl$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 160°. — $(C_{21}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, glänzender Niederschlag, kaum löslich in Weingeist.

p-Oxylophin $C_{21}H_{16}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.C.N \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, p-Oxybenzaldehyd und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (JAPP, ROBINSON, *B.* 15, 1269). — Büschelförmig gruppirte Nadeln. Schmilzt bei 254—255° und nach dem Wiedererstarren bei 258—259°. Leicht löslich in heifser, verdünnter Natronlauge. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Lophin.

Acetat $C_{23}H_{18}N_2O_2 = C_{21}H_{15}N_2O.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 229° (J., R.).

4. **Azobenzoïlid** $C_{42}H_{33}N_5$ (?). *Bildung.* Blausäurefreies Bittermandelöl wird mit dem gleichen Volumen Ammoniak gemischt und die nach 3 Wochen abgeschiedene Masse mit Aether gewaschen (LAURENT, *A.* 38, 331). — Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

5. **Dibenzoylimid** $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CH:N.CH(OH).C_6H_5$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl und mehrstündigem Stehen fällt Benzoylazotid $C_{15}H_{12}N_2$, gemengt mit einem Harze, aus. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Alkohol behandelt, wobei nur das Harz in Lösung geht. Man verdampft den Alkohol und kocht den harzigen Rückstand einige Stunden mit starker Kalilösung. Hierdurch wird das Harz hellroth. Es wird nun wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht (um Amarin auszuziehen) und dann mit Alkohol. Ungelöst bleibt Dibenzoylimid (ROBSON, *A.* 81, 122). $2C_7H_6O + NH_3 = C_{14}H_{13}NO + H_2O$. — Krystallpulver. Fast unlöslich in Aether, löslich in kochendem Holzgeist. Krystallisirt unverändert aus heifser Salzsäure, zersetzt sich aber damit bei längerem Kochen. Beim Glühen mit Natronkalk werden stickstofffreie Krystalle erhalten, die sich nicht in Alkohol und Aether lösen.

Bittermandelöl, NH_3 und H_2S. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit gelbem Schwefelammonium auf 230° entstehen Benzamid und benzoësaures Ammoniak (WILLGERODT, *B.* 21, 535).

1. **Thiobenzaldin** $C_{21}H_{19}NS_2$. *Bildung.* Man versetzt 1 Vol. Bittermandelöl mit 1—2 Vol. Schwefelammonium und lässt einige Wochen stehen (LAURENT, *A.* 38, 323). $3C_7H_6O + 2H_2S + NH_3 = C_{21}H_{19}NS_2 + 3H_2O$. — Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 125°. Löslich in 20—30 Thln. siedendem Aether. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Alkohol unter Entwickelung von H_2S. Alkoholisches Kali entwickelt in der Siedehitze Ammoniak.

2. **Azobenzoylschwefelwasserstoff** $C_{42}H_{36}N_4S_3$ (?). *Bildung.* Bei 6monatlichem Stehen eines Gemenges von 1 Vol. rohem Bittermandelöl, 1 Vol. Schwefelammonium und 1 Vol. Ammoniak (LAURENT). Das Produkt wird durch Auskochen mit Aether gereinigt. — Mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol, etwas löslich in kochendem Aether. Wird durch Salzsäure nicht verändert.

Bittermandelöl, NH_3 und CS_2. **Dithiocarbaminsaures Dibenzylidenammonium** $C_{15}H_{14}N_2S_2 = NH_2.CS.S.N(C_7H_6)_2$ (?). *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer Mischung von Bittermandelöl, NH_3 und CS_2 (QUADRAT, *A.* 71, 13); beim Vermischen von thiocarbaminsaurem Ammoniak mit Bittermandelöl (MULDER, *A.* 168, 238). $2C_7H_6O + CS_2 + 2NH_3 = C_{15}H_{14}N_2S_2 + 2H_2O$ (M.). QUADRAT hielt diesen Körper für Benzoylrhodanid (s. Bd. II, S. 739). MULDER's Analysen passen übrigens schlecht zu der aufgestellten Formel (Stickstoff, gefunden = 14,3; berechnet = 9,7%). — Prismatische Krystalle. Löst sich nicht unzersetzt in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung giebt die Reaktionen des thiocarbaminsauren Ammoniaks (M.). Zerfällt, beim Kochen mit absolutem Alkohol, in Schwefelammonium, CO_2 und eine in Blättchen krystallisirende Verbindung $C_{56}H_{48}N_4S_5$ (?) (Q.). Schmilzt unter Zersetzung bei 100°, entwickelt bei 120° CS_2, NH_3 und Bittermandelöl und giebt bei stärkerem Erhitzen Benzoylazotid $C_{21}H_{17}N_3$ (s. S. 13) (Q.). Beim Behandeln mit Kalilauge wird Rhodankalium gebildet. $NH_2.CS_2.N(C_7H_6)_2 + 2H_2O = 2C_7H_6O + NH_4.SCN + H_2S$ (M.). Bei der Einwirkung von Eisenchlorid tritt sofort die Rhodanreaktion auf (Q.).

Bittermandelöl und Blausäure. a. **Verbindung** $C_{15}H_{13}NO_2 = 2C_7H_6O.CNH = C_6H_5.CH(OH).CO.N:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in blausäurehaltiges Bittermandelöl (LIEBIG, WINKLER, *Berz. Jahr.* 17, 288); aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und rauchender Schwefelsäure (LAURENT, *Berz. Jahr.* 18, 362). *Darstellung.* Man vermischt 1 Vol. blausäurehaltigen Bittermandelöls mit 3—4 Vol. Salzsäure (bei + 8° gesättigt), lässt 2 Stunden stehen, schüttelt dann unter Abkühlen und filtrirt, nach 24 stündigem Stehen, die Krystalle ab. Dieselben werden mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen (ZININ, *Z.* 1868, 709). — Krystalle. Schmelzp.: 195°. Kaum löslich in kochendem Wasser. Löslich in 1360 Thln. Alkohol (Z.). Leichter löslich in Eisessig. Löslich in festem Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Beim Kochen mit Kali entweicht Ammoniak. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser (oder Alkohol) auf 180°, glatt in Bittermandelöl und Mandelsäureamid (Z.). $C_{15}H_{13}NO_2 + H_2O = C_7H_6O + C_6H_5.CH(OH).CO.NH_2$.

b. **Verbindung** (Benzimid) $C_{23}H_{18}N_2O_2$. *Bildung.* Man versetzt 1 Vol. Bittermandelöl mit $^1/_4$ Vol. fast wasserfreier Blausäure und giefst das Gemenge in das gleiche Volumen koncentrirter, alkoholischer Kalilösung, die mit 6 Thln. Weingeist verdünnt ist. Man erwärmt gelinde, lässt einige Zeit stehen, kocht dann das Produkt mit Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. Entsteht auch als Nebenprodukt bei der Bereitung von Benzoïn aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und alkoholischem Kali (ZININ, *A.* 34, 188). Früher von LAURENT beobachtet (*Berz. Jahresb.* 16, 246; GERHARDT, LAURENT, *J.* 1850, 488; vgl. GREGORI, *A.* 54, 372). $3C_7H_6O + 2CNH = C_{23}H_{18}N_2O_2 + H_2O$. — Flockige Masse. Schmelzp.: 167° (LAURENT). Unlöslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in NH_4Cl und Bittermandelöl Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 160—180° gespalten in Bittermandelöl und ein Mandelsäureamid $C_{16}H_{18}N_2O_4$ (ZININ, *Ж.* 1, 213). $C_{23}H_{18}N_2O_2 + 3H_2O = C_7H_6O + C_{16}H_{18}N_2O_4$ und $C_{16}H_{18}N_2O_4 + 2H_2O = 2C_8H_8O_3 + 2NH_3$.

Bittermandelöl, Blausäure und Ammoniak. 1. **Blausaures Hydrobenzamid** $C_{23}H_{20}N_4 = C_{21}H_{18}N_2.2CNH = [C_6H_5.CH(CN)]_2N_2H_2(CH.C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Hydrobenzamid in abgekühlte, wasserfreie Blausäure (PLÖCHL, *B.* 13, 2119). — Gelbliche, krystallinische Masse. Schmelzp.: 55°. Unlöslich in reinem Wasser, etwas löslich in blausäurehaltigem; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure, zunächst in Bittermandelöl und Phenylamidoessigsäurenitril und dann in Bittermandelöl und Phenylamidoessigsäure. $C_{21}H_{18}N_2.2HCN + H_2O = C_7H_6O + 2C_6H_5.CH(NH_2)$.

CN. — $C_{23}H_{20}N_4.2HCl$. Wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die trockene, ätherische Lösung von blausaurem Hydrobenzamid erhalten. — Krystallinisch; zerfällt, mit Wasser in Berührung, in HCl, $C_{23}H_{18}N_2.2HCN$ und daneben in Bittermandelöl und salzsaures Phenylamidoessigsäurenitril.

2. **Säure** $C_{15}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.CH(NH_2).NH.CH(C_6H_5).CO_2H$ (?) *Bildung.* Das salzsaure Salz des Anhydrides dieser Säure entsteht, wenn man eine ätherische Hydrobenzamidlösung mit (1 Mol.) wasserfreier Blausäure versetzt, in die Lösung Salzsäuregas einleitet und den gefällten Niederschlag kurze Zeit mit koncentrirter Salzsäure kocht (PLÖCHL, *B.* 14, 1139). $C_{21}H_{18}N_2 + HCN + 3H_2O = C_{15}H_{16}N_2O_2 + C_6H_5.CHO + NH_3$. — Die aus dem salzsauren Salze, durch NH_3, abgeschiedene freie Säure krystallisirt aus Alkohol in warzenförmig vereinigten Nadeln. Schmelzp.: 120°. Sie ist kaum löslich in Wasser, aber ziemlich leicht in Alkohol. Sie verliert schon über Schwefelsäure viel Wasser und geht bei 100° völlig in das Anhydrid über.

Anhydrid $C_{15}H_{14}N_2O$. Das salzsaure Salz $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$ bildet seideglänzende Nadeln; es löst sich in heifsem Wasser und Alkohol und verliert bei 100° HCl. Das freie Anhydrid schmilzt bei 164° und sublimirt unzersetzt.

3. **Benzoylazotid** (Hydrocyanbenzid $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH:N.CH(C_6H_5).CN$. *Bildung.* Entsteht, neben mehreren anderen Produkten, wenn blausäurehaltiges Bittermandelöl einige Wochen mit (dem gleichen Volumen) Ammoniak stehen bleibt (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 353) oder rascher, wenn man rohes Bittermandelöl mit trockenem Ammoniakgas bei 100° sättigt und dann Aether und Alkohol zugiebt (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1850, 488). Fällt, neben einem Harze, aus beim Einleiten von Ammoniakgas in mit Alkohol versetztes, rohes Bittermandelöl (ROBSON, *A.* 81, 127). Aus Hydrobenzamid mit Blausäure und Salzsäure. $C_{21}H_{18}N_2 + 2CNH + HCl = C_{23}H_{17}N_3 + NH_4Cl$ (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 136, 173). In dieser Reaktion wird zunächst blausaures Hydrobenzamid gebildet, das durch die Salzsäure in Bittermandelöl und Phenylamidoessigsäurenitril (s. oben) zerfällt. Diese beiden Spaltungsprodukte treten dann in Wechselwirkung. (PLÖCHL, *B.* 14, 1142) $C_7H_6O + C_6H_5.CH(NH_2).CN = C_{15}H_{12}N_2 + H_2O$. Aus Bittermandelöl und Phenylamidoessigsäurenitril (PLÖCHL). — *Darstellung.* Man übergiefst Hydrobenzamid mit Alkohol, giebt Blausäure hinzu und zuletzt Salzsäure (B., R.). — Kleine Krystallkörner. Unlöslich in Wasser, löslich in 300—400 Thln. kochendem Alkohol (L.). Wässerige Säuren wirken nicht ein. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit HCl, in Bittermandelöl und Phenylamidoessigsäure (PLÖCHL).

4. **Azobenzoyl** $C_{22}H_{16}N_2$[($C_{21}H_{15}N_2$ LAURENT); — $C_{34}H_{25}N_3$ — LIMPRICHT, MÜLLER]. *Bildung.* Blausäurehaltiges Bittermandelöl, mit dem gleichen Volumen koncentrirten Ammoniaks versetzt, bleibt 1 Monat lang stehen. Das Produkt behandelt man mit kochendem Aether, welcher Hydrobenzamid, Benzhydramid und etwas Azobenzoyl aufnimmt. Zurück bleibt ein Gemenge von Benzoylazotid und Azobenzoyl, das man durch Alkohol trennt (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 350). Nach MÜLLER, LIMPRICHT (*A.* 111, 138) behandelt man das Produkt mit kaltem Aether, in welchem sich das Azobenzoyl auflöst, und fällt die Lösung mit Alkohol. $3C_7H_6O + CNH + NH_3 = C_{22}H_{16}N_2 + 3H_2O$ (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 136, 175). — Weifses Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol. Löslich in 100 Thln. kochendem Alkohol. Nimmt direkt trockenes Salzsäuregas (2 Mol.) auf (M., L.). Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure, in Blausäure, Amarin, und eine Base $C_{14}H_{16}N_2$. $3C_{22}H_{16}N_2 + 6H_2O = 2CNH + C_{21}H_{18}N_2 + C_{14}H_{16}N_2 + CO_2 + 4C_7H_6O$.

5. **Base** $C_{14}H_{16}N_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Azobenzoyl mit Alkohol und Salzsäure (MÜLLER, LIMPRICHT, *A.* 111, 140). Es scheidet sich das salzsaure Salz ab, das man mit absolutem Alkohol abwäscht. — Die freie Base krystallisirt in Blättern, die bei 122° schmelzen. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Feine Nadeln. Unlöslich in starkem Alkohol und in Aether, leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. — $C_{14}H_{16}N_2.H_2SO_4$. Nadeln.

6. **Amaron** $C_{16}H_{11}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Lophin, bei der trockenen Destillation von Benzoylazotid (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 25, 635). Man wäscht das Produkt mit Aether, befreit es hierauf von Lophin durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt es aus Steinöl um. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 233°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol oder Aether. Alkoholisches Kali wirkt bei Siedehitze nicht ein.

7. **Benzhydramid** $C_{22}H_{18}N_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 352). Entsteht auch bei längerer Einwirkung von alkoholischem Cyanammonium auf reines Bittermandelöl (LAURENT,

GERHARDT, *J.* 1850, 487). — *Darstellung.* Man sättigt rohes Bittermandelöl bei 100° mit Ammoniakgas und versetzt das Produkt mit Aetheralkohol. Die nach einigen Tagen ausgeschiedene krystallinische Masse wird mit Alkohol ausgekocht, wobei Benzoylazotid zurückbleibt. Die alkoholische Lösung setzt beim Erkalten Krystalle von Benzhydramid ab, die man mit Aetheralkohol wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt (LAURENT, GERHARDT). — Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether weniger in Alkohol. Bleibt beim Kochen mit Salzsäure unverändert. Schmilzt ohne Zersetzung.

Bittermandelöl und Alkoholbasen. **Benzylidenmethylamin** $C_8H_9N = C_6H_5.CH:N.CH_3$. *Bildung.* Durch Vermischen von Benzaldehyd mit Methylamin in koncentrirter, wässeriger Lösung (ZAUNSCHIRM, *A.* 245, 281). — Flüssig. Siedet gegen 180°.

Benzylidenäthylamin $C_9H_{11}N = C_6H_5.CH:N.C_2H_5$. *Bildung.* Wie bei Benzylidenmethylamin (ZAUNSCHIRM). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 195° bei 749 mm. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether. Wird von verdünnten Säuren zerlegt.

Benzylidenpropylamin $C_{10}H_{13}N = C_6H_5.CH:N.C_3H_7$. Siedep.: 208—210° bei 744 m (ZAUNSCHIRM, *A.* 245, 282).

Benzylidenisobutylamin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5.CH:N.C_4H_9$. Siedep.: 217—218° bei 753 mm (ZAUNSCHIRM).

Benzylidenisoamylamin $C_{12}H_{17}N = C_6H_5.CH:N.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Isoamylamin (SCHIFF, *A.* 140, 93). — Dickes Oel von kaum basischen Eigenschaften.

Dibenzylidenäthylendiamin $C_{16}H_{16}N_2 = (C_6H_5.CH:N)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus (2 Mol.) Benzaldehyd und (1 Mol.) Aethylendiamin bei 120° (MASON, *B.* 20, 270). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 53—54°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Wird von verdünnten Säuren in Benzaldehyd und Aethylendiamin zerlegt.

Benzylidenanilin $C_{13}H_{11}N = C_6H_5.CH.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen gleicher Volume Anilin und reinem Bittermandelöl (LAURENT, GERHARD, *J.* 1850, 488). Wendet man salzsaures Anilin an und giebt $ZnCl_2$ hinzu, so entsteht Diamidotriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Thiocarbanilid (SCHIFF, *A.* 148, 336). $3CS(NH.C_6H_5)_2 + 6C_7H_6O = 6N(C_7H_6)(C_6H_5) + 2H_2O + 2CO_2 + H_2S + CS_2$. Beim Erwärmen von Nitrosophenylbenzylamin $C_6H_5.N(NO)CH_2.C_6H_5$ mit alkoholischer Salzsäure (O. FISCHER, *A.* 241, 331). — Warzen (aus Aether), gelbe Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 48—49° (TIEMANN, PIEST, *B.* 15, 2029). Siedet unzersetzt gegen 300° (HINSBERG, *B.* 20, 1587). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Säuren, theilweise in Anilin und Bittermandelöl. Wird, in alkoholischer Lösung, von Natriumamalgam zu Benzylanilin $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_5$ reducirt. Bildet kein Chloroplatinat (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 354). Beim Erwärmen von Benzylidenanilin mit Aethyljodid entsteht keine äthylirte Base (BORODIN, *A.* 111, 254; SCHIFF). — Das in Aether unlösliche Hydrochlorid bildet glänzende Nadeln, die von Wasser sofort in Anilin und Benzaldehyd zerlegt werden.

Erhitzt man Benzylidenanilin, im Rohr, auf 180—200°, so geht es in eine **isomere Base** $C_{26}H_{22}N_2$ über, die in Alkohol weit löslicher und weniger krystallisirbar ist, als die ursprüngliche Substanz. Die Salze sind wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SCHIFF). — $(C_{26}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Benzylidennitranilin $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_7H_6:N.C_6H_4(NO_2)$. Aus Bittermandelöl und m(?)-Nitranilin (LAZORENKO, *J.* 1870, 760). — Nadeln. Schmelzp.: 66°.

Bittermandelöl und Dimethylanilin vereinigen sich zu $C_6H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ s. Diamidotriphenylmethan.

Benzylidendiäthyldiphenylamin $C_{23}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH(N.C_2H_5,C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Bittermandelöl (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 363). — Harz. Verbindet sich nicht mit Säuren, liefert aber mit $HgCl_2$ und $PtCl_4$ flockige Niederschläge. — $(C_{23}H_{26}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Benzylidenphenyldiamin $C_{13}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH(NH_2).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Entsteht, neben NH_3, Anilin u. a. Basen, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzenylphenylamidin $C_6H_5.C(NH).NH(C_6H_5)$ mit Natriumamalgam, unter Kühlung und Abstumpfung des freien Alkalis durch Essigsäure (BERNTHSEN, SZYMANSKI, *B.* 13, 918). — Undeutliche Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 114,5—115°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, ungemein löslich in Alkohol u. s. w. — $C_{13}H_{14}N_2.HCl$. Dicke, tetragonale Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 223—224,5°. Das Platindoppelsalz krystallisirt in langen Spiefsen oder Blättern.

Benzylidenäthylenanilin $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5.CH\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Durch Kochen von Benzaldehyd mit Aethylenanilin $C_2H_4(NH.C_6H_5)_2$ (MOOS, *B.* 20, 732). —

Nadeln. Schmelzp.: 137°. Destillirt unzersetzt. Wird von verdünntem HCl sofort in Benzaldehyd und Aethylenanilin gespalten.

Benzylidentoluidine $C_{14}H_{13}N = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CH_3$. a. o-Verbindung. *Bildung.* Aus Benzaldehyd und o-Toluidin (ETARD, *Bl.* 39, 530). — Siedep.: 314° (ET.); 316,5° bei 723 mm (PICTET, *B.* 19, 1063). Zerfällt bei Rothgluth in Toluol, Benzonitril, α-Phenylindol $C_{14}H_{11}N$ und Wasserstoff.

b. p-Verbindung. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und p-Toluidin bei 100° (SCHIFF, *A.* 140, 96; MAZZARA, *J.* 1880, 566). — Gelbliche, krystallinische Masse. Schmilzt unter 100°. Siedep.: 326° (i. D.) bei 723 mm (PICTET, *B.* 19, 1063). Indifferent. Geht beim Erhitzen auf 160° in eine isomere Base über, die in Nadeln krystallisirt und bei 120 bis 125° schmilzt. Ihr Platinsalz entspricht der Formel $(C_{28}H_{26}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Benzylidendibromtoluidin $C_{14}H_{11}Br_2N = C_6H_5.CH:N.C_6H_2Br_2.CH_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen einer Lösung von Brom in CS_2 in eine Lösung von Benzylidentoluidin in CS_2, bei 0° (MAZZARA). — Kanariengelb. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—165°. Leicht löslich in kaltem Alkohol; wird von kochendem zersetzt. Wenig löslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol, unter Abscheidung von Dibromtoluidin. Zersetzt sich auch beim Liegen an der Luft.

Mit Dimethyl-p-Toluidin verbindet sich Bittermandelöl nicht, mit Dimethyl-o-Toluidin langsam. In diesen Reaktionen vereinigt sich augenscheinlich der Sauerstoff des Benzaldehyds mit Wasserstoffatomen, die sich in der p-Stellung befinden. Ist nun dieser Wasserstoff durch irgend eine Gruppe (z. B. NH_2 im p-Toluidin) vertreten, so erfolgt keine Verbindung. Daher vermag auch Bittermandelöl sich nicht mit p-Nitrodimethylanilin oder mit p-Bromdimethylanilin zu verbinden (O. FISCHER, *B.* 13, 807).

Benzylidennaphtylamin $C_{17}H_{13}N = C_6H_5.CH:N.C_{10}H_7$. a. α-Derivat. *Bildung.* Beim Erwärmen der Verbindung von Benzaldehyd mit α-Naphtylamindisulfit (PAPASOGLI, *A.* 171, 138). — Hellgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und in absolutem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren.

b. β-Derivat. *Bildung.* Beim Vermischen einer heifsen alkoholischen Lösung von β-Naphtylamin mit Benzaldehyd (CLAISEN, *A.* 237, 273). — Schmelzp.: 102—103°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Dipiperidylphenylmethan $C_{17}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH(N.C_5H_{10})_2$. *Bildung.* Aus Piperidin und Benzaldehyd (KLOTZ, *J. pr.* [2] 36, 130). — Grofse, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78—79°. Destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt. Aeufserst löslich in Benzol, Ligroïn, CS_2, $CHCl_3$ und Aether.

Benzaldehydindogenid $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C:CH.C_6H_5$ s. Benzoylameisensäure Bd. II, S. 1041.

Bittermandelöl und Säureamide. **Benzylidendiacetamid** $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen gleicher Theile Bittermandelöl und Acetamid (ROTH, *A.* 154, 74). Das Produkt wird mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. — Haarfeine Krystalle. Wenig löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und in kochendem Wasser. Wird durch kochende Kalilauge nicht verändert, zerfällt aber, beim Erwärmen mit Salzsäure, leicht in Bittermandelöl und Acetamid (resp. NH_3 und Essigsäure). Bei der trockenen Destillation werden Acetamid, Lophin u. a. Körper gebildet.

Benzylidendibutyramid $C_{15}H_{22}N_2O_2 = C_7H_6(NH.C_4H_7O)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Butyramid (STRECKER, *A.* 151, 76). — Feine Krystallnadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Aether, leicht in Alkohol.

Carbaminsaures Ammoniak und **Bittermandelöl** verbinden sich zu $C_{15}H_{14}N_2O_2 = NH_2.CO_2.N(C_7H_6)_2$. Feste Masse (MULDER, *A.* 168, 241). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser unter Gasentwickelung und Freiwerden von Bittermandelöl. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Hydrobenzamid $(C_7H_6)_3N_2$.

Benzylidendiurethan $C_{13}H_{18}N_2O_4 = C_6H_5.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Eine Auflösung von (etwas über 2 Mol.) Urethan in Bittermandelöl wird mit wenig koncentrirter Salzsäure versetzt (BISCHOFF, *B.* 7, 634). — Krystalle. Schmelzp.: 171°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Wird durch verdünnte Säuren sofort zerlegt, unter Abscheidung von Bittermandelöl.

Benzylidendipropylurethan $C_{15}H_{22}N_2O_4 = C_7H_6(NH.CO_2.C_3H_7)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 143° (BISCHOFF, *B.* 7, 1082). Schwer löslich in verdünntem Alkohol. Sublimirbar. Wird durch Säuren zersetzt.

Bittermandelöl und Harnstoff (SCHIFF, *A.* 151, 192). 1. **Benzylidendiureïd** $C_9H_{12}N_4O_2 = C_6H_5.CH(NH.CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkoholischen Harnstofflösung mit Bittermandelöl. — Krystallpulver. Schmelzp.: 195°. Unlöslich in

Wasser und Aether, löslich in Alkohol. Liefert beim Erhitzen NH_3, Cyanursäure und Hydrobenzamid.

2. **Dibenzylidentriureïd** $C_{17}H_{20}N_6O_3 = (C_7H_6)_2(NH.CO.NH_2)_2(NH.CO.NH)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Benzaldehyd mit etwas überschüssigem Harnstoff. — Pulver.

3. **Tribenzylidentetraureïd** $C_{25}H_{28}N_8O_4 = (C_7H_6)_3(NH.CO.NH_2)_2(NH.CO.NH)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Benzylidendiureïd mit Bittermandelöl. – Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 240°.

4. **Benzylidendiönanthotetraureïd** $C_{25}H_{44}N_8O_4 = C_7H_6(NH.CO.NH.C_7H_{14}.NH.CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer Lösung von Oenanthodiureïd in absolutem Alkohol mit Bittermandelöl (SCHIFF, *A.* 151, 195). — Pulver. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

5. **Benzylidentetrönanthohexureïd** $C_{41}H_{76}N_{12}O_6 = C_7H_6(NH.CO.NH.C_7H_{14}.NH.CO.NH.C_7H_{14}.NH.CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Diönanthotriureïd mit Bittermandelöl (SCHIFF). — Gleicht dem getrockneten Fibrin. Quillt auf, wenn es mit Wasser längere Zeit in Berührung bleibt.

Thiocarbaminsaures Dibenzylidenammonium $NH_2.CSO.N(C_7H_6)_2$. *Bildung.* Aus $NH_2.CSO.NH_4$ (erhalten durch COS und Ammoniak) und Bittermandelöl (MULDER, *A.* 168, 240). — Fast unlöslich in Wasser. Wenig beständig.

Dithiocarbaminsaures Dibenzylidenammonium $NH_2.CS_2.N(C_7H_6)_2$ — s. S. 12.

Benzylidenthiobiuret $C_9H_9N_3S_2 = C_6H_5.CH\langle{NH.CS \atop NH.CS}\rangle NH$ (?). *Bildung.* Bei 1—1½ Stunden langem Erhitzen von 70 g Benzaldehyd mit 100 g Rhodanammonium (BRODSKY, *M.* 8, 28). $C_7H_6O + 2CH_4N_2S = C_9H_9N_3S_2 + NH_3 + H_2O$. Man gießt die noch flüssige Masse in das 20fache Volumen Wasser, wäscht den erhaltenen Niederschlag erst mit Wasser, dann mit einer sehr kleinen Menge heißen, absoluten Alkohols und krystallisirt ihn wiederholt aus Alkohol von 70%, um. — Mikroskopische Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 237°. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnten, wässerigen Alkalien und in Aetzbaryt und wird daraus durch CO_2 gefällt. Unzersetzt löslich in erwärmtem Vitriolöl. Zerfällt, beim Erhitzen mit Aetzbarytlösung auf 100°, in Benzaldehyd, $Ba(SCN)_2$, Thioharnstoff (resp. CO_2, H_2S und NH_3). — $Ag_2.C_9H_7N_3S_2$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Eingießen einer verdünnten, kochenden Lösung von Benzylidenthiobiuret in überschüssige, heiße, etwas salpetersäurehaltige Silbernitratlösung. Unlöslich in NH_3 und in Säuren; löslich in KCN und daraus, durch verdünnte H_2SO_4, unverändert fällbar. Zersetzt sich oberhalb 115° unter Bildung von Ag_2S.

Diacetylderivat $C_{13}H_{13}N_3S_2O_2 = C_9H_7N_3S_2(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Durch Kochen von Benzylidenthiobiuret mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BRODSKY, *M.* 8, 31). — Gelbe, glänzende, mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, leicht in Aether.

Benzylidenthiohydantoïnsäure (Amidinthiozimmtsäure) $C_{10}H_{10}N_2SO_2 = NH:C(NH_2).S.C(CO_2H):CH.C_6H_5$. *Bildung.* Man vermischt gepulvertes Thiohydantoïn mit dem gleichen Gewicht Benzaldehyd, giebt etwas Natronlauge hinzu, um das Thiohydantoïn zu lösen, und so viel Alkohol, um den Benzaldehyd zu lösen. Nach 1—2tägigem Stehen fällt man die Lösung durch Wasser (ANDREASCH, *M.* 8, 421). — Dünne Schüppchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch Essigsäure gefällt. Bei längerem Kochen mit Natronlauge wird Benzaldehyd abgespalten.

Benzylidenoxamid $C_9H_8N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O = C_7H_6.N_2H_2.C_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen von 1 Mol. Bittermandelöl mit 2 Mol. Oxamethan (MEDICUS, *A.* 157, 50). $C_7H_6O + 2NH_2.C_2O_2.OC_2H_5 = C_7H_6.N_2H_2.C_2O_2 + (C_2H_5)_2.C_2O_4 + H_2O$. (Auf Oxamid wirkt Bittermandelöl nicht ein). Das Produkt wird mit Aether gewaschen, dann in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand mit Aetheralkohol behandelt und dann aus Wasser umkrystallisirt. — Blättchen. Schwer löslich in Aether, reichlich in Alkohol und siedendem Wasser. Wird von kochender Kalilauge leicht gespalten in Oxalsäure, NH_3 und Bittermandelöl. Dieselbe Zersetzung erfolgt, aber weit langsamer, durch Salzsäure.

Bittermandelöl und **Succinanilid** setzen sich bei 180° um in Succinanil und Benzylidenanilin (SCHIFF, *A.* 148, 338). $C_4H_4O_2.(NH.C_6H_5)_2 + C_7H_6O = C_4H_4O_2.N(C_6H_5) + N(C_7H_6).(C_6H_5) + H_2O$.

Benzylidenaphtionsäure $C_{17}H_{13}NSO_3 = SO_3H.C_{10}H_6.N:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Das Natriumsalz $Na.C_{17}H_{12}NSO_3$ scheidet sich aus beim Schütteln einer wässerigen Lösung von naphtionsaurem Natrium mit Benzaldehyd (CAHN, LANGE, *B.* 20, 2002). Das Salz

bildet strohgelbe Blättchen, die, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in Benzaldehyd und naphtionsaures Natrium zerfallen.

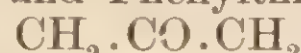
Benzylidendibenzamid $C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_7H_6(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Bittermandelöl mit Benzamid (ROTH, *A.* 154, 76). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 197°. Unlöslich in kochendem Wasser, sehr wenig löslich in Aether, löslich in kochendem Alkohol. Wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in die Komponenten zerlegt.

Bittermandelöl und **Thio-α-Toluylsäureamid** $C_{23}H_{22}N_2S_2$ (?) $= C_7H_6.(NH.CS.CH_2.C_6H_5)_2$. Oel. Giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag $C_{23}H_{22}N_2S_2.PtCl_4$ (BERNTHSEN, *A.* 192, 60).

Benzalhomophtalimid $C_{16}H_{11}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH.C_6H_5)\\CO.NH\end{matrix}\right\rangle CO$. S. Bd. II., S. 1178.

Benzalhomophtaläthylimid $C_{18}H_{15}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}(CH.C_6H_5)\\CO.N(C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Bei ¼ stündigem Kochen von 1 Thl. Homophtaläthylimid mit 2 Thln. Benzaldehyd (PULVERMACHER, *B.* 20, 2498). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol.

Bittermandelöl und Aldehyd- und Acetonamin. **Benzylidenchloralammoniak** $C_9H_8Cl_3NO = C_6H_5.CH:N.CH(OH).CCl_3$. *Bildung.* Beim Mischen äquivalenter Mengen Bittermandelöl und trockenem Chloralammoniak (R. SCHIFF, *B.* 11, 2166). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 130°. Wird von verdünnten Säuren leicht zersetzt. Langsamer wirken Wasser und Alkohol bei Siedehitze ein. Eine alkoholische Lösung von Phenylsenföl erzeugt sofort Bittermandelöl, Chloral und Phenylthioharnstoff.



$CH_2.CO.CH_2$

Benzaldiacetonamin $C_{13}H_{17}NO = C_6H_5.CH.NH.C(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von 1 Thl. saurem oxalsaurem Diacetonamin mit 2 Thln. Bittermandelöl und 12 Thln. Alkohol scheidet sich oxalsaures Benzaldiacetonamin aus. Man zerlegt das Salz durch Kalilauge und schüttelt die freie Base mit Aether aus (HEINTZ, *A.* 193, 62). $C_6H_{13}NO + C_7H_6O = C_{13}H_{17}NO + H_2O$. — Monokline Prismen (aus Aether) (LÜDECKE, *J.* 1882, 499). Schmelzp.: 61,2° (H.); 62—63° (E. FISCHER, *B.* 16, 2237). Siedet nicht unzersetzt bei 230°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam in Benzaldiacetonalkamin übergeführt. — $C_{13}H_{17}NO.HCl$. Krystalldrusen oder Krusten. — $(C_{13}H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. — $C_{13}H_{17}NO.HNO_3 + 2H_2O$ (?). Kleine Krystalle, nicht ganz leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{17}NO)_2.H_2SO_4$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. — Oxalat $(C_{13}H_{17}NO)_2.C_2H_2O_4$. Mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol, äufserst schwer löslich in Wasser.



$CH_2.CH(OH).CH_2$

Benzaldiacetonalkamin $C_{13}H_{19}NO = C_6H_5.CH.NH - C(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine Lösung von Benzaldiacetonamin in 50 Thln. Wasser und etwas HCl (E. FISCHER, *B.* 16, 2237). Die Lösung muss stets sauer gehalten werden; sie wird mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether, löst den Rückstand in wenig Alkohol, neutralisirt mit alkoholischer Salzsäure und fügt Aether bis zur beginnenden Trübung hinzu. Hierbei fällt das Salz $C_{13}H_{19}NO.HCl$ aus. — Dickes Oel. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Benzaldiacetonin. — $C_{13}H_{19}NO.HCl$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Benzaldiacetonin $C_{13}H_{17}N$. *Bildung.* Bei 1½ stündigem Erwärmen von 1 Thl. Benzaldiacetonalkamin mit 3 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* 17, 1797). Man übersättigt die Lösung mit Natron und destillirt mit Wasser. — Bleibt bei — 20° flüssig. Destillirt unzersetzt. Riecht nach Bittermandelöl und Piperidin. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{13}H_{17}N.HCl$. Tafeln oder Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{13}H_{17}N.HJ$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Benzaldoxim $C_7H_7NO = C_6H_5.CH(N.OH)$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen von Bittermandelöl mit einer wässerigen Hydroxylaminlösung und Alkohol in mit CO_2 gefüllten Gefäfsen (PETRACZEK, *B.* 15, 2785; 16, 824). Das gebildete Produkt wird durch Schütteln mit Aether ausgezogen und destillirt. Man reinigt es durch Lösen in Natronlauge und Schütteln der Lösung mit Aether. Dann wird die Lösung mit CO_2 behandelt und das Benzaldoxim durch Aether ausgezogen (BECKMANN, *B.* 20, 2766). Entsteht auch aus Thiobenzaldehyd und Hydroxylamin (LACH, *B.* 16, 1786). — Flüssig. Zerfällt bei der Destillation unter Bildung von Benzamid und Benzoësäure. Wenig löslich in Wasser, leicht in Kalilauge, Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam, in essigsaurer Lösung, zu Benzylamin reducirt. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Bittermandelöl

und Hydroxylamin. Wird von Acetylchlorid heftig angegriffen. Mit Essigsäureanhydrid entstehen Benzonitril und Essigsäure (LACH, *B.* 17, 1570). Wird durch Pyroschwefelsäure in eine isomere Verbindung umgewandelt. — $Na.C_7H_6NO + H_2O$. Wird durch Fällen von Benzaldoxim mit einer Lösung von Natrium (in absolutem Alkohol) in glänzenden Blättchen erhalten (P., *B.* 16, 825). Leicht löslich in Wasser. Giebt mit den Salzen schwerer Metalle Niederschläge. Liefert mit Natriumdisulfit das Salz $C_7H_7NS_2O_6.Na_2$ (siehe Benzaldehydsulfonsäure S. 29). — $C_7H_7NO.HCl$. Wird durch Einleiten von HCl in eine Lösung von Benzaldoxim in wasserfreiem Aether in fettglänzenden Schüppchen gefällt. Langsam löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem unter theilweiser Zersetzung.

Methyläther $C_8H_9NO = C_6H_5.CH:N.OCH_3$. *Darstellung.* Man kocht einige Stunden lang 8 g Benzaldoxim mit einer Lösung von 1,5 g Natrium in Alkohol und 10 g Methyljodid, destillirt dann den Alkohol ab und fällt den Rückstand mit Wasser. Der ausgeschiedene Aether wird destillirt. In der wässerigen Lösung findet sich noch etwas von dem Methyläther, welchen man durch Ausschütteln der Lösung mit Aether gewinnt (PETRACZEK, *B.* 16, 827). — Fruchtartig riechendes Oel. Siedep.: 190—192°. Leichter als Wasser und darin sehr wenig löslich. Zerfällt, bei mehrtägigem Stehen mit mäfsig koncentrirter Salzsäure, in Bittermandelöl und salzsaures Methylhydroxylamin.

Aethyläther $C_9H_{11}NO = C_6H_5.CH:N.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzaldoxim, Natriumäthylat und Aethyljodid (PETRACZEK). — Aetherisch riechendes Oel. Siedep.: 207,5—209°. Wird von HCl in Bittermandelöl, NH_3 und Hydroxylamin zerlegt.

Propyläther $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.CH:N.OC_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 225—226° (PETRACZEK).

Isobutyläther $C_{11}H_{15}NO = C_7H_6N.OC_4H_9$. Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 237—239° (PETRACZEK).

Allyläther $C_{10}H_{11}NO = C_7H_6N.OC_3H_5$. Höchst unangenehm riechendes Oel. Destillirt unzersetzt (PETRACZEK).

Isobenzaldoxim $(C_7H_7NO)_x$. *Bildung.* Man vermischt Benzaldoxim mit krystallisirter Pyroschwefelsäure, giefst die klare Lösung auf Eis und schüttelt sofort mit Aether aus (BECKMANN, *B.* 20, 2766). Die ätherische Lösung wird mit Soda gewaschen und dann verdunstet. — Dünne, glänzende Nadeln (aus Aether). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 128—130°. Geht, bei längerem Erhitzen, wieder in Benzaldoxim über. Ebenso, und viel rascher, durch Vermischen mit verdünnter H_2SO_4.

p-Dimethylamidobenzaldoxim $C_9H_{12}N_2O = N(CH_3)_2.C_6H_4.CH:N.OH$. *Bildung.* Aus p-Dimethylamidobenzaldehyd, $NH_3O.HCl$ und Soda (KNÖFLER, BÖSSNECK, *B.* 20, 3195). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°.

Verbindungen von Bittermandelöl mit Alkoholen (Acetale). Eine direkte Vereinigung von Bittermandelöl mit einem Alkohol gelang bis jetzt nur beim Glycerin. Die Verbindungen des Bittermandelöls mit einatomigen Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ erhält man durch Wechselwirkung von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit Natriumalkoholaten (C. WICKE, *A.* 102, 363). $C_7H_6Cl_2 + 2CH_3O.Na = C_7H_6(OCH_3)_2 + 2NaCl$.

Benzylidendimethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_7H_6(OCH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 208° (kor.). Schwerer als Wasser (WICKE).

Benzylidendiäthyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_7H_6(OC_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 222° (kor.). Schwerer als Wasser (W.).

Benzylidendithiodiäthyläther $C_6H_5.CH(S.C_2H_5)_2$ s. Thiobenzaldehyd.

Der Bd. II, S. 669 beschriebene Aethyläther des Phenylchlorcarbinols $C_6H_5.CHCl.OC_2H_5$ kann als eine Verbindung des Bittermandelöls mit Aethylchlorid aufgefasst werden.

Benzylidenisoamyläther $C_{17}H_{28}O_2 = C_7H_6(OC_5H_{11})_2$. Flüssig. Siedep.: 292° (kor.) (W.).

Benzoglyceral $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH\langle{}^{O}_{O}\rangle C_3H_5(OH)$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Glycerin bei 200° (HARNITZKY, MENTSCHUTKIN, *A.* 136, 127). — Flüssig. Siedep.: 190—200° bei 20 mm. Destillirt bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung. Schwerer als Wasser. Wird durch Wasser leicht in seine Bestandtheile zerlegt.

Benzylidenrosanilin $C_{27}H_{13}N_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Fuchsin mit Bittermandelöl auf 120° (SCHIFF, *A.* 140, 110); beim Schütteln einer verdünnten, schwefligsauren Lösung von Fuchsin mit Bittermandelöl (SCHIFF, *Z.* 1867, 176). — Kupferglänzend. — $(C_{27}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Braun.

Benzaldehyd und Phenole. **Verbindung** $C_{26}H_{20}O_2$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen (in einer CO_2-Atmosphäre) von 13,3 g Benzaldehyd mit 15 g Phenol, 20 Alkohol und 5 Tropfen Salzsäure (MICHAEL, RYDER, *Am.* 9, 130). $2C_6H_6O + 2C_7H_6O = C_{26}H_{20}O_2 + 2H_2O$. Man verjagt das unangegriffene Phenol durch Wasserdampf, löst den Rückstand in Eisessig und fällt durch Wasser. — Harzartig.

Diacetylderivat $C_{30}H_{24}O_4 = C_{26}H_{18}O_2(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus $C_{26}H_{20}O_2$, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MICHAEL, RYDER). — Amorph. Löslich in Essigsäure.

Benzalglykol-β-Dinaphtyläther (Benzyliden-β-Dinaphtol) $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_5.CH(OC_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Man versetzt ein Gemisch aus 5,3 Thln. Benzaldehyd, 7,2 g β-Naphtol und 30 Thln. Eisessig, unter Abkühlen, mit 2 Thln. rauchender HCl und lässt das Ganze einige Tage bei 0° stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden zerrieben und erst mit kaltem und dann mit heifsem CS_2 ausgelaugt (CLAISEN, *A.* 237, 269). — Kleine Tafeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 204—205°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln, unlöslich in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv dunkelrother Farbe. Wandelt sich bei 210° in Benzaldinaphtyloxyd $C_6H_5.CH\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$ um.

Bittermandelöl und Resorcin. **Verbindungen** $C_{26}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C.C_6H_3(OH)_2 \\ C_6H_5.C.C_6H_3(OH)_2 \end{matrix}$ (?).

α-Verbindung $C_{26}H_{20}O_4 + 3H_2O$ (?). *Bildung.* Benzaldehyd und Resorcin verbinden sich selbst bei Siedehitze nicht. Löst man aber beide in Alkohol und giebt einen Tropfen HCl hinzu, so erfolgt Vereinigung unter Wärmeentwickelung (MICHAEL, *Am.* 5, 340). $2C_7H_6O + 2C_6H_6O_2 = C_{26}H_{20}O_4 + 2H_2O$. — Farbloses Harz. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Schmilzt in kochendem Wasser zu einer rothen Masse. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann erst oberhalb 330° unter völliger Zersetzung. Löst sich sehr leicht in Alkalien; die Lösung absorbirt lebhaft Sauerstoff. Wird durch HCl in zwei krystallisirte Produkte umgewandelt, von denen das eine isomer mit der Verbindung $C_{26}H_{20}O_4$ ist.

Acetylderivat $C_{34}H_{28}O_8 = C_{26}H_{16}O_4(C_2H_3O)_4$. *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. der Verbindung $C_{26}H_{20}O_4$ mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. Natriumacetat (MICHAEL, *Am.* 5, 343). — Amorph, unlöslich in kalten Alkalien.

β-Verbindung $C_{26}H_{20}O_4 + 4H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von HCl auf die α-Verbindung (MICHAEL, *Am.* 5, 344). — *Darstellung.* Zu der heifsen Lösung von 5 Thln. Benzaldehyd und 10 Thln. Resorcin in 20 Thln. Wasser setzt man 3—4 ccm Wasser, welche mit einigen Tropfen konc. HCl vermischt waren, und erhitzt im Wasserbade, so lange ein Niederschlag entsteht. Das Filtrat liefert, bei abermaligem Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser, wieder einen Niederschlag. Diesem entzieht man die β-Verbindung durch Auskochen mit viel Alkohol. — Quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 330°. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Alkalien. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin und Benzoësäure. Wird von Natriumamalgam in die Verbindung $C_{26}H_{22}O_4$ umgewandelt.

Acetylderivat $C_{34}H_{28}O_8 = C_{26}H_{16}O_4(C_2H_3O)_4$. *Darstellung.* Aus β-$C_{26}H_{20}O_4$, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (M.). — Prismen (aus Xylol). Wenig löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Verbindung $C_{26}H_{22}O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von β-$C_{26}H_{20}O_4$ mit Natriumamalgam (MICHAEL, *Am.* 5, 345). Man fällt die möglichst vor Luft geschützte Lösung mit HCl. — Quadratische Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol.

Orcinderivat $C_{22}H_{24}O_4$. *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen von 10 g Orcin mit 8,5 g Benzaldehyd, 15 g absolutem Alkohol und zwei Tropfen Salzsäure (MICHAEL, RYDER, *Am.* 9, 133). — Amorph.

Bittermandelölpyrogallol. Schüttelt man eine Lösung von Pyrogallol in Salzsäure mit einem Gemisch aus Bittermandelöl und sehr viel Salzsäure, so fällt ein amorpher Körper $C_{26}H_{22}O_7$ aus (BAEYER, *B.* 5, 280). $2C_7H_6O$ (Bittermandelöl) $+ 2C_6H_6O_3 = C_{26}H_{22}O_7 + H_2O$.

Setzt man zu der kochenden Lösung von Bittermandelöl und Pyrogallol in viel absolutem Alkohol allmählich ganz koncentrirte Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag erfolgt, kühlt dann rasch ab und lässt 24 Stunden stehen, so krystallisirt ein isomerer Körper $C_{26}H_{22}O_7$ aus. Derselbe ist in Alkohol so gut wie unlöslich, etwas löslich in Aceton; er krystallisirt in schief abgeschnittenen Prismen. Nach MICHAEL und RYDER (*Am.* 9, 131) kommt dem Körper die Formel $C_{26}H_{20}O_6$ zu. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefert er ein **Hexacetylderivat** $C_{26}H_{14}(C_2H_3O)_6O_6$, das aus Essigsäure in Prismen krystallisirt.

Erhitzt man Pyrogallol mit Bittermandelöl, so bildet sich der harzige Körper $C_{26}H_{22}O_7$ und daneben ein rothes Oxydationsprodukt $C_{26}H_{16}O_7$, das durch Reduktionsmittel in farblosen Körper $C_{26}H_{22}O_7$ übergeführt werden kann (BAEYER, *B.* 5, 25).

Verbindungen von Benzaldehyd mit Säuren. **Benzaldehydoxyjodid** $C_{21}H_{18}J_4O$. *Bildung.* Bittermandelöl absorbirt Jodwasserstoffgas unter Erwärmen. Es bilden sich zwei Schichten. Die untere wird mit kaltem Wasser und Natriumdisulfit gewaschen, wobei sie krystallinisch erstarrt (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 20). $3C_7H_6O + 4HJ = C_{21}H_{18}J_4O + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 28°. Riecht nach

Kresse. Die Dämpfe reizen Augen und Nase heftig zu Thränen. Unlöslich in Wasser. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wässerige Alkalien sind ohne Wirkung; alkoholisches Kali bewirkt aber Zerlegung, namentlich in der Wärme. Zersetzt sich beim Erhitzen für sich nicht viel oberhalb 100°.

Verbindungen von Bittermandelöl mit organischen Säuren. **Benzylidendiacetat** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5.CH(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Benzylidenchlorid und Silberacetat (WICKE, *A.* 102, 368; NEUHOF, *A.* 146, 323; LIMPRICHT, *A.* 139, 321). Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Essigsäureanhydrid auf 230° (GEUTHER, *A.* 106, 251) oder besser auf 150° (HÜBNER, *Z.* 1867, 277). — Krystallplatten und Schwalbenschwanzkrystalle (aus Aether). Schmelzp.: 44° (HÜBNER; NEUHOF), 45—46° (PERKIN, *Z.* 1868, 172). Siedet gröfstentheils unzersetzt bei 220° (NEUHOF); ein kleiner Theil zerfällt bei der Destillation in Bittermandelöl und Essigsäureanhydrid. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzaldehydglycindisulfit $C_9H_{13}NSO_6 = C_7H_6O.C_2H_5NO_2.H_2SO_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer mit SO_2 gesättigten, wässerigen Glycinlösung mit Bittermandelöl (SCHIFF, *A.* 210, 125). — Syrup, der im Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Säuren und Alkalien gespalten.

Benzylidenrhodaninsäure $C_{10}H_7NOS_2 = C_6H_5.CH:C(SH).CO.S.CN$. *Bildung.* Eine Lösung von 10 g Rhodaninsäure in 50 g Alkohol (von 90 %) wird mit 30 g Vitriolöl und dann, auf dem Wasserbade, allmählich mit 15 g Benzaldehyd versetzt (NENCKI, SIEBER, *B.* 17, 2278). $C_3H_3NOS_2 + C_7H_6O = C_{10}H_7NOS_2 + H_2O$. Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Wasser um. — Nadeln. Schmelzp.: 200°. Spaltet, beim Erwärmen mit Alkalien, Benzaldehyd ab. Beim Erwärmen mit Barythydrat erfolgt Spaltung in Thiophenyloxyakrylsäure $C_9H_8SO_2$ und Rhodanwasserstoff. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure $C_{10}H_7NS_2O_5$ gebildet. — $Ag.C_{10}H_6NOS_2$. Gelbgrüner, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit ammoniakalischer Silberlösung.

Nitrobenzylidenrhodaninsäure $C_{10}H_6N_2S_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH:C(SH).CO.SCN$.
a. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Nitrobenzaldehyd und Rhodaninsäure, wie beim p-Derivat (BONDZYNSKI, *M.* 8, 358). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Alkohol viel leichter, als das p-Derivat. — $Ba(C_{10}H_5N_2S_2O_3)_2 + C_{10}H_6N_2S_2O_3$. Orangefarbige Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser.

b. p-Derivat. *Bildung.* Man giefst 30 g Vitriolöl in eine warme Lösung von 10 g Rhodaninsäure und 12 g p-Nitrobenzaldehyd in 50 ccm warmem, absolutem Alkohol (BONDZYNSKI, *M.* 8, 357). Man lässt das Gemisch ½—1 Stunde auf dem Wasserbade stehen und krystallisirt dann das Ausgeschiedene aus Alkohol um. — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 250—252°. Leicht löslich in Alkohol.

o-Amidobenzylidenrhodaninsäure $C_{10}H_8N_2S_2O = NH_2.C_6H_4.CH:C(SH).CO.SCN$. *Bildung.* Man giefst die alkoholische Lösung von 5 g o-Nitrobenzylidenrhodaninsäure in die mit überschüssigem NH_3 versetzte, warme Lösung von 30 g Eisenvitriol in 80 ccm Wasser (BONDZYNSKI, *M.* 8, 361). Man fällt die filtrirte Lösung durch verdünnte HCl. — Blutrothe, atlasglänzende Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 200° gelb und zersetzt sich bei 265—269° vollständig. Löst sich in Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

Acetylderivat $C_{12}H_{10}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7(C_2H_3O)N_2S_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Diacetylderivat, beim Kochen von 1 Thl. o-Amidobenzylidenrhodaninsäure mit sechs bis 8 Thln. Essigsäureanhydrid (BONDZYNSKI, *M.* 8, 362). Man filtrirt, ehe völlige Lösung erfolgt, das Monoacetylderivat ab. Aus dem Filtrate fällt Wasser das Diacetylderivat. — Lange, citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter totaler Zersetzung bei 280—285°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in NH_3.

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}N_2S_2O_3 = C_{10}H_6(C_2H_3O)_2N_2S_2O$. *Bildung.* Siehe das Monoacetylderivat (BONDZYNSKI). — Goldgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 189°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in NH_3.

Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure $C_{10}H_7NS_2O_5 = SO_3H.C_6H_4.CH:C(OH).CO.S.CN$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Benzylidenrhodaninsäure mit 4 Thln. Vitriolöl (GINSBURG, BONDZYNSKI, *B.* 19, 119). $C_{10}H_7NS_2O + O_4 = C_{10}H_7NS_2O_5$. — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Starke Säure; die Alkalisalze werden durch Mineralsäuren nicht zerlegt. — Die Alkalisalze krystallisiren; sie lösen sich in überschüssigen Alkalien und werden daraus durch Essigsäure gefällt. — $NH_4.\bar{A}$. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$.

Nitrobenzylidenrhodaninoxysulfonsäure $C_{10}H_6N_2S_2O_7$. *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. benzylidenrhodaninoxysulfonsaures Natrium mit 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,22) und verdampft zur Trockne, sobald die Entwickelung salpetriger Dämpfe aufgehört hat. Man wäscht den Rückstand mit Aether und löst ihn hierauf in heifsem

absolutem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt das Salz $Na.C_{10}H_5N_2S_2O_7$ (über H_2SO_4 getrocknet) in kanariengelben Nadeln. Beim Verdunsten der Mutterlauge krystallisirt das Salz $Na.C_{10}H_5N_2S_2O_7 + H_2O$ in weißen Nadeln. Dieses weiße Salz löst sich leichter in Alkohol, aber schwerer in Wasser, als das wasserfreie gelbe Salz (GINSBURG, BONDZYNSKI, *B.* 19, 122).

Benzylidendiisovalerianat $C_{17}H_{24}O_4 = C_7H_6(C_5H_9O_2)_2$. Oelig (WICKE, *A.* 102, 369).

Benzaldehyd und Thioglykolsäure s. S. 28.

Benzylidenoxalat $C_7H_6.C_2O_4$ existirt nicht. Benzylidenchlorid wirkt sehr heftig und unter fast völliger Zerstörung der organischen Substanz auf Silberoxalat ein (WICKE). Lässt man die Reaktion unter Steinöl vor sich gehen, so bilden sich Bittermandelöl, CO und CO_2 (GOLOWKINSKY, *A.* 111, 253). $C_6H_5.CHCl_2 + Ag_2C_2O_4 = 2AgCl + C_7H_6O + CO + CO_2$.

Chlorbenzylbenzoat $C_{14}H_{11}ClO_2 = C_7H_5O_2.CHCl.C_6H_5 = C_6H_5.CH\langle{O \atop O}\rangle CCl.C_6H_5$(?). *Bildung.* Entsteht, neben Benzoylchlorid, bei der Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1850, 489). Aus Benzaldehyd und Benzoylchlorid (SCHIFF, *A.* 154, 347). — Blätter. Zerfällt beim Erhitzen in Benzoylchlorid und Bittermandelöl. Kaltes Wasser ist ohne Wirkung, beim Kochen mit Wasser tritt aber Spaltung in Bittermandelöl, HCl und Benzoësäure ein.

Brombenzylbenzoat $C_{14}H_{11}BrO_2 = C_7H_5O_2.CHBr.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Bittermandelöl (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 266). Lässt sich leichter darstellen durch Zusammenbringen von Bittermandelöl mit Benzoylbromid (CLAISEN, *B.* 14, 2475). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 69—70°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, wenig in Ligroïn. Zerfällt beim Aufbewahren leicht in Bittermandelöl und Benzoylbromid und ebenso, sofort, bei der Destillation.

Benzylidendibenzoat $C_{21}H_{16}O_4 = C_7H_6(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Benzylidenchlorid und Silberbenzoat (ENGELHARDT, *J.* 1857, 471; vgl. WICKE, *A.* 102, 370). — Krystallinisch.

Verbindung von Benzaldehyd mit m-Amidobenzoësäure: SCHIFF, *A.* 210, 120.

Benzaldehyd-m-Amidobenzoësäuredisulfit $C_{14}H_{15}NSO_6 = C_7H_6O.C_7H_7NO_2.H_2SO_3$. *Bildung.* Beim Schütteln von Benzaldehyd mit einer mit SO_2 gesättigten, wässerigen Lösung von m-Amidobenzoësäure (SCHIFF, *A.* 210, 124). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Säuren und Alkalien in seine Komponenten zerlegt.

Verbindung von Benzaldehyd mit m-Hydrazinbenzoësäure s. Bd. II, S. 826.

Benzfuroïn $C_{12}H_{10}O_3$. *Bildung.* Bei 15—20 Minuten langem Kochen von 18 Thln. Furfurol mit 20 Thln. Bittermandelöl, 60 Thln. Alkohol, 80 Thln. Wasser und 4 Thln. Cyankalium (E. FISCHER, *A.* 211, 228). — Feine Prismen. Schmelzp.: 137—139°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Wasser und Ligroïn; leicht in alkoholischem Kali mit dunkelrother Farbe. Sehr beständig gegen starke Säuren. Oxydirt sich in alkoholischer Lösung langsam an der Luft, dabei Benzoësäure liefernd. Mit CrO_3 oder HNO_3 entsteht Benzaldehyd. Wird von FEHLING'scher Lösung zu Benzfuril $C_{12}H_8O_3$ (s. Diketone) oxydirt.

Substitutionsprodukte des Bittermandelöls. **Chlorbenzaldehyd** $C_7H_5ClO = C_6H_4Cl.CHO$. a. o-Chlorbenzaldehyd. *Bildung.* Durch Erhitzen von o-Chlorbenzylidenchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$ mit Wasser auf 170° (HENRY, *J.* 1869, 508). Lässt sich leichter darstellen durch Oxydation von o-Chlorzimmtsäure mit $KMnO_4$ (STUART, *Soc.* 53, 140). — Flüssig. Riecht stechend. Siedep.: 210—220°; spec. Gew. = 1,29 bei 8°. Verbindet sich leicht mit Natriumdisulfit.

b. p-Chlorbenzaldehyd. *Bildung.* Beim Kochen von p-Chlorbenzylchlorid mit Bleinitratlösung; beim Erhitzen von p-Chlorbenzylidenchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$ mit Wasser im Rohr (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 352). Bei der Destillation von Trichlortribenzylamin mit Bromwasser (BERLIN, *A.* 151, 140). $(C_7H_6Cl)_3N + H_2O + 2Br = C_7H_5ClO + (C_7H_6Cl)_2NH.HBr + HBr$. Beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetzten, Aethylbenzyläther (SINTENIS, *B.* 4, 699). — *Darstellung.* Man kocht (10 Thle.) p-Chlorbenzylbromid $C_6H_4Cl.CH_2Br$ mit (14 Thln.) Bleinitrat und (100 Thln.) Wasser, im CO_2-Strome (JACKSON, WHITE, *B.* 11, 1043). Man übergießt Aethyl-p-Chlorbenzyläther $C_6H_4Cl.CH_2.OC_2H_5$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ERRERA, *G.* 17, 209). — Platten. Riecht nach Bittermandelöl. Schmelzp.: 47,5° (J., W.). Siedep.: 210—213° (SINTENIS). Etwas löslich in kaltem Wasser, viel löslicher in kochendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Verbindung mit Natriumdisulfit ist krystallinisch und schwer löslich.

Dichlorbenzaldehyd $C_7H_4Cl_2O = C_6H_3Cl_2.CHO$. a. (a-)o-Dichlorbenzaldehyd (CHO : Cl : Cl = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Dichlorbenzylidenchlorid $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$ mit Wasser auf 200° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 228). — Feine

Nadeln. Schmelzp.: 68°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Löslich in viel siedendem Wasser, leicht in Alkohol. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

b. (m?-)Dichlorbenzaldehyd. Krystalle. Schmelzp.: 57—58°; Siedep.: 230—233° (GNEHM, *B.* 17, 753). Liefert mit $KMnO_4$ eine bei 152° schmelzende Dichlorbenzoësäure.

Trichlorbenzaldehyd $C_7H_3Cl_3O = C_6H_2Cl_3.CHO$. a. (a-)Trichlorbenzaldehyd (CHO : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Erhitzen von a-Trichlorbenzylidenchlorid $C_6H_2Cl_3.CHCl_2$ mit Wasser auf 260° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 238). Entsteht auch beim Behandeln von 1 Thl. α-Trichlorbenzylidenchlorid mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (SEELIG, *A.* 237, 147). — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 110—111° (B., K.); 112—113° (S.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, leichter in CS_2 und Benzol und noch leichter in $CHCl_3$. Oxydirt sich kaum an der Luft.

b. β-(v-)Trichlorbenzaldehyd ($CH_3.Cl_3$ = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Bei ½ stündigem Erwärmen von 30 g v-Trichlorbenzylidenchlorid mit 250 g rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (SEELIG, *A.* 237, 149). Man giefst die Lösung in Schnee, löst den erhaltenen Niederschlag in Aether und behandelt die Lösung mit $NaHSO_3$. Das ausgeschiedene Doppelsulfit wird abfiltrirt, in Wasser gelöst, die Lösung mit Aether gewaschen und durch Soda zerlegt. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Oxydirt sich kaum an der Luft. Wird durch $KMnO_4$ zu v-Trichlorbenzoësäure oxydirt.

Brombenzaldehyd $C_7H_5BrO = C_6H_4Br.CHO$. a. o-Brombenzaldehyd. *Bildung.* Durch Kochen von o-Brombenzylbromid mit Bleinitrat und Wasser (JACKSON, WHITE, *Am.* 3, 32). — Schmelzp.: 21—22°; Siedep.: 230° (STUART, *Soc.* 53, 140). Oxydirt sich sehr leicht an der Luft.

b. m-Brombenzaldehyd. Flüssig (JACKSON, WHITE).

c. p-Brombenzaldehyd. *Darstellung.* Aus Aethyl-p-Brombenzyläther $C_6H_4Br.CH_2.OC_2H_5$ und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ERRERA, *G.* 17, 206). — Schmelzp.: 57° (JACKSON, WHITE, *B.* 11, 1043).

Brombenzaldehydsulfinsäure $SO_2H.C_6H_3Br.COH$ s. Bd. II, S. 838.

Jodbenzaldehyd $C_7H_5JO = C_6H_4J.COH$. a. o-Jodbenzaldehyd. Schmelzp.: 37° (STUART, *Soc.* 53, 141).

b. p-Jodbenzaldehyd. Schmelzp.: 73° (JACKSON, WHITE).

Nitrobenzaldehyd $C_7H_5NO_3 = C_6H_4(NO_2).CHO$. a. o-Nitrobenzaldehyd. *Bildung.* Entsteht, neben viel m-Nitrobenzaldehyd, beim Eintragen von Bittermandelöl in Salpeterschwefelsäure (RUDOLPH, *B.* 13, 310). Bei der Oxydation von o-Nitrobenzaldoxim mit Chromsäuregemisch (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 829). Bei der Oxydation von o-Nitrozimmtsäureester mit HNO_3 oder mit $KMnO_4$ (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 14, 2803). — *Darstellung.* Man suspendirt 50 g o-Nitrozimmtsäure in 2½ l Wasser, neutralisirt mit Soda und trägt in die filtrirte, durch Eis gekühlte und mit 1 l Benzol vermischte Lösung allmählich 1225 ccm einer kalt gesättigten Lösung von $KMnO_4$ ein. Nach jedem Zusatz von $KMnO_4$ wird lebhaft geschüttelt. Nun löst man den ausgeschiedenen Braunstein durch Zugiefsen einer warmen Lösung von 150 g Natriumsulfit und dann von Salzsäure, hebt die Benzolschicht ab und destillirt sie nach dem Filtriren (EINHORN, *B.* 17, 121). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 43,5—44,5° (G., M.); 46° (F., H.). Riecht in der Kälte nach Bittermandelöl, in der Hitze stechend. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., weniger in Wasser. Liefert mit $NaHSO_3$ eine in glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, die in Wasser leicht löslich ist. Wird von koncentrirter, wässeriger Natronlauge glatt zerlegt in o-Nitrobenzoësäure und o-Nitrobenzylalkohol. Wird von verdünnter Chamäleonlösung zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat o-Nitrozimmtsäure. Liefert, beim Behandeln mit Essigsäure und Zinn oder mit Zinkstaub und NH_3, Anthranil (s. Bd. II, S. 794); mit Zn und HCl entstehen ein gelbes, amorphes Kondensationsprodukt von o-Amidobenzaldehyd und wenig o-Amidobenzylalkohol (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 15, 2105). Verbindet sich mit Hydroxylamin zu o-Nitrobenzaldoxim; mit Aceton zu dem Keton $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ und mit Aldehyd zu $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CHO$. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter wässeriger Cyankaliumlösung, o-Azoxybenzoësäure. Aus o-Nitrobenzaldehyd, Acetessigester und NH_3 entstehen ein Körper $C_{19}H_{20}N_4O_5$ und o-Nitrohydrophenyllutidindicarbonsäureester $C_6H_4(NO_2).C_5H_2N(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. o-Nitrobenzaldehyd, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als o-Nitrobenzoësäure über (SIEBER, SMIRNOW, *M.* 8, 92).

Verbindung mit Acetaldehyd $C_9H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CHO$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemisches von o-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd mit wenig Barytwasser (BAEYER, DREWSEN, *B.* 15, 2861). — Krystallinisch. Schmelzp.: 120°. Liefert mit Ag_2O eine bei 127° schmelzende Säure (Nitrophenyl-β-Milchsäure?), die

mit Kali kein Indigblau abscheidet. Mit Barytwasser werden bei 108—109° schmelzende Nadeln des **Alkohols** $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CH_2(OH)$ erhalten. Natronlauge scheidet aus der Verbindung $C_9H_9NO_4$ Indigblau ab.

Mit Nitrobenzaldehyd isomer ist das Benzoylnitrit (s. Bd. II, S. 738).

Base $C_7H_5N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\ \| \\ CH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig (RUDOLPH, *B.* 13, 311). — $C_7H_5N.HCl$. Blättchen.

Gechlorte Base $C_7H_4ClN = C_6H_3Cl\left\langle\begin{matrix}N\\ CH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus o-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Salzsäure (RUDOLPH). — Schmelzp.: 82—84°. — $C_7H_4ClN.HCl + H_2O$. Blättchen.



o-Nitrobenzaldiacetonamin $C_{13}H_{16}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).\dot{C}H.CH_2.\dot{C}O$. *Bildung.* Bei 5stündigem Kochen von 1 Thl. Diacetonaminoxalat mit 5 Thln. Alkohol und 1 Thl. o-Nitrobenzaldehyd (ANTRICK, *A.* 227, 374). Man löst das ausgeschiedene Salz in verdünnter Salzsäure, übersättigt mit KHO und schüttelt mit Aether aus. — Dickflüssig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol. — $C_{13}H_{16}N_2O_3.HCl$. Säulenförmige Prismen (aus kaltem Wasser). Zersetzt sich bei 200°. — $(C_{13}H_{16}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellrothe Krystalle. Schmilzt bei 193° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_{13}H_{16}N_2O_3)_2.C_2H_2O_4$ (bei 100°). Kleine Krystalle. Zersetzt sich bei 190°. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Nitrobenzaldoxim (Nitrosomethyl-o-Nitrobenzol) $C_7H_6N_2O_3 = CH_2(NO).C_6H_4(NO_2) = C_6H_4(NO_2).CH{:}N.OH$. *Bildung.* Das Chlorid des $C_7H_5ClN_4O_3$ entsteht beim Behandeln von o-Nitro-p-Amidophenylessigsäure mit salpetriger Säure und Salzsäure (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 826). $NH_2.C_6H_3(NO_2).CH_2.CO_2H + 2HNO_2 + HCl = C_7H_5ClN_4O_3 + CO_2 + 3H_2O$. Dieses Diazochlorid liefert, beim Kochen mit absolutem Alkohol, Nitrobenzaldoxim. Aus o-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin (GABRIEL, *B.* 15, 3060). — *Darstellung.* Man übergiefst o-Nitrobenzaldehyd mit (etwas mehr als 2 Mol.) Natronlauge, fügt (1 Mol.) salzsaures Hydroxylamin hinzu, löst das etwa ausgefällte Natriumsalz in Wasser und fällt mit HCl (GABRIEL, *B.* 16, 520). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, weniger in heifsem Ligroïn und CS_2. Löslich in Alkalien. Schmeckt süfs, stechend. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 160°, in NH_3 und Nitrobenzoësäure. $C_7H_6N_2O_3 + H_2O = NH_3 + C_7H_5(NO_2)O_2$. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, o-Nitrobenzaldehyd; ebenso wirkt $KMnO_4$. Beim Kochen mit Eisenoxydsulfatlösung verläuft die Oxydation nach der Gleichung: $2C_7H_6N_2O_3 + O_2 = 2C_7H_5(NO_2)O + N_2O + H_2O$ (G., M., *B.* 14, 2336). Zerfällt, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, in Wasser und o-Nitrobenzonitril. $C_7H_6N_2O_3 = H_2O + C_6H_4(NO_2).CN$. Wird von Schwefelammonium zu o-Amidobenzaldoxim reducirt.

Methyläther $C_8H_8N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CHN.OCH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 2 Thln. o-Nitrobenzaldoxim mit 1,2 Thl. KOH, 2,5 Thln. Holzgeist und 8 Thln. Methyljodid auf 100° (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 2337). Das Produkt wird mit Wasserdämpfen abgetrieben. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 58°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwierig löslich in heifsem Wasser. Unlöslich in Alkalien. Wird von Eisenchlorid nicht oxydirt; mit $KMnO_4$ entsteht o-Nitrobenzoësäure (GABRIEL, *B.* 15, 3058). Wird von rauchender Salzsäure bei 150° zerlegt in CH_3Cl, NH_3 und o-Nitrobenzoësäure.

Brom-o-Nitrobenzaldoxim $C_7H_5BrN_2O_3 = C_6H_3Br(NO_2).CH{:}N.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen des Diazochlorids $Cl.N_2.C_6H_3(NO_2).CH{:}N.OH$ (s. u.) in (10 Thle.) erhitzter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (GABRIEL, MEYER). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 151—153°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in heifsem Benzol.

Nitrosomethyl-o-Nitro-p-Diazobenzolchlorid $C_7H_5ClN_4O_3 = ClN_2.C_6H_3(NO_2).CH{:}N.OH$ ($CH_2 : NO_2 : N_2Cl = 1 : 2 : 4$). *Darstellung.* Zu der Lösung von 1 Thl. Nitroamidophenylessigsäure in 12 Thln. koncentrirter, kalter (*B.* 14, 2334) Salzsäure setzt man, Isoamylnitrit, schüttelt um, giefst 18 Thle. eines Gemisches von (5 Thln.) Alkohol und (1 Thl. Salzsäure) hinzu und dann (25 Thle.) mit Salzsäure geschüttelten Aethers, bis die anfangs gebildeten 2 Schichten wieder verschwinden. Es setzen sich bald rothe Nadeln des Diazochlorides ab, die man mit Aetheralkohol wäscht (GABRIEL, RUD. MEYER, *B.* 14, 826). — Lange, glänzende, blassrothe Nadeln. Verändert sich nicht bei 60—80°. Explodirt bei stärkerem Erhitzen.

b. m-Nitrobenzaldehyd. *Bildung.* Man löst 1 Vol. Bittermandelöl in einer

Mischung von 5 Vol. rauchender Salpetersäure und 10 Vol. Vitriolöl bei 15° (WIDMANN, *B.* 13, 678), fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus wässerigem Alkohol um (BERTAGNINI, *A.* 79, 260). Man löst 110 g KNO_3 in Vitriolöl und trägt, unter Abkühlen, 100 g Bittermandelöl ein, so dass die Temperatur nicht über 5° steigt (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 14, 2802; EHRLICH, *B.* 15, 2010). — Dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 58° (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 9, 1463). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem. Reichlich löslich in Alkohol und Aether. Wird von Oxydationsmitteln in m-Nitrobenzoësäure übergeführt. Dieselbe Säure entsteht beim Behandeln mit alkoholischem Kali. Verbindet sich mit Ammoniak zu Trinitrohydrobenzamid und mit Hydroxylamin zu m-Nitrobenzaldoxim. Aus m-Nitrobenzaldehyd, Acetessigester und NH_3 entsteht m-Nitrohydrophenyllutidindicarbonsäureester $C_6H_4(NO_2).C_5H_2N(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Aus m-Nitrobenzaldehyd, Benzol und Vitriolöl entsteht m-Nitrotriphenylmethan. m-Nitrobenzaldehyd, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als m-Nitrohippursäure über (SIEBER, SMIRNOW, *M.* 8, 91).

Verbindung $[C_7H_5(NO_2)O]_4.PH_3$. *Bildung.* Wie die analoge Verbindung $(C_7H_6O)_4.PH_3$ (S. 4) (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 333). — Pulver. Unlöslich in Alkohol.

Verbindungen von Nitrobenzaldehyd mit Disulfiten (BERTAGNINI, *A.* 85, 190). $C_7H_5(NO_2)O + (NH_4)HSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol. — $C_7H_5(NO_2)O + NaHSO_3$. Blätter. Leicht löslich in siedendem Wasser, weniger in kaltem.

Nitrobenzaldehyd-Anilindisulfit $C_7H_5(NO_2)O + (C_6H_5.NH_2.H_2SO_3)$. Platte Nadeln (SCHIFF, *A.* 195, 301).

Trinitrohydrobenzamid $C_{21}H_{15}N_5O_6 = N_2(C_7H_5.NO_2)_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen vom Nitrobenzaldehyd mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak in der Kälte (BERTAGNINI, *A.* 79, 272). — Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kochendem Alkohol. Scheidet sich aus letzterem in feinen Flocken ab, die aus sehr dünnen Nadeln zusammengesetzt sind. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Alkohol, in Nitrobenzaldehyd und Ammoniak; diese Zersetzung erfolgt augenblicklich, sobald dem Alkohol eine Spur Säure zugesetzt wird.

Trinitroamarin $C_{21}H_{15}N_5O_6$. *Bildung.* Trinitrohydrobenzamid geht beim Erhitzen auf 125—150° oder durch Kochen mit verdünnter Kalilauge in das isomere Trinitroamarin über (BERTAGNINI). — Kleine Warzen (aus Alkohol). Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in kochendem, starkem Alkohol, ziemlich leicht in Aether. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch. Die Salze sind wenig löslich; sie schmecken stark bitter. — $C_{21}H_{15}N_5O_6.HCl$. Nadeln. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

m-Nitrobenzaldiacetonamin $C_{13}H_{16}N_2O_3$. *Bildung.* Wie die analoge o-Nitroverbindung (ANTRICK, *A.* 227, 376). — Dickflüssig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. — $C_{13}H_{16}N_2O_3.HCl$ (bei 100°). Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $(C_{13}H_{16}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Feine, spitze Nadeln (aus ganz verdünnter Salzsäure). Schmilzt bei 230° unter Zersetzung. — Das in kaltem Wasser fast unlösliche Oxalat zersetzt sich bei 200°; löst sich wenig in siedendem Alkohol.

Nitrobenzylidenanilin $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzaldehyd und Anilin (LAZORENKO, *J.* 1870, 760). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

Nitrobenzylidennitranilin $C_{13}H_9N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH.N(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzaldehyd und m-(?)Nitranilin (LAZORENKO). — Blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 114°.

Nitrobenzylidendiureïd $C_9H_{11}N_5O_4 + H_2O = C_6H_4(NO_2).CH(NH.CO.NH_2)_2 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer alkoholischen Harnstofflösung mit m-Nitrobenzaldehyd (SCHIFF, *A.* 151, 194). — Kleine Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 120°. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°.

Nitrobenzaldoxim $C_7H_6N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH:N.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen des m-Nitrodiazoderivates $Cl.N_2.C_6H_3(NO_2).CH:N.OH$ mit 10 Thln. Alkohol (GABRIEL, *B.* 15, 838). Aus m-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin (GABRIEL, *B.* 15, 3060). Beim Erwärmen von ωm-Dinitrostyrol mit H_2SO_4 (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 234). — Lange, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, $CHCl_3$ und Alkalien, schwach in Wasser und CS_2. Liefert mit Chromsäuregemisch m-Nitrobenzaldehyd.

Methyläther $C_8H_8N_2O_3 = C_7H_5N_2O_3.CH_3$. *Darstellung.* Man digerirt ein Gemisch aus 1 g m-Nitrobenzylaldoxim, 0,8 g KOH, 1 g CH_3J und 4 g Holzgeist 1 Stunde lang im Rohr bei 100°. Aus dem Produkt wird das Methyljodid verjagt und der Rückstand mit Wasserdämpfen überdestillirt. Die im Destillat befindlichen Krystalle werden aus Alkohol (von etwa 40%) umkrystallisirt (GABRIEL, *B.* 15, 3061). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 63—63,5°.

Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., etwas weniger leicht in Ligroïn. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 130—140° nicht angegriffen, aber bei 160—170° in CH_3Cl, NH_3 und m-Nitrobenzoësäure zerlegt. Unlöslich in Alkalien. Isomer mit dem Körper $C_6H_4(NO_2).C(N.OH).CH_3$, welcher aus m-Nitroacetophenon $C_6H_4(NO_2).CO.CH_3$ und Hydroxylamin entsteht. Damit ist die Konstitution des Methyläthers erwiesen.

c. p-Nitrobenzaldehyd. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von 10 Thln. p-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ mit 14 Thln. $Pb(NO_3)_2$, 60 Thln. Wasser und 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (FISCHER, GREIFF, *B.* 13, 670). Beim Kochen von p-Nitrophenylnitroakrylsäure $C_9H_6(NO_2)_2O_2$ mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure (BAEYER, *B.* 14, 2317; FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 2577). Entsteht auch beim Kochen des Aethylesters dieser Säure mit viel Wasser (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 212). — *Darstellung.* In die Lösung von 103,5 g p-Nitrozimmtsäuremethylester in 1400 g Vitriolöl trägt man allmählich 135,5 g fein pulverisirten Salpeter ein, so dass sich das Gemisch auf höchstens 60—70° erwärmt. Nach beendeter Reaktion lässt man 6 Stunden lang stehen und gießt dann das Gemisch in die 10fache Menge Eiswasser. Der erhaltene Niederschlag wird 6 Stunden lang mit dreiprocentiger Sodalösung behandelt, dann abfiltrirt, gut gewaschen und mit Wasser destillirt (BASLER, *B.* 16, 2714). Man versetzt eine Lösung von 20 g p-Nitrotoluol in 80—100 g CS_2 mit 45 g CrO_2Cl_2, lässt einige Tage stehen, filtrirt dann, wäscht den Niederschlag mit CS_2 und zerlegt ihn durch Wasser (RICHTER, *B.* 19, 1061). — Lange, dünne Prismen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 106°. Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Ziemlich widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel: koncentrirte Salpetersäure wirkt selbst beim Kochen kaum ein; mit Chromsäuregemisch entsteht aber p-Nitrobenzoësäure (O. FISCHER, *B.* 14, 2525). Wird von Reduktionsmitteln (schon von einer warmen Natriumdisulfitlösung) leicht verändert. Verbindet sich mit NH_3 zu Trinitrohydrobenzamid; mit Anilin entsteht das Anilid $C_7H_4(NO_2).N.C_6H_5$, mit Dimethylanilin Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan. Liefert mit $NaHSO_3$ ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Additionsprodukt, das sich leicht in Wasser löst (FISCHER). Beim Kochen mit koncentrirter wässeriger Cyankaliumlösung entsteht p-Nitrobenzoësäure (HOMOLKA, *B.* 17, 1903). Aus p-Nitrobenzaldehyd, Acetessigester und NH_3 entsteht p-Nitrohydrophenyllutidindicarbonsäureester $C_6H_4(NO_2).C_5H_2N(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. p-Nitrobenzaldehyd, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als p-nitrohippursaurer Harnstoff über.

p-Nitrobenzaldiacetonamin $C_{13}H_{16}N_2O_3$. *Bildung.* Durch 8stündiges Kochen von 10 Thln. Diacetonaminoxalat mit 40 Thln. Alkohol und 8 Thln. p-Nitrobenzaldehyd (ANTRICK, *A.* 227, 379). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 142,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in CS_2, fast unlöslich in Ligroïn. — $C_{13}H_{16}N_2O_3.HCl + H_2O$. Spitze Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei, bräunt sich bei 200° und schmilzt bei 206° unter Verkohlung. — $(C_{13}H_{16}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Flache Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 218° unter Zersetzung. — Das Oxalat ist in Alkohol fast unlöslich und wenig löslich in heißem Wasser.

Nitrobenzylidenanilin $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH.N(C_6H_5)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von p-Nitrobenzaldehyd mit Anilin auf 100° (FISCHER). — Gelbliche Plättchen (aus Aether). Schmelzp.: 93°. Wird von verdünnten Säuren leicht in seine Komponenten zerlegt.

Nitrobenzylaldoxim $C_6H_4(NO_2).CH:N.OH$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2000). Beim Erwärmen von p-Nitrophenyl-α-Nitroakrylsäureester $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2.C_2H_5$ oder ωp-Dinitrostyrol mit Vitriolöl auf 110° und Eingießen der Lösung in Wasser (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 213). — Lange Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 128,5—129°. Wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether. Wird von Schwefelammonium zu Amidobenzaldoxim reducirt.

Dichlor-o-Nitrobenzaldehyd $C_7H_3Cl_2NO_3 = C_6H_2Cl_2(NO_2).CHO$. *Bildung.* Bei langsamem Eintragen von 1 Thl. (m-?)Dichlorbenzaldehyd in 15 Thln. abgekühlte Salpeterschwefelsäure (GNEHM, *B.* 17, 753). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Perlmutterglänzende Blättchen oder Nädelchen. Schmelzp.: 136—138°. Liefert mit Aceton und Natronlauge Tetrachlorindigo.

Amidobenzaldehyd $C_7H_7NO = NH_2.C_6H_4.CHO$. a. o-Aldehyd. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Amidobenzaldoxim mit Eisenchloridlösung (GABRIEL, *B.* 15, 2004). Man erwärmt je 3 g o-Nitrobenzaldehyd mit 50 g Eisenvitriol und NH_3 kurze Zeit auf 90—100° und destillirt das Produkt mit Wasser, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr gelb gefärbt sind. Aus dem Destillat wird durch NaCl der meiste Amidoaldehyd gefällt. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (FRIEDLÄNDER, *B.* 15, 2572; 17, 456). Man stellt aus rohem o-Nitrobenzaldehyd reines Anthranil (s. Bd. II, S. 794) dar und

behandelt dieses mit Eisenvitriol und NH_3 (FRIEDLÄNDER). — Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 39—40° (F.). Nicht unzersetzt destillirbar, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Aeufserst löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich schwer in Wasser, fast unlöslich in Ligroïn. Wird von salpetriger Säure in Salicylaldehyd übergeführt. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat. Erhitzt man längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein bei 240° schmelzendes Kondensationsprodukt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird Carbostyril gebildet. Verwandelt sich beim Aufbewahren über H_2SO_4, schneller bei raschem Erhitzen in eine gelbe, glasartige Masse, die in Alkohol und Aether löslich ist, bei 100° nicht schmilzt und sich mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigt. Von Mineralsäuren wird o-Amidobenzaldehyd in den Körper $C_{14}H_{12}N_2O_2$ umgewandelt. Versetzt man eine verdünnte, wässerige Lösung von o-Amidobenzaldehyd mit etwas Acetaldehyd und einem Tropfen Natronlauge, erwärmt kurze Zeit auf 40—50° und verjagt, nach dem Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4, den überschüssigen Aldehyd, so wird durch überschüssige Natronlauge Chinolin gefällt. $C_7H_7NO + C_2H_4O = C_9H_7N + 2H_2O$. Ganz analoge Kondensationen erfolgen mit anderen Aldehyden (als Acetaldehyd), mit Ketonen $CH_3.CO.R$ und Acetessigester. Liefert, beim Erhitzen mit Malonsäure, β-Carbostyrilcarbonsäure $OH.C_9H_5N.CO_2H$. — o-Amidobenzaldehyd bildet mit $HgCl_2$ ein in Nadeln krystallisirendes Additionsprodukt. — Die Verbindung mit $NaHSO_3$ krystallisirt in leicht löslichen Blättchen. — $(C_7H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, gelbe Prismen (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* 17, 457). Unzersetzt löslich in verdünnter HCl. Wird von Wasser zersetzt.

Acetylderivat. *Darstellung.* Durch sehr kurzes Erhitzen von o-Amidobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* 17, 456; vgl. *B.* 15, 2574). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 70—71°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.CH{:}N.C_6H_4.COH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer koncentrirten, wässerigen Lösung von o-Amidobenzaldehyd mit verdünnter HCl. Das salzsaure Salz scheidet sich aus beim Verdunsten einer Lösung von Amidobenzaldehyd in Salzsäure (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* 17, 457). — Gelbe Flocken, die bei vorsichtiger Behandlung mit Chloroform und Alkohol in kleinen, fast farblosen Tafeln krystallisiren. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 188—189°; bei langsamem Erhitzen wird schon vorher ein amorphes Harz gebildet. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird durch koncentrirte HCl in Amidobenzaldehyd zurück verwandelt. Schwache Base: löst sich in Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt. — $C_{14}H_{12}N_2O.HCl$. Dicke, ziegelrothe Prismen. Wird durch Wasser völlig zersetzt. — $(C_{14}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe, kugelige Aggregate (aus heifser verdünnter Salzsäure).

o-Amidobenzaldoxim $C_7H_8N_2O = NH_2.C_6H_4.CH{:}N.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Nitrobenzaldoxim mit starkem Schwefelammonium (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 2339). — Flache, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 132—133°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Sublimirt langsam, schon auf dem Wasserbade, in glänzenden Nadeln. Liefert, bei der Oxydation mit Eisenchlorid, o-Amidobenzaldehyd.

Methyläther $NH_2.C_6H_4.CH{:}N.OCH_3$ s. Nitrosoäthyl-o-Amidobenzol Bd. II, S. 359.

Acetylderivat $NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH{:}N.OCH_3$ s. Bd. II, S. 359.

Diacetylderivat $C_{11}H_{12}N_2O_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH{:}N.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Amidobenzaldoxim mit Essigsäureanhydrid (GABRIEL, MEYER). — Breite, schief abgestumpfte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127,5—128,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn, kaltem Wasser, Säuren und Alkalien.

b. m-Aldehyd. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig (TIEMANN, LUDWIG, *B.* 15, 2044). — Gelb, amorph. Leicht löslich in Aether und Säuren. — $(C_7H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich.



m-Amidobenzaldiacetonamin $C_{13}H_{18}N_2O = C_6H_4(NH_2).CH . CH_2 . CO$ (NH.C(CH₂)₂.CH₂). *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 30 Thln. einer koncentrirten Zinnchlorürlösung in eine Lösung von 1 Thl. m-Nitrobenzaldiacetonamin in koncentrirter Salzsäure (ANTRICK, *A.* 227, 378). Man übersättigt mit Kali und schüttelt mit Aether aus. — Dickflüssig. Etwas löslich in kaltem Wasser; mischt sich mit Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$; schwer löslich in Ligroïn. — *Oxalat* $C_{13}H_{18}N_2O_2.C_2H_2O_4$. Kleine Krystalle. Schmilzt bei 113° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_{23}H_{17}N_3O$. *Bildung.* Beim Eingiefsen einer Lösung von 2,5 g m-Nitrobenzaldehyd in 50 g heifsem Alkohol, in eine heifse, mit NH_3 übersättigte Lösung von 30 g Eisenvitriol in 120 g Wasser (GABRIEL, *B.* 16, 1999). [Man filtrirt siedend heifs, krystallisirt die beim Abkühlen des Filtrates ausscheidende Verbindung aus Eis-

essig um, löst sie dann in HCl, fällt mit Natron aus und krystallisirt nochmals aus Eisessig um.] Beim Kochen einer Lösung von m-Amidobenzaldoxim mit salzsaurer Eisenchloridlösung. Man übersättigt mit Natron, schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um (GABRIEL). — Gelblichweiſse, verfilzte Nadeln (aus Eisessig). Löslich in HCl. Versetzt man die Lösung in verdünnter HCl mit $PtCl_4$, so fällt das Platinsalz des m-Amidobenzaldehydes aus.

m-Amidobenzaldoxim $C_7H_8N_2O = NH_2.C_6H_4.CH:N.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen einer Lösung von 1 Thl. m-Nitrobenzaldoxim und Natronlauge in eine heiſse, mit NH_3 übersättigte, Lösung von 11 Thln. Eisenvitriol (GABRIEL, *B.* 16, 1998). Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Lösung wird mit HCl schwach angesäuert, dann mit NH_3 ammoniakalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Ligroïn, schwach in kaltem, leicht in heiſsem Benzol. Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid die Verbindung $C_{23}H_{17}N_3O$ (s. S. 26). — $(C_7H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelbe Tafeln.

c. p-Aldehyd. *Bildung.* Aus der Lösung von p-Amidobenzaldoxim in Säuren scheiden sich bald dunkelrothe Nadeln oder eine blutrothe Gallerte ab. Man löst die Nadeln in heiſsem Wasser, setzt Natronlauge hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2002). — Zackige, flache Blättchen. Schmelzp.: 69,5—71,5°. Löslich in Wasser. Wandelt sich bald in eine isomere Modifikation um, löst sich dann nicht mehr in Wasser und schmilzt nicht bei 100°. Beide Modifikationen liefern, beim Kochen mit HCl, dasselbe in rothen Krystallen anschieſsende Hydrochlorid, das durch Wasser theilweise zerlegt wird.

Dimethylamidobenzaldehyd $C_9H_{11}NO = N(CH_3)_2.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylamidophenyltrichloräthylalkohol mit (4 Mol.) alkoholischem Kali (BÖSSNECK, *B.* 19, 1520; 16, 366). $N(CH_3)_2.C_6H_4.CH(CCl_3).OH = CHCl_3 + C_9H_{11}NO$. — Blättchen. Schmelzp.: 73°. Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Dimethylamidobenzaldehyd und Dimethylanilin entsteht Hexamethylleukanilin.

Diäthylamidobenzaldehyd $C_{11}H_{15}NO = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diäthylamidophenyltrichloräthylalkohol $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CH(CCl_3).OH$ mit alkoholischem Kali (BÖSSNECK, *B.* 19, 396). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 41°.

Acetylderivat $C_9H_9NO_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Beim Behandeln des wasserlöslichen p-Amidobenzaldehydes mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2003). — Lange, glänzende Nadeln (aus heiſsem Wasser). Schmelzp.: 154,5—155°.

p-**Amidobenzaldiacetonamin** $C_{13}H_{18}N_2O$. *Bildung.* Wie die analoge m-Verbindung, durch Behandeln von p-Nitrobenzaldiacetonamin mit salzsaurem Zinnchlorür (ANTRICK, *A.* 227, 380). — Flüssig. Mischt sich mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Leicht löslich in Benzol und in heiſsem Wasser. — Oxalat $C_{13}H_{18}N_2O.C_2H_2O_4$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Amidobenzaldoxim $C_7H_8N_2O = NH_2.C_6H_4.CH:N.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Nitrobenzaldoxim mit Schwefelammonium (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2001). — Gelbe, platte Krystalle. Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Natronlauge. Löst sich in Säuren; nach einiger Zeit verwandelt sich die Lösung in eine blutrothe Gallerte, oder es scheiden sich dunkelrothe Nadeln ab, und in der Lösung ist Hydroxylamin vorhanden.

Acetylderivat $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH:N.OH$. *Bildung.* Aus p-Acetamidobenzaldehyd und Hydroxylamin (GABRIEL, HERZBERG). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 205—206°.

Dichlor-o-Amidobenzaldehyd $C_7H_5Cl_2NO = NH_2.C_6H_2Cl_2.CHO$. *Bildung.* Beim Uebersättigen eines Gemisches aus 10 g Dichlornitrobenzaldehyd, 100 g Eisenvitriol und 1 l Wasser mit Ammoniak (GNEHM, *B.* 17, 754). Man destillirt den gebildeten Dichloramidobenzaldehyd mit Wasserdämpfen über und krystallisirt ihn aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn um. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 77—78°. Wenig löslich in Wasser. Löst sich leicht in $NaHSO_3$ und wird daraus durch Säuren oder Alkalien gefällt. Reducirt sehr langsam ammoniakalische Silberlösung. Liefert, mit Aceton und Natronlauge, Dichlorchinaldin.

Thiobenzaldehyd $C_7H_6S = C_6H_5.CHS$. a. α-Modifikation (amorph). *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl (LAURENT, *A.* 38, 320; vgl. ROCHLEDER, *A.* 37, 348). Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von Hydrobenzamid (CAHOURS, *J.* 1847/48, 590). — *Darstellung.* Man löst 50 g reinen Benzaldehyd in 300—400 ccm absolutem Alkohol und leitet Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, mit Sodalösung gewaschen,

dann in Benzol (oder $CHCl_3$) gelöst und mit Alkohol (oder Aether) gefällt (KLINGER, *B.* 9, 1895). — Weifses Pulver. Erweicht bei 83—85° (KLINGER). Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Zerfällt, beim Erhitzen mit viel Kupfer, glatt in CuS und Stilben (KLINGER). $2C_7H_6S + 2Cu = 2CuS + C_{14}H_{12}$. Setzt sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat, um in Dithiobenzoësäure und Dibenzyldisulfid (KLINGER, *B.* 15, 863). $3C_7H_6S + KHS = C_{14}H_{14}S_2 + C_7H_5S_2.K$. Wird von Salpetersäure zu Schwefelsäure, Bittermandelöl und Benzoësäure oxydirt. Geht durch Behandeln mit Säurechloriden, durch wenig Jod oder durch Aethyljodid über in die β-Modifikation. — Verhalten: BÖTTINGER, *B.* 12, 1056.

b. β-Modifikation. *Darstellung.* Man fügt zu einer warmen, koncentrirten Benzollösung von (36 g) α-Thiobenzaldehyd (1/2—1 g) in Benzol gelösten Jods. Es scheiden sich (nach 10—15 Minuten) Krystalle der Verbindung $C_7H_6S.C_6H_6$ ab, die bei 135—140° das Benzol verlieren (KLINGER, *B.* 10, 1877). — Nadeln. Schmilzt bei 225 bis 226° unter Zersetzung. Leicht löslich in heifsem Eisessig, schwieriger in Alkohol, Benzol oder $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen mit viel Kupferpulver, in CuS und Stilben. Wird von alkoholischem Kaliumsulfhydrat sehr schwer angegriffen.

Verbindung $2C_7H_6S.H_2S$. *Bildung.* Entsteht, neben Dithiobenzoësäure und Benzyldisulfid, bei der Einwirkung von (2 Mol.) alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf (1 Mol.) Benzylidenchlorid (KLINGER, *B.* 15, 864). — Dickflüssig, roth. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von verdünnter HNO_3 zu Benzaldehyd und H_2SO_4 oxydirt.

Benzylidendithiomethyläther $C_9H_{12}S_2 = C_6H_5.CH(S.CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Benzaldehyd und Methylmerkaptan (BONGARTZ, *B.* 21, 487). — Flüssig.

Benzylidendimethylsulfon $C_9H_{12}S_2O_4 = C_6H_5.CH(SO_2.CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Benzylidendithiomethyläther oder von Benzylidendithioglykolsäure durch $KMnO_4$ (BONGARTZ, *B.* 21, 486). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163°. Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Aether.

Benzylidendithiodiäthyläther (Benzaldehydäthylmerkaptal) $C_{11}H_{16}S_2 = C_6H_5.CH(S.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemenge aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Merkaptan (BAUMANN, *B.* 18, 885). — Flüssig. Unlöslich in Wasser. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr beständig gegen Alkalien und Säuren.

Benzylidendithio-Di-p-Bromphenyläther (Benzaldehyd-p-Bromphenylmerkaptan) $C_{19}H_{14}Br_2S_2 = C_6H_5.CH(S.C_6H_4Br)$. *Bildung.* Bei 10 Minuten langem Einleiten von HCl in ein erwärmtes Gemisch aus 1 Thl. Benzaldehyd und 3,5 Thln. p-Bromthiophenol (BAUMANN, *B.* 18, 885). Man schüttelt das Produkt mit Natron und krystallisirt es aus Alkohol oder Aether um. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 79—80°.

Benzylidendithioglykolsäure $C_{11}H_{12}S_2O_4 = C_6H_5.CH(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von Benzaldehyd mit Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* 21, 479). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 123—124°. Wird von $KMnO_4$ zu Benzylidendimethylsulfon oxydirt.

p-Chlorthiobenzaldehyd $C_7H_5ClS = C_6H_4Cl.CHS$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine Lösung von p-Chlorbenzaldehyd in absolutem Alkohol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 353). — Blass rosenrothes Pulver. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol.

m-Nitrothiobenzaldehyd $C_7H_5NO_2S = C_6H_4(NO_2).CHS$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von m-Nitrobenzaldehyd (BERTAGNINI, *A.* 79, 269). — Graues Pulver. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt mit Ammoniak sofort in Schwefelammonium und Trinitrohydrobenzamid.

Nitrobenzylidendimethylsulfon $C_9H_{11}NS_2O_6 = C_6H_4(NO_2).CH(SO_2.CH_3)_2$.
a. m-Derivat. *Bildung.* Bei der Oxydation von m-Nitrobenzylidendithioglykolsäure durch $KMnO_4$ (BONGARTZ, *B.* 21, 487). Feine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 178—179°.

b. p-Derivat. Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 247—248° (BONGARTZ).

Nitrobenzylidendithioglykolsäure $C_{11}H_{11}NS_2O_6 = C_6H_4(NO)_2.CH(S.CH_2.CO_2H)_2$.
a. o-Nitroderivat. *Bildung.* Aus o-Nitrobenzaldehyd und Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* 21, 479). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 122—123°.

b. m-Nitroderivat. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 129—130° (BONGARTZ).

c. p-Nitroderivat. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 161—162° (BONGARTZ).

Bittermandelölsulfonsäure $C_7H_5O(SO_3H)$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Schwefelsäureanhydrid (ENGELHARDT, *J.* 1864, 350). — $Mg(C_7H_5SO_4)_2$ (bei 170°). Schöne Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 170°). Warzen. — Aus Bittermandelöl und (2 Mol.) rauchender Schwefelsäure bei höchstens 50° (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 150). — Sehr zerfliefsliche Krystalle.

Benzalimidodisulfonsäure $C_6H_5.CH(SO_3H).NH(SO_3H)$. *Bildung.* Das Salz $C_7H_7NS_2O_6.Na_2 + 3H_2O$ entsteht beim Vermischen von 1 Thl. reinem Benzaldoxim mit 10 Thln. einer Natriumdisulfitlösung (von 30%) (PECHMANN, *B.* 20, 2541). — Das Salz krystallisirt in Nädelchen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol. Verdünnte Säuren und Soda wirken, in der Kälte, nur langsam ein; beim Erwärmen (durch Natronlauge, schon in der Kälte) erfolgt Spaltung nach der Gleichung: $C_7H_7NS_2O_6.Na_2 + 2H_2O = C_6H_5.CHO + Na_2SO_4 + (NH_4)HSO_3$.

Selenbenzaldehyd (Benzylidenselenid) $C_7H_6Se = C_6H_5.CHSe$. *Bildung.* Aus Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und einer alkoholischen Lösung von Selenkalium (COLE, *B.* 8, 1165). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ammoniak, sowie ein Gemenge von Blausäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung auf Selenbenzaldehyd.

2. Aldehyde C_8H_8O.

1. **o-Toluylsäurealdehyd** $CH_3.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Bleinitratlösung (RAYMAN, *Bl.* 27, 498). Bei der Oxydation von o-Xylol durch $CrO_2.Cl_2$ (BORNEMANN, *B.* 17, 1467). — Flüssig. Siedep.: 200°.

2. **m-Toluylsäurealdehyd** $CH_3.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von m-Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Bleinitratlösung (GUNDELACH, *Bl.* 26, 44; vgl. GRIMAUX, LAUTH, *Bl.* 7, 233). Durch Behandeln von m-Xylol mit $CrO_2.Cl_2$ (ETARD, *B.* 14, 848; BORNEMANN, *B.* 17, 1464). — Flüssig. Siedep.: 199°. Spec. Gew. = 1,037 bei 0°; = 1,024 bei 22°. Riecht nach Bittermandelöl. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Xylidenanilin $C_{14}H_{13}N = CH_3.C_6H_4.CH:NC_6H_5$. *Bildung.* Aus m-Toluylaldehyd und Anilin (BORNEMANN, *B.* 17, 1468). — Flüssig. Siedep.: 313—314°. Wird von kalten, verdünnten Mineralsäuren (aber nicht von verdünnten organischen Säuren) in Anilin und Toluylaldehyd zerlegt.

Nitrotoluylaldehyd $C_8H_7NO_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CHO(CHO:NO_2:CH_3 = 1:2:3)$. *Bildung.* Durch Eintröpfeln von (1 Mol.) m-Toluylaldehyd in eine abgekühlte Lösung von (etwas mehr als 1 Mol.) KNO_3 in Vitriolöl (BORNEMANN, *B.* 17, 1473. — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, beim Behandeln mit Aceton und verdünnter Natronlauge, m-Methylindigo.

Dinitrotoluylaldehyd $C_8H_6N_2O_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.CHO$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Toluylaldehyd in eine abgekühlte Lösung von (2 Mol.) KNO_3 in Vitriolöl und Erwärmen des Gemisches auf 80—90° (BORNEMANN, *B.* 17, 1473). Man fällt das Produkt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 110—112°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und warmem Alkohol, schwerer in siedendem Wasser. Giebt mit Aceton und Natronlauge einen blauen Farbstoff.

3. **p-Toluylsäurealdehyd** $CH_3.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Durch Glühen von p-toluylsaurem Calcium mit ameisensaurem Calcium (CANNIZZARO, *A.* 124, 254). Bei der Oxydation von p-Xylol durch CrO_2Cl_2 (BORNEMANN, *B.* 17, 1467). — Flüssig. Siedep.: 204°. Riecht pfefferartig. Oxydirt sich rasch an der Luft zu p-Toluylsäure.

4. **α-Toluylsäurealdehyd** (Phenylacetaldehyd) $C_6H_5.CH_2.CHO$. *Bildung.* Beim Glühen von α-toluylsaurem Calcium mit ameisensaurem Calcium (CANNIZZARO, *A.* 119, 254). Beim Behandeln der Aethylbenzolverbindung $C_2H_5.C_6H_5.2CrO_2Cl_2$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 248). Bei der Destillation von Phenyloxyakrylsäure mit verdünnter Schwefelsäure (BAEYER, *B.* 13, 304; vgl. GLASER, *A.* 147, 100). $C_9H_8O_3 = CO_2 + C_8H_8O$. Beim Erhitzen von α-Phenylmilchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° (ERLENMEYER, *B.* 13, 304). $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H = C_8H_8O + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Kochen von Styrolenalkohol mit Schwefelsäure von 20° (ZINCKE, *A.* 216, 301). $C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH) = C_8H_8O + H_2O$. Man versetzt 1 Thl. Phenylchlormilchsäure $C_6H_5.CHCl.CH(OH).CO_2H$ mit 10 Thln. einer wässerigen Kochsalzlösung und ½ Thl. Soda und destillirt im Dampfstrome, unter allmählichem Zusatz von ¼ Thl. Soda (FORRER, *B.* 17, 982). — *Darstellung.* Man übergiefst (1 Mol.) Phenylchlor-β-Milchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$ mit dem 5 fachen Gewicht Wasser und giebt (2 Mol.) NaOH, gelöst in

dem 3fachen Gewicht Wasser, hinzu. Das Gemisch wird zum Kochen erhitzt und dann ($^3/_4$ Mol.) H_2SO_4, verdünnt mit dem 3fachen Gewicht Wasser, hineingegossen. Der gebildete Aldehyd wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und die im Destillat befindliche wässerige Schicht für sich destillirt, um den darin gelösten Aldehyd zu gewinnen. Im nicht flüchtigen Retortenrückstand bleibt Phenylglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$ gelöst (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 182). — Bleibt bei —10° flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 205 bis207°; spec. Gew. = 1,085 (RADZISZEWSKI, *B.* 9, 372); Siedep.: 193—194° (ETARD). Mit alkoholischem Kali entsteht Benzoësäure. Liefert beim Schütteln mit Schwefelsäure (von 50 %) den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Verbindet sich mit HCN zum Nitril der α-Phenylmilchsäure $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,47—1,50), bei — 10° bis — 15°, entstehen o- und p-Nitrophenylacetaldehyd (FORRER). — $C_8H_8O.NaHSO_3$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol) (RADZISZEWSKI).

Kondensationsprodukt $C_{24}H_{20}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Phenylmilchsäure $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$ mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° (ERLENMEYER, *B.* 13, 304). — Blättchen. Schmelzp.: 102°.

Phenyldichloracetaldehyd $C_8H_6Cl_2O = C_6H_5.CCl_2.CHO$. *Bildung.* Das Hydrochlorid dieses Aldehyds $C_8H_6Cl_2O.HCl$ entsteht beim allmählichen Eintragen von 4 Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 20 Thln. Chloral und 100 Thln. Benzol (COMBES, *Bl.* 41, 382). Man giebt zum Produkte Wasser, destillirt die abgehobene Benzolschicht erst aus dem Wasserbade und dann im Vakuum. — Das Hydrochlorid $C_8H_6Cl_2O.HCl$ siedet im Vakuum unzersetzt bei 175—185°. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Bei der Oxydation entsteht Phenyldichloressigsäure. Kalte Kalilauge entzieht HCl und hinterläfst den Aldehyd $C_8H_6Cl_2O$; beim Erwärmen mit Kali wird aber Benzaldehyd gebildet.

p-Nitrophenylacetaldehyd $C_8H_7NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen des Baryumsalzes der p-Nitrophenylchlormilchsäure mit Wasser (LIPP, *B.* 19, 2647). $C_6H_4(NO_2).CHCl.CH(OH).CO_2H = C_8H_7NO_3 + CO_2 + HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 85—86°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser.

3. Aldehyde $C_9H_{10}O$.

1. **Hydrozimmtsäurealdehyd** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHO$. *Bildung.* Beim Zerlegen der Propylbenzolverbindung $C_3H_7.C_6H_5.2CrO_2Cl_2$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 254). — Flüssig. Siedep.: 208°. Giebt mit $NaHSO_3$ eine krystallisirte Verbindung.

Phenyldibrompropionaldehyd $C_9H_8Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.COH$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine Lösung von Zimmtaldehyd in CS_2 oder $CHCl_3$ (ZINCKE, HAGEN, *B.* 17, 1814). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 100°, unter Abgabe von HBr. Zerfällt, beim Aufbewahren oder schneller beim Kochen mit Kaliumacetat, in HBr und Phenylbromakroleïn $C_6H_5.C_2HBr.CHO$.

Anilinderivat $C_{15}H_{13}Br_2N = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH : N.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Cinnamolanilin $C_6H_5.CH : CH.CH : N.C_6H_5$ und Brom (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 175°.

Pseudocuminidinderivat $C_{18}H_{19}Br_2N = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH : N.C_9H_{11}$. *Bildung.* Aus Cinnamolpseudocumidin und Brom (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 220°.

Naphtylaminderivate $C_{19}H_{15}Br_2N = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH : N.C_{10}H_7$. a. α-Derivat. *Bildung.* Aus α-Cinnamolnaphtylamin und Brom (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 154°.

b. β-Derivat. *Bildung.* Aus β-Cinnamolnaphtylamin und Brom (SCHIFF). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 191°.

2. **Aldehyd** $(CH_3)_2.C_6H_3.CHO$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Mesitylen in CS_2 mit $CrO_2.Cl_2$ (ETARD, *Bl.* 42, 287). — Flüssig. Siedep.: 220—222°.

4. Aldehyde $C_{10}H_{12}O$.

1. **p-Cuminaldehyd** (Cuminol) $C_3H_7.C_6H_4.CHO$. *Vorkommen.* Neben Cymol, im Römischkümmelöle (durch Destillation der Samen von Cuminum Cyminum bereitet) (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 70). Neben Cymol, im flüchtigen Oele des Wasserschierlings (Cicuta virosa) (TRAPP, *A.* 108, 386). — *Bildung.* Beim Kochen von p-Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Bleinitrat und Wasser (ERRERA, *G.* 14, 278). — *Darstellung.* Man destillirt Römischkümmelöl, bis der Siedepunkt auf 190° gestiegen ist, und schüttelt dann den Rückstand mit koncentrirter Natriumdisulfitlösung. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag ab, presst ihn aus und zerlegt ihn durch Destillation mit Sodalösung oder verdünnter Schwefelsäure (KRAUT, *A.* 92, 67). — Flüssig. Riecht nach Kümmelöl. Siedep.: 237°. Spec. Gew. = 0,9832 bei 0°, = 0,9727 bei 13,4° (KOPP, *A.*

94, 317). Siedep.: 103,5° bei 10 mm; 110,2° bei 13,68 mm; 126° bei 19,24 mm; 134,4° bei 42,22 mm; 141,4° bei 57,1 mm; 232° bei 760 mm (KAHLBAUM, Siedetemperatur u. Druck, 86). Wird von verdünnter Salpetersäure zu Cuminsäure, von Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt. Geht, auf geschmolzenes Aetzkali getropft, unter Wasserstoffentwickelung in Cuminsäure über. Wird durch KCN in polymeres Cuminoïn umgewandelt. Beim Einleiten von trockenem Chlor in Cuminol scheint Chlorcuminol $C_6H_3Cl(C_3H_7).CHO$ zu entstehen (GERHARDT, CAHOURS). P_2O_5 wirkt heftig auf Cuminol ein und verharzt es; bei wiederholtem Destilliren über Chlorzink geht Cuminol in Cymol über (LUGININ, *Z.* 1867, 351). Giebt, beim Behandeln mit Blausäure und Salzsäure, Phenylpropylglykolsäure $C_{11}H_{14}O_3$. Bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, entsteht Hydrocuminoïn $C_{20}H_{26}O_2$ und mit Sn und HCl Desoxycuminoïn. Beim Erhitzen mit α-Toluylsäure und Natriumacetat auf 250° wird Isobutylstilben gebildet. $C_{10}H_{12}O + C_8H_8O_2 = C_{17}H_{18} + CO_2 + H_2O$.

Cuminolkalium $C_{11}H_{11}O.K$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cuminol mit festem Aetzkali; beim Erwärmen von Cuminol mit Kalium, wobei eine heftige Reaktion eintritt (GERHARDT, CAHOURS). — Gelatinöse Masse. Zerfällt mit Wasser sofort in Cuminol und Aetzkali. — Bei der Einwirknng von Cuminylchlorid $C_{14}H_{11}O.Cl$ auf Cuminolkalium entsteht ein schweres Oel, Cuminyl $(C_{10}H_{11}O)_2$, das oberhalb 300° unter Zersetzung siedet. Es löst sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, wenig in kaltem. Bei gelindem Erwärmen mit wenig Kali zerfällt es in Cuminsäure und Cuminol. $(C_{10}H_{11}O)_2 + KHO = C_{10}H_{11}O_2K + C_{10}H_{12}O$. — Auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid oder Benzoylchlorid auf Cuminolkalium entsteht wesentlich Cuminyl (CHIOZZA, *A.* 84, 102).

Cuminol und Natrium. Trägt man Natrium in eine Lösung von Cuminol in Toluol ein, so bildet sich ein Gemisch von Cuminolnatrium und Natriumcuminalkoholat, neben einem Oele (Cuminyl $C_{20}H_{22}O_2$?). $2C_{10}H_{12}O + 2Na = C_{10}H_{11}O.Na + C_{10}H_{13}.ONa$. Behandelt man das Produkt mit Wasser, so resultiren Cuminol, Cuminalkohol und Natron (CHURCH, *A.* 128, 300). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Cuminollösung bildet sich ein indifferenter Körper $C_{16}H_{18}O_2$, der aus Alkohol in grofsen Nadeln krystallisirt und in kochendem Wasser fast ganz unlöslich ist. Beim Befeuchten mit reiner Schwefelsäure giebt er eine violettblaue Farbenreaktion (CLAUS, *A.* 137, 104).

Cuminol und Alkalidisulfite (BERTAGNINI, *A.* 85, 275). $C_{10}H_{12}O.NaHSO_3 + H_2O$. Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Alkalisulfitlösungen. Löst sich in Wasser, die Lösung ist sehr unbeständig.

Cuminolglykose $C_{10}H_{12}O.C_6H_{12}O_6$. Darstellung und Verhalten wie bei Benzaldehydglykose (S. 4) (SCHIFF, *A.* 244, 22).

Hydrocuminamid $C_{30}H_{36}N_2 = N_2(C_{10}H_{12})_3$. *Bildung.* Aus Cuminol und Ammoniak (BORODIN, *B.* 6, 1253; vgl. SIEVEKING, *A.* 106, 259). — *Darstellung.* Man leitet trockenes Ammoniakgas, unter Druck, in die Lösung von 1 Vol Cuminol in 1 Vol. absoluten Alkohol und viel absoluten Aether, bringt die Flüssigkeit in ein Kältegemisch zum Krystallisiren und stellt sie dann über H_2SO_4 unter die Luftpumpe (UEBEL, *A.* 245, 304). — Nadeln. Schmelzp.: 65°. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Aether. Dicke, zähe Flüssigkeit. Geht beim Erhitzen über in eine isomere **Base** $C_{30}H_{36}N_2$. Letztere entsteht auch direkt durch Erhitzen von Cuminol mit wässerigem Ammoniak auf 120—130°.

Die **Base** $C_{30}H_{36}N_2$ krystallisirt aus Alkohol in voluminösen Flocken, aus Benzol in kleinen Warzen. Schmelzp.: gegen 205° (BORODIN). Fast unlöslich in Wasser, löslich in 38 Thln. kochenden Alkohols, sehr leicht in Benzol. Das in Wasser schwer lösliche Sulfat krystallisirt in Nadeln, die bei 192° schmelzen.

Diisopropylbenzylidenäthylendiamin $C_{22}H_{28}N_2 = (C_9H_{11}CH:N)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus Cuminol und Aethylendiamin bei 120° (MASON, *B.* 20, 270). — Nadeln. Schmelzp.: 63—64°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Wird durch Säuren in seine Komponenten zerlegt.

Cuminoläthylenanilin $C_{24}H_{26}N_2 = C_9H_{11}.CH\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Aus Cuminol und Aethylenanilin $C_2H_4(NH.C_6H_5)_2$ bei 100° (MOOS, *B.* 20, 733). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether. Wird durch Säuren in Cuminol und Aethylenanilin gespalten.

Cumin-p-Toluidin $C_{17}H_{19}N = C_3H_7.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Toluidin in eine alkoholische Lösung von Cuminol (UEBEL, *A.* 245, 292). — Grofse, glänzende Tafeln. Schmelzp.: 51°.

p-Cuminamidophenol $C_{16}H_{17}NO = C_3H_7.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Amidophenol in eine alkoholische Lösung von Cuminol (UEBEL, *A.* 245, 296). — Glänzende trimetrische Tafeln. Schmilzt bei 183° unter Zersetzung.

Cumylenthymoläther $C_{30}H_{38}O_2 = C_9H_{11}.CH(O.C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Cumylenchlorid $C_{10}H_{12}Cl_2$ (aus Cuminol und PCl_5), Thymol und Aetzkali (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 43). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 157°.

Cumylendiacetat $C_{14}H_{18}O_4 = C_9H_{11}.CH(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Cumylenchlorid $C_9H_{11}.CHCl_2$ und Silberacetat (SIEVEKING, *A.* 106, 258). — Krystalle.

Cumylendibenzoat $C_{24}H_{22}O_4 = C_9H_{11}.CH(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Cumylenchlorid und Silberbenzoat (TÜTTSCHEW, *A.* 109, 368). — Nadeln. Schmelzp.: 88°. Nicht unzersetzt flüchtig.

Cumylendiacetamid $C_{14}H_{20}N_2O_2 = C_9H_{11}.CH(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cuminol mit Acetamid auf 170—180° (RAAB, *B.* 8, 1150). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen in verdünnten Säuren, in Cuminol, NH_4Cl und Essigsäure.

Cuminol und **Urethan** verbinden sich, bei Gegenwart von etwas Salzsäure, zu einem krystallisirten Körper, der sich wenig in Aether, aber leicht in warmem Alkohol löst (BISCHOFF, *B.* 7, 1079).

Cumylendibenzamid $C_{24}H_{24}N_2O_2 = C_9H_{11}.CH(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cuminol mit Benzamid (RAAB, *B.* 8, 1150). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 224°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Cuminaldoxim $C_{10}H_{13}NO = C_3H_7.C_6H_4.CH:N.OH$. *Bildung.* Aus Cuminol und Hydroxylaminlösung (WESTENBERGER, *B.* 16, 2994). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°. Destillirt nicht unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Nitrocuminol $C_{10}H_{11}NO_3 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHO$. a. o-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrocumenylakrylsäure $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H$ mit Chamäleonlösung (EINHORN, HESS, *B.* 17, 2019). — Liefert mit Natronlauge einen blauen Farbstoff.

b. m-Derivat. *Bildung.* Beim Eintropfen von Cuminol in eine stark gekühlte Mischung von 1 Thl. Salpetersäure und 2 Thln. Schwefelsäure (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 76). Man giefst die Lösung in Schnee, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit warmer Sodalösung und krystallisirt ihn aus Alkohol um (WIDMAN, *B.* 15, 167). Beim Behandeln von Aethylcumyläther $C_3H_7.C_6H_4.OC_2H_5$ mit rauchender Salpetersäure (ERRERA, *G.* 14, 285). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 54°. Verbindet sich mit Natriumdisulfit. Wird von Chromsäuregemisch zu Nitrocuminsäure oxydirt.

2. **Isocuminaldehyd** (?). *Bildung.* Entsteht, neben Terecuminaldehyd, beim Zerlegen der Cymolverbindung $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2$ (aus Terpentinölcymol) mit Wasser (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, 259). Man bindet die beiden Aldehyde an $NaHSO_3$ und krystallisirt die Doppelsalze wiederholt aus Alkohol um; das Salz des Isocuminaldehyds ist darin weniger löslich. — Gleicht im Ansehen und Geruch ganz dem Campher. Schmelzp.: 80°; Siedep.: 220°. Oxydirt sich an der Luft zu Isocuminsäure, die bei 51° schmilzt und in glänzenden Nadeln krystallisirt.

3. **Terecuminaldehyd.** *Bildung.* Siehe Isocuminaldehyd. — Flüssig; erstarrt nicht in der Kälte. Siedep.: 219—220°. Oxydirt sich sehr langsam an der Luft und liefert dabei bei 128—129° schmelzende Terecuminsäure, die von schmelzendem Kali zu p-Toluylsäure oxydirt wird.

4. **p-Tolylpropionaldehyd** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.CHO$. *Bildung.* Beim Behandeln der Verbindung $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2$ (aus Camphercymol) mit Wasser (RICHTER, SCHÜCHNER, *B.* 17, 1932). — Flüssig. Siedep.: 222—223°; spec. Gew. = 0,9941 bei 13°. Riecht pfefferminzartig. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, p-Toluylsäure und mit $KMnO_4$ Terephtalsäure. — $C_{10}H_{12}O.NaHSO_3$. Perlmutterglänzende Blättchen.

5. **Aldehyd** $C_2H_5.C_6H_4.CH_2.CHO$. *Bildung.* Beim Behandeln der Verbindung des Diäthylbenzols $C_6H_4(C_2H_5)_2.2CrO_2Cl_2$ mit Wasser (ÉTARD, *A. ch.* [5] 22, 255). — Flüssig. Riecht nach Cuminaldehyd. Mit Wasserdämpfen flüchtig; zersetzt sich beim Erhitzen für sich auf 220°. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

5. **Aldehyde** $C_{12}H_{16}O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Amyltoluol in CS_2 mit $CrO_2.Cl_2$ entstehen 2 Aldehyde $C_{12}H_{16}O$, die bei 230—245° sieden (ÉTARD, *Bl.* 42, 287).

B. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O$.

1. **Zimmtaldehyd** (Zimmtöl) $C_9H_8O = C_6H_5.CH:CH.CHO$. *Vorkommen.* Im Zimmtöl oder Cassiaöl, neben einem Kohlenwasserstoff. Das sogen. „Zimmtblätteröl“ (durch Destillation der Blätter von Cinnamomum Ceylanicum von Ceylon) enthält keinen

Zimmtaldehyd, sondern ein Terpen $C_{10}H_{16}$ und Eugenol (?) (STENHOUSE, *A.* 95, 103). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Styron mit Platinmohr (STRECKER, *A.* 93, 370). Beim Glühen von zimmtsaurem mit ameisensaurem Calcium (PIRIA, *A.* 100, 105). Beim Sättigen eines Gemenges von Bittermandelöl und Acetaldehyd mit Salzsäuregas und Erhitzen (CHIOZZA, *A.* 97, 350). $C_7H_6O + C_2H_4O = C_9H_8O + H_2O$. Bei 8—10tägigem Stehen bei 30° von 10 Thln. Benzaldehyd mit 15 Thln. Acetaldehyd, 900 Thln. Wasser und 10 Thle. Natronlauge (von 10%) (PEINE, *B.* 17, 2117). Entsteht in kleiner Menge bei der Verdauung von Fibrin durch Pankreas (OSSIKOVSZKY, *B.* 13, 326). — *Darstellung.* Aus Zimmt. a. Echtes Zimmtöl (Oleum cinnamomi acuti) wird durch Destillation des, von der verkorkenden Rinde befreiten, Bastes von Cinnamomum Ceylanicum *Breyn* (Ceylon, Borneo, Südamerika u. s. w.) mit Salzwasser bereitet. Der Ceylonzimmt hält etwa 1% Oel. — b. Zimmtcassiaöl wird aus Cinnamomum Cassia *Blume* (südliches China, Cochinchina ...) bereitet.

Aus dem Cassiaöl isolirte ROCHLEDER (*J.* 1850, 509) ein in Blättern krystallisirendes Stearopten $C_{28}H_{30}O_5$ (?), das durch koncentrirte Salpetersäure in Nitrobenzoësäure überzugehen scheint. Beim Kochen mit Natriumdisulfit zerfällt das Stearopten in eine Säure $C_{21}H_{22}O_5$ (?) und einen Körper $C_{14}H_{16}O$ (ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1854, 590).

c. Als Holzcassia (cassia lignea) wird zuweilen eine gute Zimmtcassia bezeichnet, an anderen Orten aber eine sehr geringe Sorte Malabarzimmt.

Reinigung des Zimmtöles. Man schüttelt 50 Thle. Oel mit 90 Thln. einer koncentrirten Lösung von Natriumdisulfit (von 50%), wäscht den Niederschlag mit kaltem Alkohol und zerlegt ihn durch verdünnte Schwefelsäure (40 ccm Vitriolöl und 40 ccm Wasser auf 100 ccm der Lösung von $NaHSO_3$) (BERTAGNINI, *A.* 85, 271). Man destillirt, schüttelt das Destillat mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand im Vakuum (PLINE, *B.* 17, 2109). — Man schüttelt Zimmtöl mit koncentrirter Salpetersäure, filtrirt nach einigen Stunden die Krystalle ab und zerlegt sie durch Wasser (DUMAS, PELIGOT, *A.* 14, 65). — Verhalten des Zimmtaldehyds: DUMAS, PELIGOT.

Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Siedet unzersetzt bei 128—130° bei 20 mm (PEINE, *B.* 17, 2110). Spec. Gew. = 1,0497 bei 20°/4°; Brechungsvermögen $\mu_\alpha = 1{,}60852$ (BRÜHL, *A.* 235, 18). Schwerer als Wasser. Geht bei der Oxydation zunächst in Zimmtsäure, dann in Bittermandelöl und Benzoësäure über. Wird von Cyankalium in einen amorphen Körper $(C_9H_8O)_x$ (?) umgewandelt (ZINCKE, HAGEN, *B.* 17, 1814). Bei anhaltendem Behandeln mit Chlorgas, schliefslich in der Wärme, entsteht Tetrachlorzimmtöl $C_9H_4Cl_4O$, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, unzersetzt sublimirt und sich nicht mit Ammoniak verbindet (D., P., *A.* 14, 60). Bei der Einwirkung starker Säuren (H_2SO_4, HCl, HNO_3) auf Zimmtöl entstehen verschiedene Harze (MULDER, *A.* 34, 157). Verbindet sich mit Anilin zu Zimmtanilid; mit Anilin und HCl entsteht bei 200° Phenylchinolin $C_{15}H_{11}N$.

Harze gebildet bei der Oxydation von Zimmtöl an der Luft: MULDER, *A.* 34, 149.

Additionsprodukte des Zimmtöls. $C_9H_8O.HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Zimmtöl (DUMAS, PEIGOT). Wirkt die Salzsäure in der Wärme ein, so entstehen zwei Harze $C_{14}H_{12}O$ und $C_{20}H_{16}O$ (MULDER, *A.* 34, 158). — $(C_9H_8O)_6.KJ.3J$ (?). Metallglänzende, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 22,5°. Leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Wasser zersetzt (APJOHN, *A.* 28, 314).

$C_9H_8O.HNO_3$. *Bildung.* Beim Vermischen von Zimmtöl mit starker Salpetersäure (DUMAS, PELIGOT). — Scheidet sich bei rascher Bildung in Blättchen, bei langsamer in schiefen, rhombischen Prismen ab. Löst sich in Alkohol und Aether (MULDER, *A.* 34, 167). Wird von Wasser in seine Bestandtheile zerlegt.

$C_9H_8O + NH_4.HSO_3$. Blättchen (BERTAGNINI, *A.* 85, 275). Entwickelt bei Glühen mit Kalkhydrat Triphenylamin $N(C_6H_5)_3$ (GÖSSMANN, *A.* 100, 57). — $C_9H_8O.NaHSO_3$. Lange Nadeln (aus Alkohol) (BERTAGNINI). — $C_9H_8O.KHSO_3$. Schuppen (aus Alkohol). Löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in koncentrirter Kaliumdisulfitlösung (B.).

Hydrocinnamid $C_{27}H_{24}N_2 = N_2(C_6H_5.C_3H_3)_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in Zimmtöl (LAURENT, *J. pr.* 27, 309; vgl. DUMAS, PELIGOT; MULDER). Freier Zimmtaldehyd wird von NH_3 verharzt. Leitet man NH_3 in eine Lösung von 1 Vol. Zimmtaldehyd in 3—4 Vol. absoluten Alkohols, so scheidet sich ein Körper $C_{54}H_{51}N_5$ ($= 6C_9H_8O + 5NH_3 - 6H_2O$) in Nadeln ab, die bei 106—108° schmelzen (PEINE, *B.* 17, 2110). Versetzt man eine alkoholische Lösung dieses Körpers mit überschüssiger Salzsäure, so fällt salzsaures Hydrocinnamid aus, das man in Alkohol löst, mit Aether ausfällt und durch NH_3 zerlegt. Mehr Hydrocinnamid erhält man durch mehrwöchentliches Stehenlassen einer ätherischen Lösung von Zimmtaldehyd mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (PEINE). — Nadeln. Schmelzp.: 106° (PEINE). Wird durch Erhitzen

mit rauchender Salzsäure auf 240—250° nicht verändert. — $C_{27}H_{24}N_2.HCl + 3H_2O$. Platte Tafeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 220—221° (PEINE). Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn; löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Wird bei 100° wasserfrei (PEINE). — $(C_{27}H_{24}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (PEINE).

Harze aus Zimmtöl und NH_3: MULDER, *A.* 34, 149.

Diphenylallylidenäthylendiamin $C_{20}H_{20}N_2 = (C_8H_7.CH:N)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Durch Vermischen von Zimmtaldehyd und Aethylendiamin (MASON, *B.* 20, 271). — Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 109—110°. Mäfsig löslich in Aether; leicht in Alkohol und Benzol. Säuren scheiden sofort Zimmtaldehyd ab.

Zimmtanilid $C_{15}H_{13}N = C_9H_8.NC_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Zimmtaldehyd mit Anilin (DÖBNER, MILLER, *B.* 16, 1665; PEINE, *B.* 17, 2117). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und in heifsem Alkohol. Wird beim Erwärmen mit Alkalien in seine Komponenten zerlegt. Liefert mit HCl ein ziemlich beständiges Salz. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Säuren.

Salze: PEINE. — $C_{15}H_{13}N.HCl$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 149°. — $(C_{15}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. — $(C_{15}H_{13}N)_2.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 157°.

Cinnamolpseudocumidin $C_{18}H_{19}N = C_9H_8.N.C_9H_{11}$. *Bildung.* Aus Zimmtaldehyd und Pseudocumidin (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°.

Cinnamolnaphtylamin $C_{19}H_{15}N = C_9H_8.N.C_{10}H_7$. a. α-Derivat. *Bildung.* Aus Zimmtaldehyd und α-Naphtylamin (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Blätter und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°.

b. β-Derivat. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 95—96° (SCHIFF).

Cinnamolurethan $C_{15}H_{20}N_2O_4 = C_9H_8(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Zimmtöl, Aethylurethan und wenig Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 1079). — Aeufserst feine, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 135—143°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Wird durch Kochen mit Wasser, oder schneller mit verdünnten Säuren, in seine Bestandtheile zerlegt.

Zimmtaldehydhydrocyanid $C_9H_8O.HCN$ s. Nitril der Phenyl-α-Oxycrotonsäure $C_{10}H_{10}O_3$ Bd. II, S. 1068.


$NH.C(CH_3)_2.CH_2$

Cinnamidiacetonamin $C_{15}H_{19}NO + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_5.CH:CH.CH.CH_2—CO$. *Bildung.* Bei 15stündigem Kochen von 6 Thln. Diacetonaminoxalat mit 25 Thln. Alkohol und 5 Thln. Zimmtaldehyd (ANTRICK, *A.* 227, 371). Man zerlegt das ausgeschiedene Oxalat durch Kalilauge und schüttelt mit Aether aus. — Kleine, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 49°. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

Zimmtaldoxim (Phenylakrylaldoxim) $C_9H_9NO = C_6H_5.CH:CH.CH:N.OH$. *Bildung.* Beim Digeriren bei 30—50° von Zimmtaldehydhydrocyanid mit $NH_3O.HCl$, Na_2CO_3 und wässerigem Alkohol (BORNEMANN, *B.* 19, 1512). — Aeufserst feine, seideglänzende Nadeln (aus Benzol oder Wasser). Schmelzp.: 134—136°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in Alkalien.

Benzoat $C_{16}H_{13}NO_2 = C_9H_8N.O.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Zimmtaldoxim und Benzoylchlorid, in der Kälte (BORNEMANN, *B.* 19, 1513). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Phenyl-β-Bromakroleïn $C_9H_7BrO = C_6H_5.CBr:CH.CHO$. *Bildung.* Man löst 10 Thle Zimmtaldehyd in 35 Thln. Essigsäure, giebt 12 Thle. Brom hinzu und kocht nach Hinzufügung von etwas mehr als der theoretischen Menge K_2CO_3 (um alle Essigsäure und 1 Atom Brom zu sättigen) (ZINCKE, HAGEN, *B.* 17, 1815). — Grofse, stark glänzende, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 72—73°. Sehr beständig. Verbindet sich nicht mit Brom. Liefert mit CrO_3 (und Essigsäure) Phenylbromakrylsäure (Schmelzp.: 130°).

Phenylhydrazinderivat $C_{14}H_{13}BrN_2 = C_6H_5.CBr:CH.CH.N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylbromakroleïn und Phenylhydrazin, in essigsaurer Lösung (ZINCKE, HAGEN, *B.* 17, 1815). — Breite, gelbe, glänzende Blätter. Schmelzp.: 129—130°.

Nitrozimmtaldehyd $C_9H_7NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CHO$. a. o-Derivat. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen der Verbindung von o-Nitrophenyl-β-Milchsäurealdehyd und Acetaldehyd mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, DREWSEN, *B.* 16, 2207). Entsteht, neben p-Nitrozimmtaldehyd, beim Eintragen von 25 g Zimmtaldehyd in eine abgekühlte Lösung von 20 g KNO_3 in 500 g Vitriolöl (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2336). Man fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in möglichst wenig kochendem, absolutem Alkohol und giefst das gleiche Volumen einer Lösung von $NaHSO_3$ hinzu. Man schüttelt um, kühlt dann rasch ab und trägt festes Kochsalz in die Lösung ein. Hierdurch wird nur p-Nitrozimmtaldehyd (an $NaHSO_3$ gebunden) ausgefällt. Man lässt 12 Stunden stehen, filtrirt

dann und versetzt das Filtrat mit dem 10fachen Volumen Wasser. Man giefst hierauf allmählich Vitriolöl hinzu und schüttelt mit Benzol aus. Der in das Benzol übergegangene o-Nitrozimmtaldehyd wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Wasser, schwerer in Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem Wasser. Wird von Ag_2O in o-Nitrozimmtsäure übergeführt. Liefert bei der Reduktion Chinolin.

b. m-Derivat. *Bildung.* Man versetzt ein Gemisch aus 100 g m-Nitrobenzaldehyd, 2 l Alkohol und 2 l Wasser mit 35 g käuflichem Acetaldehyd und 70 g Natronlauge (von 10%), lässt 12 Stunden lang stehen und filtrirt ab. Der Niederschlag wird bei 30—40° getrocknet, mit wenig Aether gewaschen und aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (KINKELIN, *B.* 18, 484). Beim Kochen des Additionsproduktes von Acetaldehyd an m-Nitrophenylmilchsäurealdehyd mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid u. s. w. (GÖHRING, *B.* 18, 720). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 116°. Schwer löslich in heifsem Wasser, in kaltem Alkohol oder Aether, leicht in Benzol und Eisessig.

c. p-Derivat. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von rohem p-Nitrophenylmilchsäurealdehyd (Einwirkungsprodukt von 2procentiger Natronlauge auf ein abgekühltes Gemisch von p-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd) mit Essigsäureanhydrid (GÖHRING, *B.* 18, 372). Man verjagt das Essigsäureanhydrid und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. Beim Nitriren von Zimmtaldehyd (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2336). — *Darstellung.* Siehe o-Nitrozimmtaldehyd. Man löst die Verbindung $C_9H_7(NO_2)O.NaHSO_3$ in Wasser, giebt Vitriolöl hinzu und schüttelt mit Aether aus. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in Lösungsmitteln.

Nitrophenyl-β-Bromakroleïn $C_9H_6BrNO_3 = C_6H_4(NO_2).CBr:CH.CHO$. *Bildung.* Beim Auflösen von Phenyl-β-Bromakroleïn in kalt gehaltener Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) entstehen 2 Nitroderivate, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol trennt. Die α-Verbindung scheidet sich hierbei zuerst aus (ZINCKE, HAGEN, *B.* 17, 1816).

a. α-Derivat. Gelbliche Nädelchen oder kompaktere Krystalle. Schmelzp.: 136°. Liefert mit $SnCl_2$ einen, fast schwarze Krystalle bildenden, Körper. Mit Phenylhydrazin entsteht eine rubinrothe, in Alkohol schwer lösliche Verbindung, die unter Zersetzung bei 154° schmilzt.

b. β-Derivat. Lange, durchsichtige, gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 96—97° (ZINCKE, HAGEN, *B.* 17, 1817). Bedeutend leichter löslich als das α-Derivat. Liefert mit Phenylhydrazin eine in grofsen, gelben Blättchen krystallisirende Verbindung, die unter Zersetzung bei 134° schmilzt.

c. m-Nitrophenylbromakroleïn. *Bildung.* m-Nitrozimmtaldehyd nimmt, in Eisessig gelöst, leicht 2 Atome Brom auf und bildet ein öliges Additionsprodukt, das schon an der Luft HBr abgiebt. Beim Erwärmen mit Natriumacetatlösung zerfällt es in HBr und Nitrophenylbromakroleïn (KINKELIN, *B.* 18, 485). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 90°.

Phenylhydrazinderivat $C_{15}H_{12}BrN_3O_2$. Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120° (KINKELIN, *B.* 18, 485).

Zimmtaldehydphenylmerkaptal $C_{21}H_{18}S_2 = C_6H_5.C_2H_2.CH(S.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1 Mol. Zimmtaldehyd und 2 Mol. Thiophenol (BAUMANN, *B.* 18, 885). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 80—81°.

Zimmtaldehyd-p-Bromphenylmerkaptal $C_{21}H_{16}Br_2S_2 = C_6H_5.C_2H_2.CH(S.C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Aus Zimmtaldehyd, p-Bromthiophenol und HCl (BAUMANN, *B.* 18, 885). — Lange Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmilzt nicht unzersetzt bei 105—107°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Zimmtaldehydthioglykolsäure $C_{11}H_{12}SO_2 = C_6H_5.CH:CH.CH_2.S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Behandeln von Zimmtaldehyddithioglykolsäure (s. u.) mit Zinkstaub, in alkalischer Lösung (BONGARTZ, *B.* 21, 481). Man fällt die Lösung durch HCl. — Seideglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 76—77°.

Zimmtaldehyddithioglykolsäure $C_{13}H_{14}S_2O_4 = C_6H_5.CH:CH.CH(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen von Zimmtaldehyd mit Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* 21, 481). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 142—143°. Wird von Zinkstaub und Alkali in Thioglykolsäure und Zimmtaldehydthioglykolsäure $C_{11}H_{12}SO_2$ zerlegt.

2. α-Methylzimmtaldehyd $C_{10}H_{10}O = C_6H_5.CH:C(CH_3).CHO$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen von 100 g Benzaldehyd gelöst in 1 l Alkohol und 5 l Wasser mit 58 g Propionaldehyd und 70 g Natronlauge (von 10%) (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 526). Man säuert mit Essigsäure an, hebt das gebildete Oel ab und schüttelt die wässerige Lösung mit Aether. Das Oel wird mit dem ätherischen Auszug vereinigt und dann im Vakuum

fraktionnirt. Man reinigt den Aldehyd durch Binden an $NaHSO_3$. — Hellgelbes Oel. Siedep.: 150° bei 100 mm. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

m-Nitromethylzimmtaldehyd $C_{10}H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH:C(CH_3).CHO$. *Bildung.* Aus 100 g m-Nitrobenzaldehyd, gelöst in 2 l Alkohol und 4 l Wasser, 40 g Propionaldehyd und 70 g Natronlauge (von 10%) (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 530). — Dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, schwer in heifsem Wasser. Wird von ammoniakalischer Eisenvitriollösung zu Amidomethylzimmtaldehyd reducirt, während mit Sn und HCl eine Base $C_{10}H_{11}N$ entsteht.

Anilid $C_{22}H_{21}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:C(CH_3).CH(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Stehen von Methylzimmtaldehyd mit Anilin (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 531). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°.

m-Amidomethylzimmtaldehyd $C_{10}H_{11}NO = NH_2.C_6H_4.CH:C(CH_3).CHO$. *Bildung.* Beim Eingiefsen einer alkoholischen Lösung von 5 g m-Nitromethylzimmtaldehyd in ein heifses Gemisch von 80 g Eisenvitriol und Ammoniak (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 1248). Man filtrirt uud schüttelt das Filtrat mit Aether aus. — Krystallinisch. Schmelzp.: 60°. Sehr unbeständig; wandelt sich bald in eine gelbe, amorphe, unlösliche Modifikation um.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}NO_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH:C(CH_3).CHO$. *Bildung.* Aus Amidomethylzimmtaldehyd und Essigsäureanhydrid (M., K., *B.* 19, 1249). — Kurze, dicke Prismen (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 120°.

C. Aldehyd $C_nH_{2n-12}O$.

o-Nitrocinnamenylakroleïn $C_{11}H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CH:CH.CHO$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von 6procentiger Natronlauge in ein gekühltes Gemisch aus 1 Thl. o-Nitrozimmtaldehyd und 7—8 Thln. Acetaldehyd (EINHORN, *B.* 17, 2026). $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CHO + CH_3.CHO = C_{11}H_9NO_3 + H_2O$. — Schwefelgelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 153°.

D. Aldehyde $C_nH_{2n-14}O$.

Naphtaldehyde $C_{11}H_8O = C_{10}H_7.CHO$.

1. **α-Naphtaldehyd.** *Bildung.* Man suspendirt 2,8 g α-Naphtobenzylalkohol $C_{10}H_7.CH_2.OH$ in verdünnter H_2SO_4 und trägt allmählich 1,75 g $K_2Cr_2O_7$ ein (BAMBERGER, LODTER, *B.* 21, 259). — Zähflüssig. Siedep.: 291,6° (kor.). — $C_{11}H_8O.NaHSO_3$. Glänzende Blättchen.

2. **β-Naphtaldehyd.** *Bildung.* Durch Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und β-naphtoësaurem Calcium (BATTERSHALL, *A.* 168, 116). Durch Kochen von β-Naphtylchlorid $C_{10}H_7.CH_2.Cl$ (oder Bromid) mit Bleinitratlösung (SCHULZE, *B.* 17, 1530). Bei der Oxydation von β-Naphtylmethylalkoholat $C_{10}H_7.CH_2.OH$ mit Chromsäuregemisch (BAMBERGER, BÖCKMANN, *B.* 20, 1118). — Dünne Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 59,5° (B.); 60,5—61° (B., B.). Verflüchtigt sich sehr leicht mit Wasserdämpfen. Etwas löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Hydronaphtamid $C_{33}H_{24}N_2 = N_2(C_{10}H_7.CH)_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen des Aldehyds mit alkoholischem Ammoniak (BATTERSHALL). — Warzen. Schmelzp.: 146—150°. Völlig unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder auch bei längerem Kochen mit Alkohol, in NH_3 und β-Naphtaldehyd.

E. Aldehyd $C_nH_{2n-16}O$.

Diphenylessigsäurealdehyd (Diphenylacetaldehyd) $C_{14}H_{12}O = (C_6H_5)_2.CH.CHO$. *Bildung.* Entsteht, neben den isomeren Anhydriden (s. Hydrobenzoïn Bd. II, S. 701), durch ½stündiges Kochen von 1 Thl. Hydrobenzoïn oder Isohydrobenzoïn mit 20 Thln. Schwefelsäure (von 20%) (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 182). $C_{14}H_{12}(OH)_2 = C_{14}H_{12}O + H_2O$. Das Produkt wird mit Wasser destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. — Dünnflüssiges Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 315°. Zersetzt sich bei längerem Kochen unter Abspaltung von Wasser. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Oxydationsmitteln — wie Chromsäure, $KMnO_4$, Silberoxyd — zu CO_2 und Benzophenon oxydirt. Mit alkoholischem Kali entstehen Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$, Diphenylmethan und nur sehr wenig Diphenylessigsäure.

Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu einer in langen, feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Aus der alkoholischen Lösung werden durch Aether Krystalle gefällt, und die ätherische Lösung hält nun einen natronfreien Körper, der aus Alkohol krystallisirt und bei 180—190° oder bei 195—202° schmilzt, je nachdem der angewandte Diphenylessigsäurealdehyd aus Isohydrobenzoïn oder aus Hydrobenzoïn bereitet war.

Bei längerem Aufbewahren scheiden sich aus dem flüssigen Diphenylessigaldehyd kleine Nadeln ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 167—168° (aus Isohydrobenzoïn dargestellt) oder bei 212—214° (aus Hydrobenzoïn dargestellt) schmelzen. Es sind dies offenbar Kondensationsprodukte, und zwar ist der bei 212—214° schmelzende Körper sauerstoffreicher als der niedriger schmelzende. Beide Körper geben bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzophenon. Der bei 167—168° schmelzende Körper liefert mit Acetylchlorid ein in kleinen, leicht löslichen Nadeln krystallisirendes Acetylderivat, das bei 125—130° schmilzt.

F. Aldehyd $C_nH_{2n-24}O$.

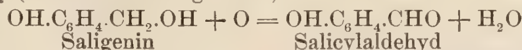
Aldehyd $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Terephtalaldehyd mit Vitriolöl und überschüssigem Benzol auf 100° (OPPENHEIMER, *B.* 19, 2028). Man versetzt mit Eiswasser, hebt das Benzol ab und schüttelt die saure Flüssigkeit mit Aether aus. — Dickflüssiges Oel, das im Kältegemisch erstarrt und dann bei — 15° schmilzt. Siedet nicht unzersetzt bei 190—195° bei 46 mm. Reducirt ammoniakalische Silberlösung; dabei in die Säure $C_{20}H_{16}O_2$ übergehend. Mit Chromsäuregemisch entsteht die Säure $C_{20}H_{16}O_3$. — $C_{20}H_{16}O.NaHSO_3$. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Leukomalachitgrünaldehyd $C_{24}H_{26}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Terephtalaldehyd $C_6H_4(CHO)_2$ mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (W. Löw, *A.* 231, 381). Man destillirt den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und destillirt ihn im Dampfstrome. Das Destillat wird in HCl gelöst, durch Soda gefällt und aus Benzol umkrystallisirt. — Prismenartige Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 143° unter Rothfärbung. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Giebt mit $NaHSO_3$ eine krystallisirte Verbindung. — Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 225°. — $C_{24}H_{26}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Unbeständiger Niederschlag.

II. Aldehyde mit zwei Atomen Sauerstoff.

A. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$.

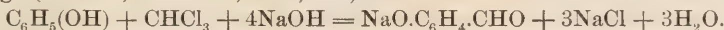
Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen durch Oxydation der korrespondirenden Phenolalkohole $C_nH_{2n-6}O_2$ (mit Chromsäuregemisch):



$$OH.C_6H_4.CH_2.OH + O = OH.C_6H_4.CHO + H_2O$$

Saligenin — Salicylaldehyd

Sie entstehen gleichfalls beim Digeriren von Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ mit Chloroform und Natronlauge (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 824).



$$C_6H_5(OH) + CHCl_3 + 4NaOH = NaO.C_6H_4.CHO + 3NaCl + 3H_2O.$$

Diese Reaktion schliefst sich ganz der analogen Bildung von Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ aus Phenolen, Chlorkohlenstoff CCl_4 und Natronlauge an. Wie in letzterem Falle, so erfolgt auch bei der Bildung von Aldehyden der Eintritt des Aldehydrestes CHO an der o- und p-Stelle (in Beziehung auf die Hydroxylgruppe) des Phenols. Man wird demnach, im Allgemeinen, aus jedem Phenol zwei Aldehyde erhalten, und nur, wenn eine (o- oder p-)Stelle bereits besetzt ist [wie im p-Kresol $C_6H_3(OH)H_2.CH_3$] resultirt nur ein Aldehyd.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ zeigen den allgemeinen Charakter der Aldehyde, d. h. sie verbinden sich mit Alkalidisulfiten, mit NH_3 und organischen Basen. Von Natriumamalgam werden sie in die zugehörigen Alkohole übergeführt. Auffallend ist, dass namentlich die höheren Glieder der Reihe von den gewöhnlichen, flüssigen Oxydationsmitteln langsam angegriffen werden. Am raschesten erfolgt die Oxydation zu Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Schmelzen mit Aetzkali.

Die o-Oxyaldehyde unterscheiden sich von den p-Oxyaldehyden durch ihre gröfsere Löslichkeit in Wasser und die geringere Löslichkeit in Chloroform. Die o-Oxyaldehyde verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen, die p-Oxyaldehyde nicht. Die o-Oxyaldehyde geben mit Natriumdisulfit schwerlösliche Doppelverbindungen; sie färben sich mit NH_3 tief gelb und lösen sich nur wenig in überschüssigem Ammoniak. Die p-Oxyaldehyde geben mit $NaHSO_3$ leichtlösliche Verbindungen und lösen sich leicht und farblos in Ammoniak (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 770). Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ verbinden sich mit Basen zu ziemlich beständigen Salzen. Durch Behandeln ihrer Alkalisalze mit Säureanhydriden oder Alkyljodiden wird der Wasserstoff des Hydroxyls leicht durch Säure- oder Alkoholradikale vertreten.

$C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$. $CH_3O.C_6H_4.CHO$.

Die Säurederivate werden durch Alkalien leicht verseift. Von grofser Beständigkeit sind aber die Alkylderivate. Sie geben das Alkoholradikal nur bei starkem Erhitzen mit Säuren (HCl) aus. Im Gesammtverhalten schliefsen sich die Alkylderivate den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ der einbasischen Säuren aufs Vollkommenste an. Der Anisaldehyd $CH_3O.C_6H_4.CHO$ zeigt fast alle Reaktionen des Bittermandelöls. Er geht, mit KCN in Berührung, in ein Kondensationsprodukt $(C_8H_8O_2)_2$ über; er verbindet sich mit Ammoniak nach dem gleichen Schema $(3C_8H_8O_2 + 2NH_3 = C_{24}H_{24}O_3N_2 + 3H_2O)$ und das entstehende Produkt geht — ganz wie Hydrobenzamid — beim Erhitzen in eine isomere Base $C_{24}H_{24}N_2O_3$ über. Während p-Oxybenzaldehyd $OH.C_6H_4.CHO$ sich nicht mit Wasserdämpfen verflüchtigt, ist p-Oxybenzaldehydmethyläther (Anisaldehyd) ein unzersetzt siedendes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel.

1. Aldehyde $C_7H_6O_2 = OH.C_6H_4.CHO$.

1. **o-Oxybenzaldehyd** (Salicylaldehyd, salicylige Säure). *Vorkommen.* Im Spiraeaöl (aus den Blüthen von Spiraea ulmaria) (ETTLING, *A.* 35, 247; vgl. PAGENSTECHER, *Berzel. Jahresb.* 18, 336; LÖWIG, *Berzel. Jahresb.* 20, 355); im Kraute verschiedener Spiraeaarten (Sp. digitata, Sp. lobata . .) (WICKE, *A.* 83, 175). In der Wurzel und den Stengeln von Crepis foetida (WICKE, *A.* 91, 374). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Saligenin $HO.C_6H_4.CH_2(OH)$ oder von Salicin (PIRIA, *A.* 30, 153). Ensteht, neben vielen anderen Produkten, bei der trockenen Destillation von Chinasäure (WÖHLER, *A.* 51, 146). Entsteht, neben p-Oxybenzoëaldehyd, beim Versetzen einer Lösung von Phenol in Natronlauge mit Chloroform (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 824). — *Darstellung.* Man übergiefst in einer Retorte das Gemenge von 3 Thln. Salicin, 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 24 Thln. Wasser mit einem Gemisch von 4,5 Thln. Vitriolöl und 12 Thln. Wasser, lässt stehen, bis die Reaktion vorüber ist, und destillirt dann so lange, als noch Oeltropfen übergehen, wobei man durch zutröpfelndes Wasser die Flüssigkeit auf gleicher Koncentration erhält (SCHIFF, *A.* 150, 193). Die wässerige Schicht des Destillates giebt, für sich destillirt, eine weitere Menge Salicylaldehyd. Den Rest des im Wasser gelösten Aldehyds gewinnt man durch Fällen mit Bleizucker und etwas NH_3 (ETTLING) oder durch Ausschütteln mit Aether (SCHIFF). Setzt man die Destillation mit Wasser zu lange fort, so wird der Salicylaldehyd durch *Furfurol* verunreinigt, und die aus dem Aldehyd dargestellten Produkte röthen sich dann intensiv (SCHIFF, *A.* 210, 115). — Angenehm gewürzhaft riechendes Oel. Erstarrt bei -20^0 zu grofsen Krystallen. Siedep.: $196,5^0$; spec. Gew. = 1,1731 bei $13,5^0$ (PIRIA). Lösungs- und Neutralisationswärme (durch NaOH) = 8,0 Cal. (WERNER, *Ж.* 17, 410; BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 172). Nicht unbeträchtlich löslich in Wasser; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Geht durch Oxydation in Salicylsäure über und durch Behandeln mit Natriumamalgam in Saligenin (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 128, 179). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (TOLLENS, *B.* 14, 1950). Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett. Verbindet sich mit Ammoniak und Alkoholbasen, unter Wasseraustritt. Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Tetramethyldiamido-o-Diphenylkresol gebildet $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.OH$. Chlor und Brom wirken substituirend ein. PCl_3 und Säurechloride entziehen Wasser und erzeugen Kondensationsprodukte. Mit PCl_5 entsteht der Ester $PO(OC_6H_4.CHCl_2)_3$. PBr_5 erzeugt nur Bromsalicylaldehyd. Mit Acetylchlorid u. s. w. erhält man Disalicylaldehyd $C_{14}H_{10}O_3$; ein isomeres Kondensationsprodukt entsteht aus Salicylaldehyd und $ZnCl_2$. Farbstoff aus Salicylaldehyd und Phenol: s. S. 45. Die Einführung von Säureradikalen in Salicylaldehyd gelingt nur durch Anwendung von Säureanhydriden. Beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit α-Toluylsäure und Natriumacetat auf 200^0 wird Oxystilben gebildet. $C_7H_6O_2 + C_8H_8O_2 = OH.C_{14}H_{11} + CO_2 + H_2O$. Beim Erhitzen mit Hippursäure und Essigsäureanhydrid entsteht ein Derivat des Benzoylimidocumarins $C_{16}H_{11}NO_3$ (s. Bd. II, S. 1057). Beim Erhitzen mit Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid entsteht Dicumarin $C_{18}H_{10}O_4$, das Anhydrid einer Säure $C_{18}H_{14}O_6$.

Verbindungen mit Basen: ETTLING; PIRIA. — $Na.C_7H_5O_2 + C_7H_6O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln (E.). — $K.C_7H_5O_2 + H_2O$. Gelbe Tafeln. Wird im feuchten Zustande an der Luft bald schwarz. Wird von CO_2 nicht verändert. Leicht löslich in Wasser. Löslich in 20 Thln. absolutem Alkohol (MICHAEL, *Am.* 1, 309). — $K.C_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$. Feine, gelblichweifse Nadeln (E.). — $Ba(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (P.). — $C_7H_5O_2.Pb(OH)$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Versetzen von Salicylaldehyd mit Bleizucker und NH_3 (E.). Wird nach einiger Zeit körnig. — $Cu(C_7H_5O_2)_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit Kupferacetat (E.). — Bräunlichgrüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: BERTAGNINI, *A.* 85, 193. — $C_7H_6O_2.KHSO_3$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und in warmem Alkohol, weniger in kaltem. Wird durch Säuren, Alkalien und auch schon beim Erwärmen mit Wasser zerlegt.

Glykosesalicylaldehyd $C_7H_6O_2.C_6H_{12}O_6$. Bildung und Verhalten wie bei Benzaldehydglykose (S. 4) (SCHIFF, *A.* 244, 22).

Methyläther $C_8H_8O_2 = CH_3O.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes $NaO.C_6H_4.CHO$ mit Methyljodid und Holzgeist (PERKIN, *A.* 145, 302). — Derbe Prismen. Schmelzp.: 35° (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2024). Siedep.: 238°. Sehr leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, etwas schwieriger in Alkohol und Benzol. Besitzt einen sehr schwachen Geruch. Schwerer als Wasser und darin nicht löslich. — Die Verbindung mit Kaliumdisulfit krystallisirt gut, löst sich leicht in kaltem Wasser, aber schwer in kaltem Alkohol.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{12}H_{14}O_5 = CH_3O.C_6H_4.CH(OC_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Aus Salicylaldehydmethyläther und Essigsäureanhydrid bei 150° (PERKIN, *A.* 146, 372). — Primen. Schmelzp.: 75°.

Aethyläther $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Beim Glühen von salicyläthyläthersaurem Calcium $(C_2H_5O.C_6H_4.CO_2)_2Ca$ mit Calciumformiat (GÖTTIG, *B.* 10, 8). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 247—249°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether (PERKIN, *A.* 145, 306). — $C_9H_{10}O_2.NaHSO_3 + xH_2O$. Prismen (aus Wasser).

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{13}H_{16}O_5 = C_2H_5O.C_6H_4.CH(OC_2H_3O)_2$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 88—89° (PERKIN). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Wird von Kalilauge, in der Kälte, nicht angegriffen.

Benzyläther $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH_2.O.C_6H_4.CHO$. Flache, schiefrhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 46° (PERKIN, *A.* 148, 24). Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Aether, Benzol und in siedendem Alkohol, sehr wenig in siedendem Wasser. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten.

Essigsaurer Salicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_5 = OH.C_6H_4.CH(OC_2H_3O)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 150° (PERKIN, *A.* 146, 371). — Dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Destillirt unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem. Wird von kalter, wässeriger Kalilauge nicht angegriffen.

Acetylsalicylaldehyd $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Man übergiefst das in Aether suspendirte, trockene Natriumsalz $NaO.C_6H_4.CHO$ mit Essigsäureanhydrid und lässt das Gemenge 24 Stunden stehen (PERKIN, *A.* 148, 203). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 37°. Destillirt unter geringer Zersetzung bei 253°. Sehr leicht löslich in Aether, äufserst leicht löslich in Alkohol. Wird durch alkalisches Kali rasch in seine Komponenten zerlegt. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{13}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH(OC_2H_3O)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Acetylsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 150° (PERKIN); durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid auf 180° (BARBIER, *Bl.* 33, 53). — Feine Nadeln (aus Alkohol); vierseitige, schiefe Tafeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 100—101°. Zerfällt bei der Destillation in Acetylsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid. Löslich in Aether und Benzol; wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Wird von mäfsig starker Kalilauge in Essigsäure und in Salicylaldehydacetat $C_{11}H_{12}O_5$ zerlegt.

Butyrylsalicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_3 = C_4H_7O_2.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Aus salcyligsaurem Natrium und Buttersäureanhydrid (PERKIN, *A.* 150, 82). — Flüssig. Siedep.: 260—270°. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether. Wird von starker Kalilauge sofort in seine Bestandtheile zerlegt. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150°, Salicylaldehydacetat $C_{11}H_{12}O_5$.

o-Aldehydophenoxyessigsäure $C_9H_8O_4 = CHO.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Man schmilzt äquivalente Mengen Salicylaldehyd und Monochloressigsäure zusammen, versetzt die Schmelze mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,2—1,3) bis zu stark alkalischer Reaktion, erhitzt das Gemenge auf dem Wasserbade, unter starkem Umrühren, und fällt

endlich mit verdünnter Salzsäure (RÖSSING, *B.* 17, 2990). — Große, gelbe Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol. Sublimirbar. Reducirt, beim Erwärmen, FEHLING'sche Lösung. Eisenchlorid erzeugt eine braune Fällung. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Salicyloxyessigsäure $CO_2H.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. Liefert, beim Kochen mit 5—6 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. Natriumacetat, o-Cumaroxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$, während beim Kochen mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 4—5 Thln. Natriumacetat Spaltung in CO_2 und Cumaron C_8H_6O (s. Bd. II, S. 1076) erfolgt. — Ag.Ā. Große Nadeln. — $C_9H_8O_4.NaHSO_3$. Krystalle (aus Wasser).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (RÖSSING, *B.* 17, 2992). — Nadeln. Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol.

Anilid $C_{15}H_{15}NO_4 = NH.C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heißen, alkoholischen Lösung der Säure mit Anilin (RÖSSING, *B.* 17, 2992). Beim Ansäuern mit HCl scheidet sich das Hydrochlorid aus, das man mit 1 Mol. Natriumäthylat zerlegt. Man fällt alles NaCl durch Aether aus und verdunstet die Lösung. — Zähe Masse. Alkalien scheiden leicht Anilin ab. — $C_{15}H_{15}NO_4.HCl$. Hochgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—191°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{15}H_{15}NO_4.H_2SO_4$. Hochgelbe Nadeln. Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Bromaldehydophenoxyessigsäure $C_9H_7BrO_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer koncentrirten, heißen, wässerigen Lösung von Aldehydophenoxyessigsäure mit Brom (RÖSSING, *B.* 17, 2992). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 163°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Benzoylsalicylaldehyd $C_{14}H_{10}O_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Aus dem trockenen Salze $C_7H_5O_2.Na$ und Benzoylchlorid (PERKIN, *A.* 145, 297). — Dickes Oel. Siedet oberhalb 360°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich; sehr löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten.

Durch Behandeln von freiem Salicylaldehyd mit Säurechloriden sollen nach CAHOURS (*A.* 108, 312) Säurederivate des Salicylaldehyds entstehen. Augenscheinlich werden aber in dieser Reaktion nur Kondensationsprodukte des Salicylaldehyds (s. d.) gebildet.

Chlorsalicylaldehyd $C_7H_5ClO_2 = OH.C_6H_3Cl.CHO$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Salicylaldehyd (PIRIA, *A.* 30, 169; LÖWIG, *Berz. Jahresb.* 20, 311). — Rechtwinklige Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (BERTAGNINI, *A.* 85, 196). — $Ba(C_7H_4ClO_2)_2 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver.

Dichlorsalicylaldehyd $C_7H_4Cl_2O_2 = OH.C_6H_2Cl_2.CHO$. *Bildung.* Durch Einwirkung von überschüssigem Chlorwasser auf Salicylaldehyd (LÖWIG). — Dickes, rothes Oel. Giebt mit Baryt eine in Wasser schwer lösliche Verbindung.

Bromsalicylaldehyd $C_7H_5BrO_2 = OH.C_6H_3Br.CHO$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Salicylaldehyd mit Brom (PIRIA, *A.* 30, 171; LÖWIG, *P.* 46, 57; HEERLEIN, *Berz. Jahresb.* 25, 484). Bei der Einwirkung von PBr_5 auf Salicylaldehyd (HENRY, *B.* 2, 275). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 98—99° (HENRY). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (BERTAGNINI).

Methyläther $C_8H_7BrO_2 = CH_3O.C_6H_3Br.CHO$. *Darstellung.* Durch Versetzen von Salicylaldehydmethyläther mit Brom (PERKIN, *A.* 145, 304). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113—114,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem.

Aethyläther $C_9H_9BrO_2 = C_2H_5O.C_6H_3Br.CHO$. *Bildung.* Aus Salicylaldehydäthyläther und Brom (PERKIN). — Flache, schiefe Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 67—68°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Dibromsalicylaldehyd $C_7H_4Br_2O_2 = OH.C_6H_2Br_2.CHO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylaldehyd mit überschüssigem Brom (HEERLEIN, *Berz. Jahresb.* 25, 486). Mit 2 Mol. Bromwasser liefert Salicylaldehyd Dibromsalicylaldehyd. Nimmt man mehr Bromwasser, so erhält man Tribromphenol (WERNER, *Bl.* 46, 277). — Hellgelbliche, lange, quadratische Prismen. Schmelzp.: 81° (W.). Unlöslich in Wasser; in Alkohol und Aether weniger löslich als Monobromsalicylaldehyd.

Nitrosalicylaldehyde $C_7H_5NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Salicylaldehyd mit 3 Thln. Salpetersäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, entstehen zwei Nitroaldehyde (MAZZARA, *J.* 1876, 488; vgl. LÖWIG, *Berz. Jahresb.* 20, 314; BRIGEL, *A.* 135, 169). — *Darstellung.* Man gießt langsam

1,5 Thle. rauchende Salpetersäure in ein eiskalt gehaltenes Gemisch aus 1 Thl. Salicylaldehyd und 5 Thln. Eisessig, lässt die Temperatur des Gemisches auf 40—45° steigen und giefst dann in Eiswasser. 100 Thle. des Niederschlages löst man, unter Erwärmen, in 750 Thln. Wasser und 25 Thln. NaOH und lässt 12 Stunden stehen. Die auskrystallisirten Natriumsalze werden in der kleinsten Menge heifsen Wassers gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz des a-Aldehydes (MILLER, *B.* 20, 1928). Man kann die beiden Aldehyde auch durch $NaHSO_3$ trennen (TÄGE, *B.* 20, 2109). Der a-Nitrosalicylaldehyd bildet mit $NaHSO_3$ eine feste Verbindung, der v-Aldehyd nicht (vgl. BERTAGNINI, *A.* 85, 96).

a. (v-)m-Nitroaldehyd $CHO:OH:NO_2 = 1:2:3$). Kleine Nadeln. Schmelzp.: 109 bis 110° (MILLER). Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu (v-)m-Nitrosalicylsäure oxydirt. — Na.Ā. Orangerothe, feine Nadeln (MILLER). — Ba.$Ā_2$ + $2H_2O$. Gelbrothe Prismen (MAZZARA).

Acetat. *Bildung.* Durch Erhitzen von (v-)m Nitrosalicylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (TÄGE, *B.* 20, 2110). — Schmelzp.: 110°. Wird durch Kochen mit Wasser verseift.

b. (a-)m-Nitroaldehyd ($CHO:OH:NO_2 = 1:2:5$). Nadeln. Schmelzp.: 126° (MILLER). Wird von CrO_3 zu (a-)m-Nitrosalicylsäure oxydirt. — Na.Ā. Gelbe, feine Nadeln (MILLER). — Ba.$Ā_2$ + $6H_2O$. Gelbe Prismen (MAZZARA). Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (TÄGE).

Methyläther $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$. *Bildung.* Durch Auflösen von Salicylaldehydmethyläther in rauchender Salpetersäure (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2027) bei höchstens 15° (SCHNELL, *B.* 17, 1382). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 82° (V.); 89—90° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat m-Nitro-o-Methoxylzimmtsäure $CH_3O.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$.

Acetat. Schmelzp.: 112° (TÄGE). Sublimirbar. Wird durch Kochen mit Wasser verseift.

Hydrazosalicylaldehyd $C_{14}H_{12}N_2O_4 = [OH.C_6H_3(CHO).NH]_2$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitrosalicylaldehyd mit Natriumamalgam (BRIGEL, *A.* 135, 169). — Feines, rothbraunes, amorphes Pulver. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol; löslich in Ammoniak. Wird beim Kochen mit starker Salzsäure zersetzt.

Bromthiosalicylaldehyd $C_7H_5BrOS = OH.C_6H_3Br.CHS$ und **Dibromthiosalicylaldehyd** $C_7H_4Br_2OS.H_2S$ entstehen, wenn man Brom- oder Dibromsalicylaldehyd in Alkohol löst, die Lösung mit NH_3 sättigt und dann H_2S einleitet (HEERLEIN, *Berz. Jahresb.* 24, 487). — Beide Körper sind amorph und lösen sich in Kalilauge unter Zersetzung.

o-Oxybenzylidendithioglykolsäure $C_{11}H_{12}S_2O_5 = OH.C_6H_4.CH(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemisches aus Salicylaldehyd und Thioglykolsäure mit etwas $ZnCl_2$ (BONGARTZ, *B.* 21, 480). — Krusten (aus Wasser). Schmelzp.: 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser; unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

Salicylaldehyd und Ammoniak. Salicylaldehyd absorbirt 1 Mol. Ammoniakgas unter Bildung von $C_7H_6O_2.NH_3$. Die Masse schmilzt bei 30°, erstarrt wieder bei 100° und ist dann in Hydrosalicylamid übergegangen (HERZFELD, *B.* 10, 1270).

Hydrosalicylamid (Salicylimid) $C_{21}H_{18}N_2O_3 = (OH.C_6H_4.CH)_3N_2$. *Bildung.* Beim Schütteln von (1 Thl.) Salicylaldehyd mit (3—4 Vol.) Alkohol und (1 Thl.) wässerigem Ammoniak (ETTLING, *A.* 35, 261). — Hochgelbe Krystalle. Schmelzp.: 145° (HERZFELD, *B.* 10, 1271). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in 50 Thln. heifsem Alkohol. Wird von verdünnten Säuren und Alkalien, in der Kälte, nicht angegriffen, zerfällt aber beim Erwärmen mit koncentrirten Säuren oder starker Kalilauge in NH_3 und Salicylaldehyd. Das trockene Hydrosalicylamid absorbirt 3 Mol. Salzsäuregas; die entstandene Verbindung zerfällt an feuchter Luft in Salicylaldehyd und NH_4Cl (BODE, *J.* 1857, 318). Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Hydrosalicylamid mit Schwefelammonium entsteht die in hochgelben Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{21}H_{18}N_2SO_2$, die sich nicht in Wasser und Aether, aber leicht in Alkohol löst. Säuren entwickeln daraus H_2S (BODE). Hydrosalicylimid verbindet sich mit Basen. Aus einer ammoniakalischen Lösung von Hydrosalicylamid werden durch Bleizucker gelbe Flocken gefällt (ETTLING). — $\overset{III}{Fe}.C_{21}H_{15}N_2O_3.NH_3$. *Bildung.* Man fällt eine mit NH_3 versetzte Lösung von Hydrosalicylamid in Alkohol mit Eisenchlorid, dem vorher Weinsäure und NH_3 zugesetzt worden sind. — Gelbrother Niederschlag; wird durch sehr verdünnte Säuren, in der Kälte, nicht angegriffen, beim Erwärmen wird aber Salicylaldehyd

abgeschieden (E.). — $Cu_3(C_{21}H_{15}N_2O_3)_2.2NH_3$. *Bildung.* Durch Fällen von Hydrosalicylamid mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferacetat. — Dunkelgrüne, stark glänzende Blättchen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Löst sich unzersetzt in verdünnter HCl und wird daraus durch Alkalien gefällt. Wird von verdünnter Kalilauge, selbst bei Siedehitze, nur langsam zerlegt, zerfällt aber beim Erwärmen mit starken Säuren in CuO, NH_3 und Salicylaldehyd.

Hydrosalicylamidtriäthyläther $C_{27}H_{30}N_2O_3 = (C_2H_5O.C_6H_4.CH)_3.N_2$. *Bildung.* Bei 10—12stündigem Stehen von Salicylaldehydäthyläther mit alkoholischem Ammoniak (PERKIN, *A.* 145, 308). — Kleine, schiefe Prismen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Löst sich in Salzsäure, aber nicht in kalter Kalilauge. Geht beim Erhitzen auf 160—165° über in das isomere

Aethylsalidin $C_{27}H_{30}N_2O_3$. Amorph. Das salzsaure Salz ist amorph, leicht löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $(C_{27}H_{30}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Blassorangefarbenes, schwach krystallinisches Pulver.

Trichlorhydrosalicylamid $C_{21}H_{15}Cl_3N_2O_3 = (OH.C_6H_3Cl.CH)_3N_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Ammoniakgas über Chlorsalicylaldehyd (PIRIA, *A.* 30, 173). — Kleine, gelbe Schuppen (aus Aether). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren, in NH_3 und Chlorsalicylaldehyd.

Tribromhydrosalicylamid $C_{21}H_{15}Br_3N_2O_3$. *Bildung.* Aus Bromsalicylaldehyd und NH_3 (PIRIA). — Gleicht vollkommen dem Trichlorsalicylamid.

Methylamid $C_8H_9NO = OH.C_6H_4.CH{:}N.CH_3$. *Bildung.* Aus Salicylaldehyd und (1 Mol.) Methylamin (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 21, 1553). — Gelbes Oel. Siedep.: 229°. Wird durch Alkalien, oder Säuren, schon in der Kälte, in Salicylaldehyd und Methylamin zerlegt.

Aethylamid $C_9H_{11}NO = OH.C_6H_4.CH{:}N.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Salicylaldehyd und Aethylamin (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 21, 1554). — Gelbes Oel. Siedep.: 237°. Unlöslich in Wasser.

Isoamylamin wirkt sehr lebhaft auf Salicylaldehyd ein. — Mit Kupfersalicylür $Cu(O.C_6H_4.CHO)_2$ verbindet es sich heftig zu **Kupfersalhydramylid** $Cu(O.C_6H_4.CH.N.C_5H_{11})_2$, einem gelbgrünen Krystallpulver (SCHIFF, *A.* 150, 197).

Di-o-Oxybenzylidenäthylendiamin $C_{16}H_{16}N_2O_2 = (OH.C_6H_4.CH{:}N)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd mit Aethylendiamin (MASON, *B.* 20, 271). — Tafeln. Schmelzp.: 125—126°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Wird durch Erwärmen mit Säuren zersetzt.

Dimethyläther $C_{18}H_{20}N_2O_2 = (CH_3O.C_6H_4.CH{:}N)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus Salicylaldehydmethyläther und Aethylendiamin bei 120° (MASON). — Rhomboëder (aus absolutem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Wird durch Säuren leicht zerlegt.

Salhydranilid $C_{13}H_{11}NO = OH.C_6H_4.CH{:}N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Salicylaldehyd mit Anilin (SCHISCHKOW, *A.* 104, 373; SCHIFF, *A.* 150, 194). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 50,5° (EMMERICH, *A.* 241, 344). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Indifferent. Wird von Säuren in Anilin und Salicylaldehyd gespalten.

Kupfersalhydranilid $Cu(O.C_6H_4.CH.N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Kupfersalicylür $(C_7H_5O_2)_2Cu$ mit Anilin (SCHIFF, *A.* 150, 197). — Olivengrünes, unlösliches Krystallpulver. Wird von verdünnten Säuren in CuO und Salhydranilid zerlegt.

Salhydranilidäthyläther $C_{15}H_{15}NO = C_2H_5O.C_6H_4.CH.NC_6H_5$. *Bildung.* Aus Salicylaldehydäthyläther und Anilin (SCHIFF, *A.* 150, 195). — Dickes Oel. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol und Aether. Indifferent.

Salhydranilid verbindet sich mit Blausäure zu $C_{13}H_{11}NO.HCN$. Diese Verbindung bildet Blättchen, die sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen (HAARMANN, *B.* 6, 339).

Bromsalhydranilid $C_{13}H_{10}BrNO = OH.C_6H_3Br.CH.NC_6H_5$. *Bildung.* Aus Bromsalicylaldehyd und Anilin (HAARMANN, *B.* 6, 339). — Ziegelrothe Nadeln (aus Alkohol).

Salhydronitranilid $C_{13}H_{10}N_2O_3 = OH.C_6H_4.CH.N.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus Salicylaldehyd und p-Nitranilin (HAARMANN). — Hellgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 115°.

Salhydräthylanilid $C_{23}H_{26}N_2O = OH.C_6H_4.CH\left(N\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right.\right)_2$. *Bildung.* Aus Salicylaldehyd und Aethylanilin (SCHIFF, *A.* 150, 195). — Braungelbes Oel.

Salhydräthylanilidäthyläther $C_{25}H_{30}N_2O = C_2H_5O.C_6H_4.CH\left(N\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right.\right)_2$. *Bildung.* Aus Salicylaldehydäthyläther und Aethylanilin (SCHIFF). — Oel, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Salicylaläthylenanilin $C_{21}H_{20}N_2O = OH.C_6H_4.CH\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_2H_4$. *Bildung.*

Aus Salicylaldehyd und Aethylenanilin $C_2H_4(NH.C_6H_5)_2$ bei 110° (Moos, *B.* 20, 733). — Seideglänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol + Ligroïn). Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, weniger in Benzol, schwer in Ligroïn. Wird durch Säuren sofort in Salicylaldehyd und Aethylenanilin zerlegt.

p-Salhydrotoluid $C_{14}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH.NC_7H_7$. *Bildung.* Aus Salicylaldehyd und p-Toluidin (Jaillard, *Z.* 1865, 440). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren lösen den Körper in der Kälte und zerlegen ihn in der Hitze. — $(C_{14}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

β-Salhydronaphtalid (Oxybenzyliden-β-Naphtylamin) $C_{17}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus Salicylaldehyd und β-Naphtylamin (Emmerich, *A.* 241, 351). — Rothgelbe Nadeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°. Löslich in viel Alkohol, in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn, schwerer in Aether.

Salicylaldehyd und Harnstoff (Schiff, *A.* 151, 199). 1. **Salicyldiureïd** $C_9H_{12}N_4O_3 + H_2O = OH.C_6H_4.CH(N_2H_3.CO)_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Harnstofflösung mit Salicylaldehyd. — Kugelige Aggregate kleiner Nadeln. Verliert das Krystallwasser im Vakuum. Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, in seine Komponenten. — $Cu(C_9H_{11}N_4O_3)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung des Diureïds mit Kupferacetat. — Grüner, krystallinischer Niederschlag. Wird von Salpetersäure in Harnstoff, CuO und Salicylaldehyd zerlegt.

Salicyldiureïdäthyläther $C_{11}H_{16}N_4O_3 + H_2O = C_2H_5O.C_6H_4.CH(CO.N_2H_3)_2 + H_2O$. *Bildung.* Aus Salicylaldehydäthyläther und Harnstoff (in koncentrirter, wässeriger Lösung). — Kleine, atlasglänzende Krystalle. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Metallacetaten keine Fällung.

2. **Disalicyltriureïd** $C_{17}H_{21}N_6O_5 = (OH.C_6H_4.CH)_2(N_2H_3.CO)_3$. *Bildung.* Durch Schmelzen von Harnstoff mit Salicylaldehyd. — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Die alkoholische Lösung giebt mit Kupferacetat einen olivengrünen, krystallinischen Niederschlag $Cu.C_{17}H_{19}N_6O_5$.

Salicylaldehyd und Blausäure. **Salicylaldehydmethylätherhydrocyanid** $C_9H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CN$. *Darstellung.* Man versetzt eine ätherische Lösung von Salicylaldehydmethyläther mit 1 Mol. CNK und giebt, unter Abkühlen, (1 Mol.) konc. HCl hinzu. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt (Voswinckel, *B.* 15, 2025). — Durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 71°. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Liefert mit NH_3 das Imid $C_{18}H_{17}N_3O_2$ und mit Anilin das Derivat $C_{15}H_{14}N_2O$.

o-Methoxylphenylimidoessigsäurenitril $C_{18}H_{17}N_3O_2 = NH[CH(CN).C_6H_4.OCH_3]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Hydrocyanids $CH_3O.C_6H_4.CHO.CNH$ mit alkoholischem Ammoniak auf 60—70° (Voswinckel). $2C_9H_9NO_2 + NH_3 = C_{18}H_{17}N_3O_2 + 2H_2O$. — Täfelchen (aus $CHCl_3$ und Alkohol). Schmelzp.: 123°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn; leicht löslich in Benzol. Verändert sich beim Liegen an der Luft und zeigt dann einen höheren Schmelzpunkt.

o-Methoxylphenylanilidessigsäurenitril $C_{15}H_{14}N_2O = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.C_6H_5).CN$. *Bildung.* Durch Erhitzen gleicher Moleküle des Hydrocyanids $CH_3O.C_6H_4.CHO.CNH$ und Anilin mit etwas Alkohol auf 100° (Voswinckel). — Sechsseitige Tafeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 61°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Cyanosalicyl $C_8H_5NO_2 = C_6H_4(CN).CHO$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Bromcyan auf eine Lösung von Kaliumsalicylür $C_7H_5O_2.K$ in absolutem Alkohol (Cahours, *A.* 108, 318). — Gelbliche Schuppen. Löslich in Alkohol. Sehr schwache Base.

Beim Behandeln von Kupfersalicylür mit einer koncentrirten, wässerigen Lösung von Chlorcyan beobachtete Schiff (*A.* 150, 199) die Bildung von Salicylaldehyd. $(C_7H_5O_2)_2Cu + 2CNCl + 2H_2O = 2C_7H_6O_2 + CuCl_2 + 2CNOH$. Wurde Chlorcyan über Kupfersalicylür bei 100—120° geleitet, so entstand Chlorsalicylaldehyd (Schiff). $(C_7H_5O_2)_2Cu + 2CNCl = 2C_7H_5ClO_2 + Cu(CN)_2$.

Gelbes Hydrocyansalid $C_{22}H_{16}N_2O_3$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Hydrosalicylamid mit Blausäure und Salzsäure (Beilstein, Reinecke, *A.* 136, 170). $C_{21}H_{18}N_2O_3 + CNH + HCl = C_{22}H_{16}N_2O_3 + NH_4Cl$. — Orangegelbe, sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol. Indifferent. Sehr beständig. Löst sich in Kalilauge und entwickelt, beim Kochen damit, Ammoniak. Wird von Barytwasser und Salzsäure, selbst bei hoher Temperatur, nicht angegriffen.

Braunes Hydrocyansalid $C_{22}H_{16}N_2O_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von gelbem Hydrocyansalid mit Alkohol (Beilstein, Reinecke). — Lange, stark glänzende, braune Nadeln. In Alkohol viel leichter löslich, als die gelbe Modifikation. Sehr beständig.

Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd mit etwas Cyanammonium (HAARMANN, *B.* 6, 341). $3C_7H_6O_2 + NH_3 + HCN = C_{22}H_{18}N_2O_4 + 2H_2O$. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 143°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{29}H_{21}N_3O_3$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen von trockenem Cyanammonium mit den Dämpfen von Salicylaldehyd, bei gewöhnlicher Temperatur (HAARMANN). $4C_7H_6O_2 + 2NH_3 + HCN = C_{29}H_{21}N_3O_3 + 5H_2O$. — Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und kalter Kalilauge. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirten Säuren oder Alkalien, in NH_3, HCN und Salicylaldehyd.

Verbindung gebildet aus Salicylaldehyd, p-Nitranilin und Blausäure: HAARMANN.

Salicylaldehyd und Amidosäuren. 1. **o-Oxybenzylen-m-Amidobenzoësäure** $C_{14}H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-amidobenzoësaurem Helicin mit Emulsinlösung bei 40—45°. Wird leichter erhalten durch Versetzen einer 60° warmen, 5—8 procentigen Lösung von m-Amidobenzoësäure mit einer warmen, wässerigen Salicylaldehydlösung (SCHIFF, *A.* 210, 114). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 190°. Aeuſserst löslich in Alkohol und Benzol. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. Verbindet sich mit Basen.

Amid $C_{14}H_{12}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Vermischen einer gesättigten, wässerigen Lösung von Salicylaldehyd mit einer verdünnten, wässerigen Lösung von m-Amidobenzamid (SCHIFF, *A.* 218, 188). — Glänzende, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 186°. Reichlich löslich in Alkohol und in warmem Wasser. Zerfällt, bei längerem Kochen, gröſstentheils in Amidobenzamid und Salicylaldehyd.

Verbindung $C_{35}H_{26}N_4O_3$. *Bildung.* Bei 1—1½ stündigem Kochen des Amids $C_{14}H_{12}N_2O_2$ mit Benzaldehyd (SCHIFF). — Krystallisirt aus einem Gemisch von 2 Vol. Phenol und 1 Vol. absolutem Alkohol in kleinen, gelblichen Schuppen. Nicht unzersetzt schmelzbar. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr leicht löslich in Phenol.

Diacetylderivat $C_{39}H_{32}N_4O_6 = C_{35}H_{26}N_4O_4(C_2H_3O)_2$. Bei eintägigem Kochen der Verbindung $C_{35}H_{26}N_4O_3$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (SCHIFF). Man destillirt das überschüssige Acetanhydrid ab und krystallisirt den Rückstand aus heiſsem Alkohol um. Hierbei bleibt in der alkoholischen Mutterlauge ein bei 115—118° schmelzender Körper $C_{21}H_{20}N_4O_2$ (?), der sich nicht in Wasser löst. — Gelbes Krystallpulver oder kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 220°. Liefert, beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak, wieder die Verbindung $C_{35}H_{26}N_4O_3$.

Glykosid $C_{20}H_{22}N_2O_7 + 2H_2O = NH_2.CO.C_6H_4.N:CH.C_6H_4O.C_6H_{11}O_5 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. m-Amidobenzamid und 2 Thln. Helicin in 10 Thln. warmem Wasser (SCHIFF). — Blättchen. Verliert über H_2SO_4 nur $1H_2O$, den Rest an Wasser bei 110°. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 112,5—113°. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter HCl, in Salicylaldehyd, Glykose und m-Amidobenzamid.

2. **o-Oxybenzylenamidosalicylsäure** $C_{14}H_{11}NO_4 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen äquivalenter Mengen salzsaurer Amidosalicylsäure (1, 2, 5) mit Salicylaldehyd und (1 Mol.) Natronlauge (SCHIFF, *A.* 210, 116). — Nadeln, die sich beim Trocknen chromgelb färben. Schmilzt bei 245° unter Zersetzung. Aeuſserst löslich in Alkohol und Benzol.

Salicylaldoxim $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_4.CH:N.OH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 20 g Salicylaldehyd in 30 g Alkohol mit einer koncentrirten Lösung von 15 g Hydroxylaminsalz und der nötigen Menge Soda (LACH, *B.* 16, 1782). Man lässt 24 Stunden stehen, säuert dann schwach mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand abgepresst und aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 57°. Nicht destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Leicht löslich in verdünnter HCl; zerfällt, beim Erwärmen damit, in Salicylaldehyd und $NH_2(OH)$. Riecht aromatisch. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, ein bei 252° siedendes, flüssiges Acetylderivat. — $Na_2.C_7H_5NO_2 + 3H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Kleine, perlmutterglänzende Schüppchen, erhalten durch Kochen von Salicylaldoxim mit Natriumäthylat. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich rasch an der Luft. — $C_7H_7NO_2.HCl$. *Darstellung.* Man leitet trockenes Chlorwasserstoffgas in eine ätherische Lösung von Salicylaldoxim. — Absorbirt an der Luft rasch Feuchtigkeit. Scheidet, mit Wasser in Berührung, sofort Salicylaldoxim ab.

Dimethyläther $C_9H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.OCH_3$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz und Methyljodid (LACH). — Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Diäthyläther $C_{11}H_{15}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.OC_2H_5$. Gelbliches Oel (LACH).

Aldoximphenoxyessigsäure $C_9H_9NO_4 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:N.OH$. *Bildung.*

Aus o-aldehydophenoxyessigsaurem Natrium, $NH_3.O.HCl$ und Na_2CO_3, in der Kälte (ELKAN, *B.* 19, 3051). Man säuert nach 24 Stunden an und schüttelt mit Aether aus. — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$.

Kondensationsprodukte des Salicylaldehyds. 1. **Disalicylaldehyd** (Parasalicyl) $C_{14}H_{10}O_3$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Kupfersalicylür $Cu(C_7H_5O_2)_2$ (ETTLING, *A.* 53, 77). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid (CAHOURS, *A.* 78, 228), Acetylchlorid, Succinylchlorid (PERKIN. *A.* 145, 299), PCl_3 (ZWENGER, *A. Spl.* 8, 42) oder $NH_2.COCl$ (GATTERMANN, *A.* 244, 46) auf Salicylaldehyd. $2C_7H_6O_2 = C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128° (Z.), 130° (P.). Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser und Kalilauge. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Acetylchlorid bei 130° angegriffen (PERKIN).

2. **Verbindung** $C_{14}H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.\overset{_O_}{C : C}.C_6H_4.OH$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylaldehyd oder Helicin mit $POCl_3$ (H. SCHIFF, *A.* 163, 223). Bei kurzem Sieden eines Gemisches aus 3 Thln. $ZnCl_2$, 2 Thln. Eisessig und 1 Thl. Salicylaldehyd (BOURQUIN, *B.* 17, 502). Man fällt die Lösung mit Wasser und löst den Niederschlag in Natronlauge (von 2%), übersättigt die alkalische Lösung mit SO_2 und fällt dann mit Salzsäure. — Hellrothes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, $CHCl_3$ und Aether. Löslich in Alkohol, leicht löslich in fixen und kohlensauren Alkalien.

Acetylderivat $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_9O_3(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man kocht 3 g der Verbindung $C_{14}H_{10}O_3$ 1½ Stunden lang mit 12 g Essigsäureanhydrid und vermischt dann die heiſs filtrirte Lösung mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols (BOURQUIN). — Gelbe, amorphe Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkalien.

3. **α-Salylsäure** $C_{14}H_{14}O_5$. *Bildung.* Hatte sich, neben sehr wenig β-Salylsäure, gebildet bei 12jährigem Stehen von Salicylaldehyd unter Wasser (STAEDELER, *A. Spl.* 7, 164). $2C_7H_6O_2 + H_2O = C_{14}H_{14}O_5$. Das Produkt wurde in Natron gelöst, durch CO_2 der unveränderte Salicylaldehyd abgeschieden und dann durch Schütteln mit Aether entfernt. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand mit heiſsem Alkohol behandelt und das in Lösung gegangene Salz durch H_2SO_4 zerlegt. Beim Umkrystallisiren der gefällten Säuren schied sich zunächst α-Salylsäure ab. — Kleine vierseitige Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 100—101°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Wasser wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — $Ag_2.C_{14}H_{12}O_5$. Käsiger Niederschlag. Löst sich in heiſsem Wasser und krystallisirt, beim Erkalten, in äuſserst feinen Nadeln.

4. **β-Salylsäure** $C_{21}H_{22}O_8$. *Bildung.* Beim Schütteln von altem Salicylaldehyd (der 12 Jahre unter Wasser gestanden hatte) mit 3procentigem Natriumamalgam. (Frisch bereiteter Salicylaldehyd giebt mit Natriumamalgam nur Saligenin) (STAEDELER, *A. Spl.* 7, 160). $3C_7H_6O_2 + 2H_2O = C_{21}H_{22}O_8$. Das Rohprodukt wird in Wasser gelöst, mit CO_2 gesättigt und durch Aether das gebildete Saligenin ausgezogen (s. α-Salylsäure). — Bildet, bei langsamem Anschieſsen, breitstrahlige Krystallbüschel. Schmelzp.: 94—95°. Schwer löslich kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die heiſs gesättigte wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten stark milchig. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive violette Färbung. — $Ag_3.C_{21}H_{19}O_8$. Niederschlag, ziemlich löslich in heiſsem Wasser und daraus in kleinen Krystallwarzen anschieſsend.

Oxyaurin $C_{19}H_{14}O_4$. *Bildung.* Aus Salicylaldehyd, Phenol und H_2SO_4 (LIEBERMANN, *B.* 9, 801; 11, 1436). — *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemisch aus 1 Thl. Phenol und 2½ Thln. Salicylaldehyd mit einem Gemische aus ⅔ Thln. H_2SO_4 und ⅓ Thl. Eisessig auf dem Wasserbade. Das erhaltene Produkt wird mit Wasser ausgekocht, in verdünnter Natronlauge gelöst, daraus mit HCl gefällt, hierauf in $NaHSO_3$ gelöst und mit HCl ausgeschieden (TRCZINSKI, *B.* 16, 2841). — Gleicht dem Aurin, nur ist die Lösung in Natron mehr violett gefärbt.

Nach ZULKOWSKY (*M.* 5, 111) entstehen beim Eintröpfeln eines Gemisches aus 82 g Vitriolöl und 26 g Eisessig in ein gut gekühltes Gemisch aus 50 g Salicylaldehyd und 154 g Phenol zwei Farbstoffe. Man erwärmt schlieſslich ½ Tag lang auf 120°, fällt dann mit Wasser und entfernt aus dem Niederschlage das Phenol durch 3—4maliges Auskochen mit Wasser. Man löst hierauf den Niederschlag in mäſsig koncentrirter Natronlauge, unter Erwärmen, und leitet überschüssiges Schwefligsäureanhydrid ein. Hierbei bleibt der eine Farbstoff ungelöst, während der andere in Lösung geht und durch Erwärmen mit konc. HCl auf 70° aus der Lösung ausgeschieden werden kann. Diesen,

in $NaHSO_3$ löslichen Farbstoff, nennt Z. Auron. Er entspricht der Formel $C_{26}H_{20}O_6$. Er ist orangefarben, metallgrünglänzend.

Helicin $C_{13}H_{16}O_7 + {}^3/_4 H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CHO + {}^3/_4 H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Salicin $C_{13}H_{18}O_7$ mit verdünnter Salpetersäure (PIRIA, *A.* 56, 64). Durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Acetochlorhydrose mit Salicylaldehydkalium (MICHAEL, *Am.* 1, 309). $C_6H_7ClO_5(C_2H_3O)_4 + C_7H_5O_2K + 4C_2H_6O = C_{13}H_{16}O_7 + KCl + 4C_2H_3O_2.C_2H_5$. — *Darstellung.* Man übergiefst in flachen Schalen oder Tassen je 10 g Salicin mit 80 g verdünnter Salpetersäure (von 20° B.), die mit etwas salpetriger Säure oder NO_2 versetzt ist, und filtrirt nach 4—5 Stunden das gebildete Helicin ab. Die Filtrate geben, nach 4—6 wöchentlichem Stehen, noch etwas Helicin. Dieses wird mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt (SCHIFF, *A.* 154, 19). — Kleine, sehr feine Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 175°. Löslich in 64 Thln. Wasser bei 8°; sehr leicht löslich in heifsem, unlöslich in Aether; ist in gewöhnlichem Alkohol löslicher als in Wasser. Linksdrehend; für eine 1,4procentige, wässerige Lösung ist bei 20° $[\alpha]_D = -60,43°$ (WEGSCHEIDER, *B.* 18, 1600). Spec. Drehungsvermögen der alkoholischen Lösung $[\alpha]_D = -47,04°$; Mol. Drehungsvermögen $= -139,94°$ (SOROKIN, *J. pr.* [2] 37, 332). Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien, verdünnten Säuren oder Fermenten (Synaptas) in Glykose und Salicylaldehyd. $C_{13}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O_2$. Wird von Natriumamalgam in Salicin übergeführt. — $C_{13}H_{16}O_7.NaHSO_3$. Krystallinische, sehr hygroskopische Masse (SCHIFF, *A.* 210, 126).

Helicinleucindisulfit $C_{19}H_{31}NSO_{12} = C_{13}H_{16}O_7.C_6H_{13}NO_2.H_2SO_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Leucin in eine mit SO_2 gesättigte, wässerige Helicinlösung (SCHIFF, *A.* 210, 126). — Syrup, der nur sehr schwer krystallisirt.

Glykosehelicin $C_{13}H_{16}O_7 + C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Beim Eintragen von Helicin in eine eisessigsaure Glykoselösung (H. SCHIFF, *A.* 244, 26). — Amorph. Gleicht der Benzaldehydglykose.

m-Amidobenzoësaures Helicin $C_{20}H_{23}NO_9 = C_{13}H_{16}O_7.C_7H_7NO_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von m-Amidobenzoësäure in wässeriger Helicinlösung (SCHIFF, *B.* 12, 2033). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Verbindet sich direkt mit SO_2 (?).

Amidocuminsaures Helicin $C_{23}H_{29}NO_9 = C_{13}H_{16}O_7.C_{10}H_{13}NO_2$ (SCHIFF).

Auch die beiden **Amidosalicylsäuren** geben mit Helicin krystallisirte Additionsprodukte.

Isohelicin. *Bildung.* Beim Erhitzen von Helicin auf 180—185°. Wird leichter erhalten durch Befeuchten von Helicin mit 1procentiger Salpetersäure und mehrtägiges Liegenlassen an der Luft und darauf folgendes Erhitzen auf 110—115° (SCHIFF, *B.* 14, 318). Durch Waschen mit warmem Wasser und dann mit Alkohol wird das unveränderte Helicin entfernt. — Gallertartige Masse, nach dem Trocknen ein amorphes Pulver. Zersetzt sich völlig bei 250°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, kalter Kalilauge, Eisessig. Verbindet sich nicht mit NH_3 und Rosanilindisulfit. Spaltet sich sehr langsam, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), in Glykose und Salicylaldehyd. Wandelt sich beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure, in normales Helicin um.

Tetracetohelicin $C_{21}H_{24}O_{11} = C_{13}H_{12}(C_2H_3O)_4O_7$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Helicin mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 154, 22). — Seideglänzende Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, sehr reichlich in heifsem Alkohol. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glykose, Salicylaldehyd und Essigsäure gespalten.

Benzoylhelicin $C_{20}H_{20}O_8 = C_{13}H_{15}(C_7H_5O)O_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von 1 Thl. Populin mit 10—12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (PIRIA, *A.* 96, 379). Beim Behandeln von Helicin mit Benzoylchlorid (SCHIFF, *A.* 154, 23). — Seideglänzende Nadeln. Unlöslich in Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, etwas mehr in Alkohol. Wird von Natriumamalgam in Populin übergeführt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und Magnesia, in Benzoësäure und Helicin; beim Kochen mit Alkalien in Benzoësäure, Salicylaldehyd und Glykose. Emulsin wirkt nicht ein.

Tetrabenzoylhelicin $C_{41}H_{32}O_{11} = C_{13}H_{12}(C_7H_5O)_4O_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Helicin mit Benzoylchlorid auf 150—160° (SCHIFF). — Weifse Flocken. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Helicinharnstoff $C_{15}H_{22}N_4O_8 = C_6H_{11}O_5.OC_6H_4.CH(NH.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von 2 Thln. Harnstoff und 5 Thln. krystallisirtem Helicin (SCHIFF, *G.* 12, 464). — Krystallpulver (aus absolutem Alkohol). Löslich in $^1/_2$ Thl. kalten Wassers, ziemlich wenig in absolutem Alkohol.

Helicinthioharnstoff $C_{15}H_{22}N_4O_6S_2 = C_6H_{11}O_5.OC_6H_4.CH(NH.CS.NH_2)_2$. *Bildung.*

Durch Verdunsten der alkoholischen Lösungen von 1 Thl. Thioharnstoff und 2 Thln. krystallisirtem Helicin (SCHIFF). — Krystallpulver.

Helicinanilid $C_{19}H_{21}NO_6 + H_2O$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Helicin mit Anilin (SCHIFF, *A.* 154, 31). — Gelbes Pulver, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, zunächst in Glykose und Salhydranilid und dann in Anilin und Salicylaldehyd. Geht beim Erhitzen mit Anilin auf 100—120° über in das

Dianilid $C_{25}H_{26}N_2O_5$. Gelbbraunes, amorphes Pulver. Wird von verdünnter Schwefelsäure viel schwieriger zersetzt als das Monoanilid (SCHIFF).

Tetracetylanilid $C_{27}H_{29}NO_{10} = C_{19}H_{17}(C_2H_3O)_4NO_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Tetracetylhelicin mit Anilin auf 80° (SCHIFF). — Gelblichweifses, sandiges Pulver. Löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

Benzoylhelicindianilid $C_{32}H_{30}N_2O_6 = C_{25}H_{25}(C_7H_5O)N_2O_5$. *Bildung.* Aus Benzoylhelicin und Anilin bei 150° (SCHIFF, *A.* 154, 36). — Braune Harzmasse.

Tetrabenzoylhelicindianilid $C_{53}H_{42}N_2O_9 = C_{25}H_{22}(C_7H_5O)_4N_2O_5$. *Bildung.* Aus Tetrabenzoylhelicin und Anilin bei 150° (SCHIFF). — Braune Harzkügelchen, wenig löslich in heifsem Alkohol.

Helicintoluid $C_{20}H_{23}NO_6$ (SCHIFF). Liefert beim Behandeln mit Anilin ein **Anilidtoluid** $C_{26}H_{28}N_2O_5$.

Tetracetylhelicintoluid $C_{28}H_{31}NO_{10} = C_{20}H_{19}(C_2H_3O)_4NO_6$. Das Tetracetylhelicinanilid liefert, beim Erhitzen mit Toluidin auf 170°, ein **Anilidtoluid** $C_{34}H_{36}N_2O_9$ (SCHIFF). — Liefert, beim Kochen mit Magnesia und Wasser, Magnesiumacetat, 1 Mol. Acetanilid und 1 Mol. Acettoluid.

Tetrabenzoylhelicintoluid $C_{48}H_{39}NO_6$. *Bildung.* Aus Tetrabenzoylhelicin und Toluidin bei 100° (SCHIFF). — Amorphes, braunes Pulver, löslich in Alkohol.

Tetrabenzoylhelicinditoluid $C_{55}H_{46}N_2O_9$. *Bildung.* Aus Tetrabenzoylhelicin und Toluidin bei 150° (SCHIFF). — Fast schwarze, pechartige Masse.

Helicinaldoxim $C_{13}H_{17}NO_7 + H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:N.OH + H_2O$. *Bildung.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Helicin und salzsaurem Hydroxylamin und soviel Soda, dass die Lösung schwach alkalisch reagirt (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1662). — Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 190°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether, sehr leicht in Säuren und Alkalien. Linksdrehend. Wird durch Emulsin in Glykose und Salicylaldoxim gespalten.

Chlorhelicin $C_{13}H_{15}ClO_7 + \frac{1}{2}H_2O$(?). *Darstellung.* Durch Behandeln von Helicin mit Chlorwasser (PIRIA, *A.* 56, 72). — Scheidet sich aus der wässerigen Lösung, je nach dem Krystallwassergehalt, als amorphe, gelatinöse Masse oder in kleinen Nadeln ab. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit Säuren oder mit Synaptas, in Glykose und Chlorsalicylaldehyd.

Durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Helicin erhielt PIRIA ein isomeres Chlorhelicin, das als körnige Masse ausfiel. Es löste sich nicht in Wasser und kaum in siedendem Alkohol. Von Alkalien, verdünnten Säuren und Synaptas wurde es nicht angegriffen.

Bromhelicin $C_{13}H_{15}BrO_7 + H_2O$. Gelatinös; trocknet zu einem schmutzigweifsen, amorphen Pulver aus (PIRIA).

Helicoïdin $C_{26}H_{34}O_{14}$. *Bildung.* Beim Auflösen von Salicin in Salpetersäure von 12° B. (PIRIA). $2C_{13}H_{18}O_7 + O = C_{26}H_{34}O_{14} + H_2O$. — Nadeln. Aehnelt dem Helicin. Wird durch Säuren, Alkalien und Fermente in Glykose, Saligenin und Salicylaldehyd gespalten.

Oktacetylhelicoïdin $C_{42}H_{50}O_{22} = C_{26}H_{26}(C_2H_3O)_8O_{14}$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Helicoïdin mit Essigsäureanhydrid auf 100° (SCHIFF, *A.* 154, 28). — Drusenförmige Aggregate. Schmelzp.: 80°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Helicoïdindianilid $C_{38}H_{44}N_2O_{12}$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Helicoïdin mit Anilin auf 60—80° (SCHIFF). — Gelbe, amorphe Masse.

2. **m-Oxybenzaldehyd.** *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Oxybenzoësäure durch Natriumamalgam, in schwach saurer Lösung (SANDMANN, *B.* 14, 969). — *Darstellung.* Man erwärmt Nitrobenzaldehyd mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (mit 150 g Sn im Liter), bis die Lösung freies $SnCl_2$ enthält, und giebt dann KNO_2 hinzu, bis sich freie salpetrige Säure in der Flüssigkeit nachweisen lässt. Durch konc. HCl wird jetzt das Doppelsalz $(COH.C_6H_4.N_2Cl)_2.SnCl_4$ in weifsen Nadeln gefällt. Man wäscht es mit Wasser, befreit es von HCl durch Trocknen an der Luft und zersetzt es durch Kochen mit Wasser. Der freie Aldehyd wird aus Wasser umkrystallisirt (TIEMANN, *B.* 15, 2045). — Nadeln

(aus Wasser). Schmelzp.: 104° (T., L.); Siedep.: 240° (S.). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt und giebt mit Bleizucker einen Niederschlag. Liefert mit $NaHSO_3$ ein in Wasser leicht lösliches Doppelsalz. Der Methyläther giebt beim Behandeln mit HNO_3 drei Mononitroderivate; beim Behandeln mit KNO_3 und H_2SO_4 entstehen aber immer blos zwei isomere Dinitroderivate.

Methyläther $C_8H_8O_2 = CH_3O.C_6H_4.CHO$. *Darstellung.* Aus m-Oxybenzaldehyd, KHO und CH_3J (Tiemann, Ludwig). — Flüssig. Siedep.: 230°. Fast unlöslich in Wasser. Bildet mit $NaHSO_3$ eine schwer lösliche Verbindung.

Acetat $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz $KO.C_6H_4.COH$ und Essigsäureanhydrid (T., L.). — Flüssig. Siedep.: 263°. Liefert mit $NaHSO_4$ ein schwer lösliches Doppelsalz.

Essigsäureverbindung $C_{13}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von m-Oxybenzaldehyd mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (T., L.). — Glänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 76°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

m-Aldehydophenoxyessigsäure $C_9H_8O_4 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Aus m-Oxybenzaldehyd, Chloressigsäure und Natronlauge, wie die isomere Verbindung des Salicylaldehyds (Elkan, *B.* 19, 3043). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 148° — Ag.Ā. Krystalle (aus warmem Wasser).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_5.C_2H_5$. Langsam erstarrendes Oel. Schmelzp.: 120° (Elkan).

m-Aldoximphenoxyessigsäure $C_9H_9NO_4 = CO_2H.CH_2O.C_6H_4.CH:N.OH$. *Bildung.* Aus m-Aldehydophenoxyessigsäure und NH_3O, in der Kälte (Elkan, *B.* 19, 3052). — Grofse Spiefse (aus Wasser). Schmelzp.: 145°.

m-Aldehydobromphenoxyessigsäure $C_9H_7BrO_4 = CO_2H.CH_2O.C_6H_3Br.CHO$. *Bildung.* Aus m-Aldehydophenonoxyessigsäure und Bromwasser (Elkan, *B.* 19, 3043). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 154°.

Nitrooxybenzaldehyde $C_7H_5NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).COH$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. m-Oxybenzaldehyd in 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) oder in 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) entstehen zwei Nitroaldehyde (Tiemann, Ludwig, *B.* 15, 2052, 3052). Man fällt die Lösung mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit $CHCl_3$ oder Benzol, wobei der β-Aldehyd ungelöst bleibt. Die in Lösung gegangenen Aldehyde trennt man durch ein Gemisch aus gleichen Volumen Ligroïn und Benzol, in welchem sich der α-Aldehyd leichter löst. Oder: man behandelt die zwei Aldehyde mit Wasser von 50°, wobei α-Aldehyd zurückbleibt. Das in Lösung bleibende Gemisch von Aldehyden trennt man durch Kochen mit $CHCl_3$ oder mit Benzol, Benzol + Ligroïn oder Wasser. Durch Behandeln des Methyläthers des m-Oxybenzaldehydes bei 0—10° mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,46) entstehen die Methyläther von drei Nitrooxybenzaldehyden (Ulrich, *B.* 18, 2572). Aus der Lösung des Rohproduktes in Benzol krystallisirt erst der Methyläther des α-Nitrooxybenzaldehydes, dann das β- und schliefslich das γ-Derivat.

a. α-(o-)Nitroaldehyd. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

Methyläther $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$. *Darstellung.* Aus α-Nitrooxybenzaldehyd, KOH und CH_3J (T., L.). — Nadeln. Schmelzp.: 107° (T., L., *B.* 15, 3052). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Giebt mit Aceton und Natron die Indigoreaktion.

b. β-(o-)Nitroaldehyd. Nadeln. Schmelzp.: 166°. In Wasser leichter löslich als der α-Aldehyd; sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn (T., L.).

Methyläther $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$. Der β-Aldehyd methylirt sich leichter als der α-Aldehyd. — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 82—83° (T., L.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert mit Aceton und Natronlauge einen blauen Farbstoff. Mit Wasserdämpfen viel leichter flüchtig als der α-Aether.

c. γ-m-Nitroaldehyd. **Methyläther** $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$. Schmelzp.: 97° (Ulrich). Giebt mit Aceton und Natron bei 126° schmelzende Krystalle, aber keinen blauen Farbstoff.

d. p-Nitroaldehyd. **Methyläther** $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von p-Nitro-m-Oxyzimmtmethyläthersäure (CHO: OH : NO_2 = 1 : 3 : 4) mit einer 1 procentigen Lösung von $KMnO_4$ (Ulrich, *B.* 18, 2572). — Nadeln. Schmelzp.: 62°. Giebt mit Aceton und Natron bei 84° schmelzende Krystalle. Beim Austausch der Nitrogruppe gegen OH entsteht Vanillin $CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$.

Dinitrooxybenzaldehydmethyläther $C_8H_6N_2O_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CHO$. Beim Behandeln von m-Oxybenzaldehydmethyläther mit H_2SO_4 und KNO_3 bei höchstens 20° entstehen zwei Dinitroderivate, die man durch siedendes Wasser trennt (TIEMANN, LUDWIG, *B.* 15, 2055).

a. α-Methyläther. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; sehr schwer in Ligroïn.

b. β-Methyläther. Entsteht in viel gröſserer Menge als der α-Aether. Derbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 155°. Fast unlöslich in siedendem Wasser. Löslich in warmem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

3. p-Oxybenzaldehyd. *Bildung.* Entsteht, neben Salicylaldehyd, beim Erwärmen von Phenol mit Chloroform und Natronlauge (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 824). — *Darstellung.* Man gieſst allmählich 30 Thle. Chloroform in eine auf 50—60° erwärmte Lösung von 20 Thln. Phenol in 60 Thln. NaOH und 120 Thln. Wasser, kocht schlieſslich ½ Stunde lang und destillirt das freie Chloroform ab. Den Rückstand säuert man mit H_2SO_4 stark an und destillirt Phenol und Salicylaldehyd ab. Den Rückstand filtrirt man heiſs vom Harz ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 63). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 115—116° (R., T.). Sublimirt unzersetzt. Riecht aromatisch. Lösungswärme; Neutralisationswärme (durch NaOH) = 9,3 Cal. (WERNER, *Ж.* 17, 410); = 9,1 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 173). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heiſsem, leicht in Alkohol und Aether (BÜCKING, *B.* 9, 528). Wird der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Alkalidisulfitlösung entzogen, bildet aber mit $NaHSO_3$ keine schwer lösliche Doppelverbindung. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Flüssige Oxydationsmittel wirken nur langsam ein, beim Schmelzen mit Aetzkali wird aber leicht p-Oxybenzoësäure gebildet. Verbindet sich mit Basen. Mit $ZnCl_2$ entsteht das Kondensationsprodukt $C_{14}H_{10}O_3$. Mit Natriumamalgam entstehen zwei isomere Dioxyhydrobenzoïne $C_{14}H_{10}(OH)_4$; mit Zinkstaub und Eisessig entsteht das Diacetat des Isodioxyhydrobenzoïns. Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Tetramethyldiamido-p-Diphenylkresol gebildet $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.OH$. Oxybenzaldehyd und Phenole s. S. 52.

Methyläther (Anisaldehyd) $C_8H_8O_2 = CH_3O.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Anethol (Anisöl) (CAHOURS, *A.* 56, 307) oder von Anisalkohol $CH_3O.C_6H_4.CH_2(OH)$ (CANNIZZARO, BERTAGNINI, *A.* 98, 189). Beim Glühen von anissaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk (PIRIA, *A.* 100, 105). Beim Kochen von p-Oxybenzaldehyd mit Kali, Methyljodid und Holzgeist (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 63). — *Darstellung.* Man gieſst 1 Thl. Anisöl in ein kaltes Gemisch von 2 Thln $K_2Cr_2O_7$, 3 Thln. Vitriolöl und 8—8,5 Thln. Wasser und schüttelt. Tritt keine Erwärmung mehr ein, so giebt man die Hälfte des Volumens Wasser hinzu und destillirt, indem man stets so viel neues Wasser zuflieſsen lässt, als überdestillirt. Das Destillat wird einige Male rektificirt und der rohe Aldehyd für sich aufgefangen. Man schüttelt ihn mit koncentrirter Natriumdisulfitlösung, presst die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit starkem Alkohol und zerlegt sie mit Sodalösung (ROSSEL, *A.* 151, 28). — Flüssig. Siedep.: 247—248° bei 733,5 mm; spec. Gew. = 1,1228 bei 18° (ROSSEL). Riecht aromatisch. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heiſsem. In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Anisalkohol und Anissäure. Wird durch Cyankalium in Anisoïn $C_{16}H_{16}O_4$ umgewandelt. Verbindet sich mit NH_3 und mit Alkoholbasen in derselben Weise wie Bittermandelöl. Wird von Natriumamalgam in Hydranisoïn und Isohydranisoïn $C_{16}H_{18}O_4$ umgewandelt. Mit Zinn und Salzsäure entsteht $C_{16}H_{16}O_3$. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 190—200°, in CH_3Cl und p-Oxybenzaldehyd (BÜCKING, *B.* 9, 528). — Verhalten gegen PCl_5: CAHOURS, *A.* 70, 48.

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: BERTAGNINI, *A.* 85, 286. — $C_8H_8O_2.NaHSO_3$. Glänzende Blättchen. Löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in einer kalten, gesättigten Lösung von $NaHSO_3$. Löslich in Alkohol. Wird durch Alkalien und Säuren sehr leicht zersetzt.

Anisaldehydhydrocyanid $C_8H_8O_2.HCN$ — s. Nitril der p-Oxymandelsäure.

Reduktionsprodukte des Anisaldehydes. 1. **Hydranisoïn** $C_{16}H_{18}O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Isohydranisoïn, beim Behandeln von Anisaldehyd mit Natriumamalgam und etwas Wasser. $2C_8H_8O_2 + H_2 = C_{16}H_{18}O_4$. Aether nimmt aus dem Reduktionsprodukt nur das Isohydranisoïn auf. Lässt man, bei der Reaktion, das Wasser fort, so entsteht überwiegend Hydranisoïn (ROSSEL, *A.* 151, 36; SAMOSADSKY, *Z.* 1867, 678; 1868, 643). — Sehr dünne, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 168° (R.); 172° (S.). Kaum löslich in kaltem Wasser oder Aether, etwas löslich in beiden bei Siedehitze. Wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlich in heiſsem. Liefert, beim Kochen mit Chrom-

säuregemisch, Anisaldehyd und Anissäure. Zerfällt, bei der Destillation, unter Abscheidung von Anisaldehyd. Beim Behandeln mit PCl_5 wird Anisylchlorid $C_8H_7O_2.Cl$ gebildet. Wandelt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure um in

Desoxyanisoïn $C_{16}H_{16}O_3 = (CH_3O.C_6H_4.CH)_2O$(?). Nadeln. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, Anisaldehyd und Anissäure (Rossel).

2. **Isohydranisoïn** $C_{16}H_{18}O_4$. *Bildung.* Siehe Hydranisoïn. — Kleine Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 110° (R.); 125° (S.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. In siedendem Wasser löslicher als Hydranisoïn. Verhält sich gegen Chromsäuregemisch und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wie Hydranisoïn.

3. **Verbindung** $C_{16}H_{16}O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Anisalkohol und einem Harz, beim Behandeln von Anisaldehyd mit Zink (oder Zinn) und Salzsäure. Bildet sich auf dieselbe Weise aus Hydranisoïn (Samosadsky, *Z.* 1868, 644). $2C_8H_8O_2 - O = C_{16}H_{16}O_3$. — Krystallinisch. Schmelzp.: 215°. Unlöslich in Aether, äufserst schwer löslich in Alkohol.

Anishumin $C_{18}H_{14}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Acetylchlorid auf 150° (Rossel, *A.* 151, 47). — Schwarze Masse mit glänzend muscheligem Bruch. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, NH_3 und Natron.

Acetyl-p-Oxybenzaldehyd $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Man läfst 3 Thle. des Kaliumsalzes $KO.C_6H_4.CHO$ mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid 24 Stunden in der Kälte stehen (Tiemann, Herzfeld, *B.* 10, 64). Aus p-Oxybenzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 180° (Barbier, *Bl.* 33, 54). — Erstarrt nicht bei —21°. Siedep.: 264—265° (T., H). Giebt mit $NaHSO_3$ eine schwer lösliche Verbindung. Wird durch Kalilauge leicht in Essigsäure und p-Oxybenzaldehyd zerlegt.

Verbindung mit Essigsäureanydrid $C_{13}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Bei 3—4 stündigem, gelindem Erhitzen von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid (Tiemann, Herzfeld). — Flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Aether, heifsem Alkohol und heifsem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Wird von alkoholischer Kalilauge in Essigsäure und p-Oxybenzaldehyd zerlegt. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit.

p-Aldehydophenoxyessigsäure $C_9H_8O_4 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$. *Bildung.* Durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen p-Oxybenzaldehyd, Chloressigsäure und Natronlauge bis zu alkalischer Reaktion (Elkan, *B.* 19, 3041). — Kleine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 198°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Aether u. s. w. — Ag.Ā. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$. Krystalle. Zersetzt sich von 100° an, ist aber erst bei 155° völlig geschmolzen (E.).

Substitutionsprodukte des p-Oxybenzaldehyds (Herzfeld, *B.* 10, 2196).
Chloroxybenzaldehyd $C_7H_5ClO_2 = OH.C_6H_3Cl.CHO$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Chlorgas über trockenen p-Oxybenzaldehyd, unter Abkühlen. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$; schwer löslich in kaltem Wasser und CS_2. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Absorbirt zwei Moleküle Ammoniakgas unter Bildung einer krystallisirten Verbindung, die von Säuren und Alkalien in NH_3 und Chloroxybenzaldehyd zerlegt wird.

Bromoxybenzaldehyd $C_7H_5BrO_2 = OH.C_6H_3Br.CHO$. Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 179—180°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, fast unlöslich in Wasser. Bildet mit $NaHSO_3$ eine leicht lösliche Verbindung. Verbindet sich mit Basen. Das Natriumsalz wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Methyläther (Bromanisaldehyd) $C_8H_7BrO_2 = CH_3O.C_6H_3Br.CHO$. *Bildung.* Aus Anisaldehyd und Brom (Cahours, *A.* 56, 308). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Destillirt unzersetzt.

p-Aldehydobromphenoxyessigsäure $C_9H_7BrO_4 = CO_2H.CH_2O.C_6H_3Br.CHO$. *Bildung.* Aus p-Aldehydophenoxyessigsäure und Bromwasser (Elkan, *B.* 19, 3042). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 185°.

Dibromoxybenzaldehyd $C_7H_4Br_2O_2 = OH.C_6H_2Br_2.CHO$. *Bildung.* Aus p-Oxybenzaldehyd und 2 Mol. Bromwasser; mit mehr Bromwasser entsteht Tribromphenol (Werner, *Bl.* 46, 278). — Schuppen (aus Benzol). Schmelzp.: 181°.

Jodoxybenzaldehyd $C_7H_5JO_2 = OH.C_6H_3J.CHO$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd mit 2 Thln. Jod, 20 Thln. Alkohol und 60 Thln. Wasser (Herzfeld). — Krystalle (aus Chloroform). Schmelzp.: 198—199°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Geht beim Schmelzen mit wässerigem Kali in Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ über.

Nitrooxybenzaldehyd $C_7H_5NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CHO$. *Darstellung.* Man erwärmt p-Oxybenzaldehyd mit 1,5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), welche mit der fünffachen Wassermenge verdünnt ist (MAZZARA, *J.* 1877, 617). Man mischt 3 Thle. Oxybenzaldehyd mit 20 Thln. Vitriolöl und setzt tropfenweise koncentrirte Salpetersäure hinzu (HERZFELD, *B.* 10, 1269). — Lange gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—140,5°. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser; wenig löslich in Aether, $CHCl_3$. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine röthliche Färbung. — $K.C_7H_4NO_4 + H_2O$. Goldgelbe Tafeln. — $Ag.C_7H_4NO_4$. Gelber Niederschlag.

m-Nitroanisaldehyd $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Anisaldehyd in ein Gemisch von (1 Mol.) HNO_3 (1 Thl.) und Vitriolöl (20 Thle.) bei 0°. Man fällt die Lösung mit viel Wasser (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 370). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83,5°. Leicht löslich in Lösungsmitteln.

Methoxylbenzylidenäthylendisulfid $C_{10}H_{12}S_2O = CH_3O.C_6H_4.CH\langle{}^{S}_{S}\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Aus Anisaldehyd und Dithioglykol (FASBENDER, *B.* 21, 1476). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 64—65°.

p-Oxybenzaldehyd und Basen. p-Oxybenzaldehyd absorbirt 1 Mol. Ammoniakgas. Die **Verbindung** $C_7H_6O_2.NH_3$ verliert beim Verdampfen alles Ammoniak (HERZFELD, *B.* 10, 1270).

Beim Erhitzen von p-Oxybenzaldehyd mit Benzil und konc. NH_3 entsteht Oxylophin (S. 11).

Anishydramid $C_{24}H_{24}N_2O_3 = (CH_3O.C_6H_4.CH)_3N_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von Anisaldehyd mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (CAHOURS, *A.* 56. 309). — Prismen. Schmelzp.: 120° (BERTAGNINI, *A.* 88, 128). Unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol, Aether und koncentrirter Salzsäure.

Anisin $C_{24}H_{24}N_2O_3$. *Bildung.* Bei zweistündigem Erhitzen von Anishydramid auf 165—170° (BERTAGNINI, *A.* 88, 128). — Prismen. Kaum löslich in siedendem Wasser, schwer in Aether, löslich in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. Schmeckt bitter. — $C_{24}H_{24}N_2O_3.HCl + H_2O$. Nadeln; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_{24}H_{24}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellorgangefarbene Blättchen. Wenig löslich in Alkohol.



p-Oxybenzaldiacetonamin $C_{13}H_{17}NO_2 = OH.C_6H_4.\dot{C}H.CH_2.\dot{C}O$ (NH.C(CH$_3$)$_2$.CH$_2$). *Bildung.* Bei 12 stündigem Kochen von 5 Thln. Diacetonaminoxalat mit 20 Thln. Alkohol und 4 Thln. p-Oxybenzaldehyd (ANTRICK, *A.* 227, 372). — Oxalat $C_{13}H_{17}NO_2.C_2H_2O_4$ (bei 100°). Säulenförmige Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 193°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Methyläther (Anisdiacetonamin) $C_{14}H_{19}NO_2 = CH_3O.C_{13}H_{17}NO$. *Bildung.* Bei 20 stündigem Kochen von 3,5 Thln. Diacetonaminoxalat mit 15 Thln. Alkohol und 3,5 Thln. Anisaldehyd (ANTRICK, *A.* 227, 373). — Dickflüssig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol. — Oxalat $(C_{14}H_{19}NO_2)_2.C_2H_2O_4$ (bei 100°). Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Di-p-Methoxylbenzylidenäthylendiamin $C_{18}H_{20}N_2O_2 = (CH_3O.C_6H_4.CH{:}N)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus Anisaldehyd und Aethylendiamin bei 120° (MASON, *B.* 20, 272). — Grofse Tafeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol. Wird durch Säuren leicht gespalten.

Anilid $C_{13}H_{11}NO = OH.C_6H_4.CH.N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer ätherischen Lösung von 3 Thln. Anilin und 4 Thln. p-Oxybenzaldehyd (HERZFELD, *B.* 10. 1271). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 190—191°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Aether.

Anishydranilid $C_{14}H_{13}NO = CH_3O.C_6H_4.CH.N.C_6H_5$. Goldgelbe Krystalle. Leicht löslich in Alkohol (SCHIFF, *A.* 150, 195).

Anisaldehydäthylenanilin $C_{22}H_{22}N_2O = CH_3O.C_6H_4.CH\langle{}^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Anisaldehyd mit Aethylenanilin $C_2H_4(NH.C_6H_5)_2$ auf dem Wasserbade (MOOS, *B.* 20, 733). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 164°. Wird durch Säuren zerlegt.

p-Toluid $C_{14}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH.N(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Oxybenzaldehyd und p-Toluidin (HERZFELD, *B.* 10, 2196). — Orangefarbene, quadratische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 213°. Sehr schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$, Benzol, leichter in Aether, sehr leicht in heifsem Alkohol. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren in p-Toluidin und p-Oxybenzaldehyd zerlegt.

Anishydrotoluid $C_{15}H_{15}NO = CH_3O.C_6H_4.CH{:}N.C_6H_4.CH_3$. a. o-Derivat. *Bil-*

dung. Aus 6 g Anisaldehyd und 5 g o-Toluidin bei 110—120° (STEINHART, *A.* 241, 340). — Schmelzp.: 32°.

b. p-Derivat. *Bildung.* Analog dem o-Derivat (STEINHART). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°.

β-Naphtalid (Oxybenzyliden-β-Naphtylamin) $C_{17}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus p-Oxybenzaldehyd und β-Naphtylamin (EMMERICH, *A.* 241, 356). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°.

Anisyliden-β-Naphtylamin $C_{18}H_{15}NO = CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus Anisaldehyd, β-Naphtylamin und etwas absolutem Alkokol bei 100° (STEINHART, *A.* 241, 341). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°.

Anisaldehyd und Acetamid $C_{12}H_{16}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.CO.CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Anisaldehyd mit (2 Mol.) Acetamid auf 120—180° (SCHUSTER, *A.* 154, 80.) — Fein Nadeln. Schmelzp: 180°. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heifsem Wasser. Wird durch Salzsäure, aber nicht durch Alkalien, zerlegt.

Anisaldehyd und Urethan $C_{14}H_{20}N_2O_5 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Vermischen von Anisaldehyd mit Urethan $NH_2.CO_2.C_2H_5$ und wenig Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 1080). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus heifsem, wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 171—172°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Löst sich in koncentrirten Säuren, zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren.

Anisaldehyd und Harnstoff (SCHIFF, *A.* 151, 198). 1. **Anisodiureïd** $C_{10}H_{14}N_4O_3 = C_8H_8O(NH.CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Bei längerem Stehen einer, mit Anisaldehyd und wenig Essigsäure versetzten, wässerigen Harnstofflösung. — Gelbliche Krystallblätter. Verliert bei längerem Auswaschen mit Wasser Harnstoff.

2. **Dianisotriureïd** $C_{19}H_{24}N_6O_5 = (NH.CO.NH_2)_2(C_8H_8O)_2(NH.CO.NH)$. *Darstellung.* Durch Schmelzen von Harnstoff mit Anisaldehyd. — Krystallmasse; beständig.

Anisaldehyd und Benzamid $C_{22}H_{20}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 13,6 Thln. Anisaldehyd mit 24,2 Thln. Benzamid auf 120—180° (SCHUSTER, *A.* 154, 82.) — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in kochendem Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit Alkalien, wird aber von Salzsäure zerlegt unter Abscheidung von Anisaldehyd.

p-Oxybenzaldoxim $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_4CH:N.OH$. *Bildung.* Aus p-Oxybenzaldehyd und Hydroxylamin, wie bei Salicylaldoxim (S. 44) (BACH, *B.* 16, 1785). — Kleine Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Fast geruchlos. Schmelzp.: 65°. — $Na_2.C_7H_5NO_2 + 3H_2O$.

Methyläther (Anisaldoxim) $C_8H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.OH$. *Bildung.* Aus Anisaldehyd und Hydroxylamin (WESTENBERGER, *B.* 16, 2993). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 45° (W.); 61° (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 2407). Schwer löslich in kaltem Wasser.

p-Aldoximphenoxyessigsäure $C_9H_9NO_4 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:N.OH$. *Bildung.* Aus p-Aldehydophenoxyessigsäure und NH_3O, in der Kälte (ELKAN, *B.* 19, 3052). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 168°.

Kondensationsprodukt $C_{14}H_{10}O_3$. *Bildung.* Aus p-Oxybenzaldehyd und $ZnCl_2$ (BOURQUIN, *B.* 17, 503). — *Darstellung.* Wie bei dem isomeren Produkt aus Salicylaldehyd (S. 45). — Rothe, amorphe Flocken. Löslich in Alkohol und Alkalien mit violetter Farbe. Unlöslich in $NaHSO_3$. Giebt mit Essigsäureanhydrid kein Kondensationsprodukt.

p-Oxybenzaldehyd und Phenole.

Farbstoff aus p-Oxybenzaldehyd, Phenol und Schwefelsäure: LIEBERMANN, *B.* 11, 1437; ZULKOWSKY, *M.* 5, 115.

p-Oxybenzaldehyd, β-Naphtol und Schwefelsäure s. Melinoïntrisulfonsäure Bd. II, S. 643.

2. Aldehyde $C_8H_8O_2 = CH_3.C_6H_3(OH).CHO$.

1. **p-Oxy-o-Toluylaldehyd** (m-Homo-p-Oxybenzaldehyd) (COH : CH_3 : OH = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Entsteht, neben o-Oxy-p-Toluylaldehyd, beim Erhitzen von 20 Thln. m-Kresol mit 50 Thln. NaOH, 150 Thln. Wasser und 30—40 Thln. Chloroform (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 773). — Flache, tafelförmige Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 110°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Chloroform. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellrosarothe Färbung. Leicht löslich in NH_3 zur farblosen Flüssigkeit. Wird von gewöhnlichen Oxydationsmitteln nur schwer angegriffen, geht aber beim Schmelzen mit Kali leicht in p-Oxy-o-Toluylsäure über.

2. (v-)o-**Oxy-m-Toluylaldehyd** (o-Homosalicylaldehyd) ($COH : OH : CH_3 = 1:2:3$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Oxy-m-Toluylaldehyd, aus o-Kreosol, Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 772). — Krystalle. Schmelzp.: 17°; Siedep.: 208—209°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine bläuliche Färbung. Löst sich mit tiefgelber Farbe in Ammoniak; die entstehende Ammoniakverbindung ist wenig löslich in überschüssigem Ammoniak. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in (v-)o-Oxy-m-Toluylsäure über.

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3).CHO$. Siedep.: 267° (BARBIER, *Bl.* 33, 54). Erstarrt nicht im Kältegemisch. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

3. (a-)o-**Oxy-m-Toluylaldehyd** (p-Homosalicylaldehyd) ($CHO : OH : CH_3 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Kresol mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 773). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 56°; Siedep.: 217—218°. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Geht beim Schmelzen mit Kali in (a-)o-Oxy-m-Toluylsäure über. Löslichkeit und Verhalten gegen NH_3 wie bei (v-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd. Derivate: SCHOTTEN, *B.* 11, 785.

Methyläther $C_9H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CHO$. *Bildung.* Durch Kochen von Oxytoluylaldehyd mit Kali, Methyljodid und Holzgeist (SCHOTTEN, *B.* 11, 785). — Flüssig. Siedep.: 254°.

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3).CHO$. *Bildung.* Durch Vermischen des trockenen Kaliumsalzes des Oxytoluylaldehyds mit Essigsäureanhydrid. — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 57°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Wird von Natronlauge leicht verseift. Giebt mit $NaHSO_2$ eine krystallinische, schwer lösliche Verbindung.

Essigsaures Acetat $C_{14}H_{16}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3).CH(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Sieden von 1 Thl. Oxytoluylaldehyd mit Essigsäureanhydrid (SCHOTTEN). — Krystalle. Schmelzp.: 94°. Wird durch Natronlauge und siedendes Wasser leicht zerlegt. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

Nitrooxytoluylaldehyd $C_8H_7NO_4 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CHO$($CHO : OH : NO_2 : CH_3 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Erwärmen von Oxytoluylaldehyd mit koncentrirter Salpetersäure (SCHOTTEN, *B.* 11, 788). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 141°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem. Giebt mit Eisenchlorid eine ganz schwache, violette Färbung. — Das Silbersalz ist ein rother Niederschlag.

4. p-**Oxy-m-Toluylaldehyd** (o-Homo-p-Oxybenzaldehyd) ($CHO : CH_3 : OH = 1:3:4$). *Bildung.* Entsteht, neben (v-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd, aus o-Kresol, Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 772). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 115°. Giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Löslichkeit und Verhalten gegen Ammoniak wie bei p-Oxy-o-Toluylaldehyd.

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3).CHO$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalze $C_8H_7O_2.Na$ und Essigsäureanhydrid (STAATS, *B.* 13, 138). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 39—40°. Ist nach BARBIER (*Bl.* 33, 55) flüssig, siedet bei 275° und verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Nitrooxytoluylaldehyd $C_8H_7NO_4 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CHO$($CHO : CH_3 : OH : NO_2 = 1:3:4:5$). *Darstellung.* Wie bei (a-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd (SCHOTTEN, *B.* 11, 789). — Feine, gelblichweifse Nadeln. Schmelzp.: 152°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

5. o-**Oxy-p-Toluylaldehyd** (m-Homosalicylaldehyd) ($CHO : OH : CH_3 = 1:2:4$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Oxy-o-Toluylaldehyd, aus m-Kresol, $CHCl_3$ und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 773). — Krystalle. Schmelzp.: 54°; Siedep.: 222—223°. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in o-Oxy-p-Toluylsäure über. Löslichkeit und Verhalten gegen NH_3 wie bei (a- und v-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd.

3. **β-Phenylmilchsäurealdehyd** $C_9H_{10}O_2$.

Nitrophenylmilchsäurealdehyde $C_9H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.COH$.

a. o-Nitroderivat. *Bildung.* Die Verbindung mit Aldehyd $C_9H_9NO_4.C_2H_4O$ entsteht, wenn man in ein durch Eis gekühltes Gemisch von Acetaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd sehr vorsichtig 2procentige Natronlauge eintropfen lässt, bis die alkalische Reaktion 5 Minuten bestehen bleibt (BAEYER, DREWSEN, *B.* 16, 2205). Dann wird der überschüssige Aldehyd durch einen Luftstrom entfernt, das abgeschiedene, krystallinisch gewordene Produkt auf porösem Thon abgesogen und aus Aether umkrystallisirt.

Die Verbindung $C_9H_9NO_4.C_2H_4O$ bildet grofse, monokline Prismen. Schmilzt bei

125° unter Abgabe von Aldehyd. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Die wässerige Lösung verliert bei 40—50° Acetaldehyd. Wird von Silberoxyd zu Nitrophenylmilchsäure oxydirt. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, o-Nitrozimmtaldehyd. Mit Alkalien entsteht Indigo.

b. m-Nitroderivat. Die Verbindung mit Acetaldehyd $C_9H_9NO_4.C_2H_4O$ entsteht aus m-Nitrobenzaldehyd, Acetaldehyd und verdünnter Natronlauge, wie das o-Nitroderivat (GÖHRING, *B.* 18, 720). — Nadeln (aus Aether). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol u. s. w. Zersetzt sich bei 100° unter Abgabe von Acetaldehyd. Liefert, beim Kochen mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid, m-Nitrozimmtaldehyd.

c. p-Nitroderivat. Wurde bis jetzt nicht im freien Zustande erhalten. Die Verbindung desselben mit Acetaldehyd $C_9H_9NO_4.C_2H_4O$ entsteht beim Eintröpfeln einer 2procentigen Natronlauge in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von p-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd, bis zur bleibenden, alkalischen Reaktion (GÖHRING, *B.* 18, 372). — Prismen. Schmilzt unter Abgabe von Aldehyd bei etwa 115°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Acetaldehyd und p-Nitrozimmtaldehyd. Wird von Ag_2O in p-Nitrophenylmilchsäure übergeführt. Mit $KMnO_4$ entsteht p-Nitrobenzoësäure.

4. Trimethyl-o-Oxybenzaldehyd $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_3.C_6H(OH).CHO(CHO:OH:CH_3:CH_3:CH_3:1:2:3:5:6)$. *Bildung.* Entsteht, neben einem Körper $C_{10}H_{12}Cl_2O$ (s. u.), beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. $CHCl_3$ in die Lösung von 1 Thl. Pseudocumenol $(CH_3)_3.C_6H_2.OH$ und 1 Thl. NaOH in 50 Thln. Wasser (AUWERS, *B.* 17, 2976). Man kocht 3—4 Stunden lang am Kühler, säuert dann mit HCl an und destillirt. Das wässerige Destillat wird mit Natron versetzt, wobei der Körper $C_{10}H_{12}Cl_2O$ ungelöst bleibt. Die alkalische Lösung fällt man mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 105—106°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, mäfsig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

Verbindung $C_{10}H_{12}Cl_2O = (CH_3)_3.C_6H_2.O.CHCl_2$ (?). *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von Pseudocumenol (AUWERS, *B.* 17, 2977). — *Darstellung.* Siehe Trimethyloxybenzaldehyd. — Lange, dicke, glänzende Prismen und Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Unlöslich in kaltem Wasser und Kalilauge, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Wird von Kalilauge bei 110° nicht angegriffen.

Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2O$. *Bildung.* Aus Pseudocumenol, $CHBr_3$ und Kalilauge (AUWERS, *B.* 18, 2656). — Krystalle. Schmelzp.: 105°. Giebt an alkoholisches Kali viel leichter Brom ab, als die analoge Chlorverbindung.

5. Aldehyde $C_{11}H_{14}O_2$.

1. **p-Thymotinaldehyd** $CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OH).COH$ ($COH:CH_3:OH:C_3H_7 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus 130 g $CHCl_3$, 50 g Thymol, 160 g NaOH und 3 l Wasser (KOBEK, *B.* 16, 2097). Man schüttelt die erkaltete Flüssigkeit mit Aether aus, säuert dann an und destillirt mit Wasser. Der nicht flüchtige Aldehyd bleibt im Rückstande und wird aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 133°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Aeufserst schwer löslich in Natriumdisulfit und verbindet sich nicht damit.

Anilid $C_{17}H_{19}NO = (OH).C_{10}H_{12}.CH.N(C_6H_5)$. *Darstellung.* Man erwärmt Thymotinaldehyd mit (1 Mol.) Anilin, wäscht das Produkt mit heifsem Ligroïn und löst es in siedendem Ligroïn, unter Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols (KOBEK). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 142°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Methyläther $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3).COH$. *Darstellung.* Aus Thymotinaldehyd, CH_3J, NaOH und Holzgeist (KOBEK). — Flüssig. Siedep.: 278°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Unlöslich in verdünnter Natronlauge und äufserst schwierig löslich in $NaHSO_3$.

Anilid $C_{18}H_{21}NO = C_{10}H_{12}(OCH_3).CH.N(C_6H_5)$. *Darstellung.* Aus dem Methyläther des Thymotinaldehydes und Anilin (KOBEK). — Täfelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2. **p-Carvakrotinaldehyd** $CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OH).COH$ ($COH:CH_3:OH:C_3H_7 = 1:3:4:6$). Bei ½stündigem Kochen von 20 g Carvakrol mit 60 g NaOH, 100 g H_2O und

16 g $CHCl_3$ (LUSTIG, *B.* 19, 14). Man destillirt das Chloroform ab, säuert den Rückstand mit HCl an und destillirt. — Oel. Nicht destillirbar; mit Wasserdämpfen flüchtig. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief dunkelgrün gefärbt. Oxydirt sich schon an der Luft zu p-Carvakrotinsäure $C_{11}H_{14}O_3$.

Polymerer Carvakrotinaldehyd $(C_{11}H_{14}O_2)_x$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben p-Carvakrotinaldehyd, aus Carvakrol, Chloroform und Natronlauge (NORDMANN, *B.* 17, 2633); bleibt im Rückstande von der Darstellung des p-Carvakrotinaldehyds. — Seideglänzende, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 96°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

B. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Aldehyde $C_8H_6O_2$.

1. **Phtalaldehyd** $C_6H_4(CHO)_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von ω_2-Tetrachlor-o-Xylol $C_6H_4(CHCl_2)_2$ mit Wasser (COLSON, GAUTIER, *A. ch.* [6] 11, 26). Man neutralisirt genau mit K_2CO_3 und schüttelt mit Aether aus. — Schmelzp.: 52°. Löslich in Wasser.

Phtalaldoxim $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CH:N.OH)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Mol. Phtalaldehyd mit 4 Mol $NH_3O.HCl$, 4 Mol. NaOH und Alkohol (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 509). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 245°.

2. **Isophtalaldehyd** $C_6H_4(CHO)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 89—90° (V. MEYER, *B.* 20, 2005).

Isophtalaldoxim $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CH:N.OH)_2$. *Bildung.* Durch Vermischen der wässerigen Lösung von 1 Mol. Isophtalaldehyd, unter Abkühlen, mit 3 Mol. NH_3O. HCl und 3 Mol. NaOH (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 508). Man schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180° (MEYER, *B.* 20, 2005). Wird von Acetylchlorid, schon in der Kälte, glatt in Isophtalonitril und Wasser zerlegt.

Dimethyläther $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_8H_6N_2(OCH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 77° (MÜNCHMEYER).

Diäthyläther $C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_8H_6N_2(OC_2H_5)_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 165° (M.).

3. **Terephtalsäurealdehyd** $C_6H_4(CHO)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von ω_2-Dichlor-p-Xylol $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ mit (1 Thl.) Bleinitrat und (20 Thln.) Wasser (GRIMAUX, *J.* 1876, 490). Beim Auflösen von ω_2-Dibrom-p-Xylol in rauchender Salpetersäure (W. LÖW, *B.* 18, 2073). Beim Erwärmen von p-Tolylenalkoholäthyläther $OH.CH_2.C_6H_4.CH_2.OC_2H_5$ mit PCl_5 und Behandeln des Produktes mit Wasser (COLSON, *Bl.* 42, 154). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. ω_2-Dibrom-p-Xylol mit 1 Thl. $Pb(NO_3)_2$ und 20 Thln. Wasser, fällt die heifse Lösung mit Na_2SO_4 und filtrirt kochend heifs. Der auskrystallisirte Aldehyd wird mit Soda gewaschen (LÖW, *A.* 231, 363). Man kocht 1 Thl. ω_2-Tetrachlor-p-Xylol $C_6H_4(CHCl_2)_2$ 6—8 Stunden lang mit 150—200 Thln. Wasser und neutralisirt dann mit der theoretischen Menge Natron (COLSON, GAUTIER, *Bl.* 45, 508). — Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 114—115°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in 60 Thl. siedenden Wassers, wenig in kaltem, sehr schwer in kaltem Aether, sehr leicht in Alkohol. Wird von koncentrirter Natronlauge lebhaft zersetzt in Terephtalsäure, p-Oxymethylbenzoësäure $C_8H_8O_3$ und p-Tolylenglykol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$. Liefert mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid p-Aldehydozimmtsänre $C_{10}H_8O_3$. Wird von alkoholischem KCN in Benzoïndialdehyd $C_{16}H_{12}O_4$ (s. Aldehyde $C_nH_{2n-20}O_4$) umgewandelt. Verbindet sich, in Gegenwart von Vitriolöl, mit Benzol u. s. w., ganz nach Art der Aldehyde der Fettreihe. $C_8H_6O_2 + 2C_6H_6 = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CHO + H_2O$. Beim Erwärmen mit Aceton und Natronlauge entsteht erst p-Phenylendimilchsäuremethylketon $C_6H_4[CH(OH).CH_2.CO.CH_3]_2$, das aber leicht Wasser verliert und in p-Phenylendiakrylmethylketon $C_6H_4(CH:CH.CO.CH_3)_2$ übergeht (W. LÖW, *A.* 231, 379). Liefert mit wässerigem Ammoniak die Verbindung $N_2(CH.C_6H_4.CHO)_3$ und mit alkoholischem die Verbindung $C_6H_4(CH:NH)_2$. Beim Erhitzen von Terephtalaldehyd mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Leukomalachitgrünaldehyd $CHO.C_6H_4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ gebildet.

Ammoniakderivate. **Hydrobenzamidtrialdehyd** $C_{24}H_{18}N_2O_3 = N_2(CH.C_6H_4.CHO)_3$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Terephtalaldehyd mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (OPPENHEIMER, *B.* 18, 575). — Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Indifferent. Wird durch verdünnte Säuren in NH_3 und Terephtalaldehyd zerlegt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

Mit $KMnO_4$ entsteht **Hydrobenzamidtricarbonsäure** $C_{24}H_{18}N_2O_6 = NH(CH.C_6H_4.CO_2H)_3$, die in perlmutterglänzenden, rhomboëdrischen Täfelchen krystallisirt, und deren Silbersalz die Formel $C_{24}H_{15}N_2O_6.Ag_3$ besitzt.

p-Xylylidendiamin $C_8H_8N_2 = C_6H_4(CH:NH)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Terephtalaldehyd oder über festen Terephtalaldehyd (OPPENHEIMER, *B.* 19, 576). — Glasartige Krystalle. Unschmelzbar. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Säuren in NH_3 und Terephtalaldehyd gespalten. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

Terephtalaldoxim $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CH:N.OH)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Digeriren einer Lösung von Terephtalaldehyd in wenig Alkohol mit einer wässerigen Hydroxylaminlösung (WESTENBERGER, *B.* 16, 2995). — Krystalle. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Diäthyläther $C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4(CH:N.OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus Terephtalaldoxim, C_2H_5J und Natriumäthylat (WESTENBERGER, *B.* 16, 2995). — Krystalle. Schmelzp.: 55°.

Diacetat $C_{12}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4(CH.N.O.C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Aus Terephtalaldoxim und Acetylchlorid (WESTENBERGER). — Krystalle. Schmelzp.: 155°.

Das Phenylhydrazinderivat des Terephtalaldehydes schmilzt bei 230° (W. LÖW, *A.* 231, 364).

Nitroterephtalaldehyd $C_8H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)(CHO)_2$. *Bildung.* Man trägt eine Lösung von KNO_3 in Vitriolöl in eine auf 105° erwärmte Lösung von Terephtalaldehyd in Vitriolöl ein, erwärmt 10—15 Minuten lang auf 110—115°, lässt erkalten, gieſst in Wasser und schüttelt mit Aether aus (W. LÖW, *A.* 231, 364). — Rhomboëder (aus Aether). Schmelzp.: 86°. Sublimirt in Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und in heiſsem Wasser. Liefert, beim Erwärmen mit Aceton und Natronlauge, die Indigoreaktion. Mit wässerigem KCN entsteht Azoxyterephtalaldehydsäure $[CHO.C_6H_3(CO_2H)]_2N_2O$.

Verbindung $C_{24}H_{20}Br_2O_4 = C_6H_4(CH_2.O.CHBr.C_6H_4.CHO)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Terephtalaldehyd und Terephtalaldehydsäure, beim Auflösen von 1 Thl. ω_2-Dibrom-p-Xylol $C_6H_4(CH_2Br)_2$ in 5 Thln. rauchender Salpetersäure (W. LÖW, *B.* 18, 2073). Man fällt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wäscht man mit Soda, verdunstet sie dann und wäscht den Rückstand mit kaltem Aether, wobei Terephtalaldehyd zurückbleibt. Aus dem ätherischen Filtrate krystallisirt, beim Verdunsten, die Verbindung $C_{24}H_{20}Br_2O_4$. — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 80°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in $NaHSO_3$. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HBr, Terephtalaldehyd und den Glykol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$.

4. **Benzoylformaldehyd** $C_6H_5.CO.COH + H_2O = C_6H_5.CO.CH(OH)_2$. *Bildung.* Nitrosoacetophenon scheidet, beim Erwärmen mit einer koncentrirten Lösung von $NaHSO_3$, ein Salz aus, das beim Kochen mit der 10fachen Menge Schwefelsäure (von 30 %), unter Abscheidung von Benzoylformaldehyd, zerfällt (PECHMANN, *B.* 20, 2904). $C_6H_5.CO.CH:N.OH + NaHSO_3 = C_6H_5.CO.CH:N.SO_3Na + H_2O$ und $C_6H_5.CO.CH:N.SO_3H + 2H_2O = C_8H_8O_3 + NH_4.HSO_4$. Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 73°. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O; bei 142° bei 125 mm siedet der wasserfreie Aldehyd. Riecht stechend. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, am wenigsten in kaltem Wasser und Ligroïn. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, aber nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Alkalien in Mandelsäure übergeführt. Verbindet sich mit mp-Toluylendiamin zu Phenyltoluchinoxalin $C_{15}H_{12}N_2$.

2. Aldehyde $C_9H_8O_2$.

1. **o-Cumaraldehyd** $OH.C_6H_4.CH:CH.CHO$. *Bildung.* Bei 3—4tägigem Stehen von 10 Thln. Glyko-o-Cumaraldehyd mit Wasser und 1 Thl. Emulsin (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1962). $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:CH.CHO + H_2O = C_9H_8O_2 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). Man schüttelt das Produkt mit Aether aus, koncentrirt die ätherische Lösung und schüttelt sie dann mit (nicht zu viel) $NaHSO_3$. Die Lösung des $NaHSO_3$ wird bei 50—60° durch verdünnte H_2SO_4 zerlegt. — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 133°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. In der wässerigen Lösung bewirkt Eisenchlorid einen schmutzig rothen Niederschlag.

Glyko-o-Cumaraldehyd $C_{15}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:CH.CHO + H_2O$. *Bildung.* Aus Helicin, Acetaldehyd und Natronlauge (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1958). $C_{13}H_{16}O_7 + C_2H_4O = C_{15}H_{18}O_7 + H_2O$. — *Darstellung.* In eine auf 50° erwärmte, durch NaOH schwach alkalisch gemachte Lösung von 15 Thln. Helicin in 300 Thln. Wasser gieſst man allmählich eine Lösung von 3 Thln. Acetaldehyd in 40 Thln. Wasser. Durch Zutröpfeln von Natronlauge (von 5 %) wird die Lösung stets schwach alkalisch erhalten. Man neutralisirt mit H_2SO_4 und krystallisirt den gefällten Glykocumaraldehyd

aus Wasser um. — Hellgelbe Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 199°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Linksdrehend. Wird von verdünnten Mineralsäuren nur langsam zerlegt. Emulsin bewirkt Spaltung in Glykose und o-Cumaraldehyd.

Glykocumaraldoxim $C_{15}H_{19}NO_7 + 2H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.C_2H_2.CH:N.OH + 2H_2O$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Glykocumaraldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1961). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 230°. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Aether.

Glykocumaraldehydphenylhydrazin $C_{21}H_{24}N_2O_6 = C_{15}H_{18}O_6.N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Glykocumaraldehyd und salzsaurem Phenylhydrazin (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1960). — Kaum krystallinisch. Schmelzp.: 130—132°. Kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

Glyko-o-Cumaralkohol $C_{15}H_{20}O_7 + H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:CH.CH_2.OH + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Glykocumaraldehyd mit Natriumamalgam (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1962). — Feine Nadeln (aus Wasser). Wird bei 106—108° wasserfrei und schmilzt bei 115°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

Methylglyko-o-Cumarketon $C_{16}H_{20}O_7 + H_2O = CH_3.CO.CH:CH.C_6H_4.O.C_6H_{11}O_5 + H_2O$. *Bildung.* Eine auf 50—60° erwärmte Lösung von 15 Thln. Helicin in 500 Thln. Wasser wird abwechselnd mit Natronlauge (von 5 %) und einer Lösung von 5 Thln. Aceton in 40 Thln. Wasser versetzt, so dass die Flüssigkeit stets schwach alkalisch bleibt (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1964). $C_{13}H_{16}O_7 + C_3H_6O = C_{16}H_{20}O_7 + H_2O$. Man lässt erkalten, filtrirt das ausgeschiedene Diglykocumarketon ab und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation. — Hellgelbe, feine Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 192°. Linksdrehend. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von verdünnten Säuren langsam zerlegt. Emulsin spaltet leicht in Glykose und Methylcumarketon.

Methylglykocumarketoxim $C_{16}H_{21}NO_7 = CH_3.C(N.OH).C_2H_2.C_{12}H_{15}O_6$. *Bildung.* Aus Methylglykocumarketon, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1966). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 173°. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether.

Diglyko-o-Cumarketon $C_{29}H_{34}O_{13} + 4H_2O = (C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:CH)_2CO$. *Bildung.* Siehe Methylglykocumarketon (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1967). — Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 257°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in siedendem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit kirschrother Farbe. Wird von Emulsin nicht angegriffen. Verdünnte H_2SO_4 spaltet in Glykose und Dicumarketon.

o-**Akrylaldehydophenoxyessigsäure** $C_{11}H_{10}O_4 = CO_2H.CH_2O.C_6H_4.CH:CH.CHO$. *Bildung.* Eine verdünnte Lösung von o-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2O.C_6H_4.CHO$ wird mit Natronlauge (von 5 %) genau neutralisirt und bei 50—60° mit einer eiskalten, wässerigen Lösung von (etwas über 1 Mol.) Acetaldehyd allmählich versetzt und gleichzeitig mit etwas Natronlauge, so dass die Lösung stets schwach alkalisch bleibt (ELKAN, *B.* 19, 3048). — Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 153°.

m-Nitrocumaraldehyde $C_9H_7NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CH:CH.COH$. a. v-Nitroderivat ($CH:OH:NO_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Bei 6 stündigem Stehen von 100 g des trockenen Natriumsalzes des v-m-Nitrosalicylaldehydes mit $2^3/_4$ l Wasser, 70 g käuflichem Acetaldehyd und 180 g Natronlauge (von 10 %) (MILLER, KINKELIN, *B*, 20, 1933). Man fällt durch 125 g Salzsäure (von 20 %). — Goldgelbe Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 133°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser in Alkohol und Eisessig, weniger in Aether. Die wässerige Lösung färbt die Haut ziegelroth.

b. a-Nitroderivat ($CH:OH:NO_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Bei 6 stündigem Stehen von 100 g des trockenen Natriumsalzes des a-m-Nitrosalicylaldehydes mit 2,5 l Wasser, 60 g käuflichem Acetaldehyd und 150 g Natronlauge (von 10 %) (MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1932). Man fällt durch 105 g Salzsäure (von 20 %). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig.

2. m-**Cumaraldehyd** $OH.C_6H_4.CH:CH.CHO$. **m-Akrylaldehydophenoxyessigsäure** $C_{11}H_{10}O_4 + H_2O = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:CH.CHO$. *Bildung.* Aus m-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$, Acetaldehyd und verdünnter Natronlauge (ELKAN, *B.* 19, 3048). — Lange Nadeln. Schmilzt bei 100° unter Verlust des Krystallwassers.

3. p-**Cumaraldehyd** $OH.C_6H_4.CH:CH.CHO$. **p-Akrylaldehydophenoxyessigsäure** $C_{11}H_{10}O_4 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:CH.CHO$. *Bildung.* Aus p-Aldehydophenoxyessig-

säure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$, Acetaldehyd und verdünnter Natronlauge (ELKAN, *B.* 19, 3049). — Undeutliche Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 182°.

4. **Benzoylaldehyd** $C_6H_5.CO.CH_2.COH$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Natrium (1 Atom) in 20—30 Thln. Alkohol, unter Eiskühlung, mit 1 Mol. Acetophenon und dann mit (1 Mol.) Ameisenester (CLAISEN, FISCHER, *B.* 20, 2192). Man lässt 2 bis 3 Tage an einem kühlen Orte stehen, saugt dann ab, wäscht das Salz mit Alkohol und dann mit Aether und zerlegt es durch verdünnte Essigsäure (CLAISEN, FISCHER, *B.* 21, 1135). — Wenig beständiges Oel. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Verbindet sich mit einem Molekül primärer oder sekundärer Basen. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu dem Körper $C_9H_8O.N_2H.C_6H_5$. — Das Natriumsalz zersetzt sich erst bei längerem Kochen mit Wasser in Acetophenon und Ameisensäure. Die mit viel Alkohol versetzte wässerige Lösung des Salzes wird durch wenig $FeSO_4$ dunkelviolettroth und durch mehr $FeSO_4$ bordeauxroth gefärbt. — $Cu(C_9H_7O_2)_2$. Hellgrüner Niederschlag, aus feinen Nädelchen bestehend, der sich bald in dunkelolivengrüne Prismen verwandelt.

Verbindung $C_{18}H_{15}NO_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer ätherischen Lösung von Benzoylaldehyd mit einer Lösung von Ammoniumacetat in Eisessig (CLAISEN, FISCHER, *B.* 21, 1138). — Haarfeine, gelbe Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 219—220°. Sehr schwer löslich.

Methylanilid $C_{16}H_{15}NO = C_9H_7O.N(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzoylaldehyd und Methylanilin (CLAISEN, FISCHER, *B.* 21, 1137). — Krystalle. Schmelzp.: 103°.

Benzylanilid $C_{22}H_{19}NO = C_9H_7O.N(C_6H_5).C_7H_7$. Krystalle. Schmelzp.: 130° (CLAISEN, FISCHER).

Anilid $C_{15}H_{13}NO = C_7H_5O.CH_2.CH:N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit einem Anilinsalz (CLAISEN, FISCHER, *B.* 20, 2192). — Gelbe, kurze Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

p-Toluid $C_{16}H_{15}NO = C_7H_5O.CH_2.CH:N.C_7H_7$. Gelbe Kryställchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 160—163° (CLAISEN, FISCHER).

β-Naphtalid $C_{19}H_{15}NO = C_7H_5O.CH_2.CH:N.C_{10}H_7$. Kleine, bronzefarbene, schwer lösliche Krystalle. Schmelzp.: 180—182° (CLAISEN, FISCHER).

3. **Benzoylpropionaldehyd** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CHO$. *Bildung.* Beim Behandeln der Verbindung $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3.2CrO_2Cl_2$ mit Wasser (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 471). $C_6H_5.CO.C_3H_7.2CrO_2Cl_2 + H_2O = C_{10}H_{10}O_2 + Cr_2O_4(?) + 4HCl$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 245° bei 775 mm. Spec. Gew. = 1,005 bei 0°; = 0,998 bei 15°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Bräunt sich rasch an der Luft. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Benzoylpropionsäure $C_{10}H_{10}O_3$ übergeführt. Oxydirt sich langsam an der Luft. Wird von Natriumamalgam zu Phenylbutylenglykol $C_{10}H_{12}(OH)_2$ reducirt. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

C. Aldehyd $C_nH_{2n-14}O_2$.

β-Naphtolaldehyd $C_{11}H_8O_2 = OH.C_{10}H_6.CHO$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 50—60 g Chloroform in eine Lösung von 40 g β-Naphtol in 60 g NaOH und 250 ccm Wasser (KAUFFMANN, *B.* 15, 805). Man erwärmt einige Stunden im Wasserbade, filtrirt dann den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit wenig warmem Wasser, behandelt ihn mit HCl und saugt ihn ab. Er wird nun mit Ligroïn behandelt, wobei das Hauptprodukt der Reaktion, ein bei 210° schmelzender Körper, ungelöst zurückbleibt. Der aus dem Ligroïn auskrystallisirte Aldehyd wird durch Lösen in Natronlauge, von einem in Natron unlöslichen, bei 144° schmelzenden Körper getrennt. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht löslich in Alkalien. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid braun gefärbt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme mit Spiegelbildung. Liefert, bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali, β-Naphtolcarbonsäure (Schmelzp.: 150°), Dinaphtol $C_{20}H_{12}(OH)_2$ (Schmelzp.: 195°) und β-Naphtol. — $Na.C_{11}H_7O_2$. Gelbe Blättchen.

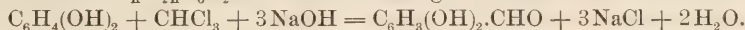
Triacetat $C_{17}H_{16}O_6 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{16}.CH(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Man kocht einige Stunden lang ein Gemenge von 1 Thl. Naphtolaldehyd, 1 Thl. Natriumacetat und 2 Thln. Essigsäureanhydrid (KAUFFMANN, *B.* 16, 683). — Krystallpulver oder feine Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 124°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Liefert bei der Destillation etwas Naphtocumarin $C_{13}H_8O_2$. Giebt

mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung. Wird beim Kochen mit Natronlauge in Naphtolaldehyd und Essigsäure gespalten.

III. Aldehyde mit drei Atomen Sauerstoff.

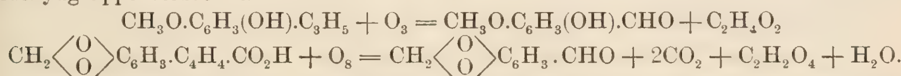
A. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_3$.

Gleichwie die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ aus den Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ dargestellt werden können, so gelingt auch die Darstellung der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Einführung des Aldehydrestes CHO in die zweiatomigen Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$. Man behandelt zu diesem Zweck die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ mit einem Gemenge von Chloroform und Natronlauge:



$$C_6H_4(OH)_2 + CHCl_3 + 3NaOH = C_6H_3(OH)_2.CHO + 3NaCl + 2H_2O.$$

Auch hier erfolgt der Eintritt des Aldehydrestes CHO an der o- oder p-Stelle im Verhältniss zu einer der Hydroxylgruppen. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppen kann durch Alkohol- und Säureradikale ersetzt werden. Die alkylirten Aldehyde zeigen eine gröfsere Beständigkeit im freien Zustande als die Stammsubstanzen. Sie entstehen bei der Oxydation von alkylirten Oxyphenolen oder Dioxysäuren mit langer Seitenkeite, wobei — ähnlich wie bei der Bildung von Bittermandelöl aus Zimmtsäure — die Seitenkette bis zur Aldehydgruppe verbrennt.



$$CH_3O.C_6H_3(OH).C_3H_5 + O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO + C_2H_4O_2$$

$$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.C_4H_4.CO_2H + O_8 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CHO + 2CO_2 + C_2H_2O_4 + H_2O.$$

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_3$ können durch Oxydation in die zugehörenden Säuren übergeführt werden; sie reduciren die Lösungen edler Metalle, verbinden sich mit Alkalidisulfiten (aufser dem Orcylaldehyd $C_8H_8O_3$), geben mit Eisenchlorid meist Farbenreaktionen u. s. w. Die Elimination der in die Hydroxylgruppen eingeführten Alkohol- und Säureradikale erfolgt wie bei den analogen Derivaten der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Aldehyde $C_7H_6O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CHO$.

1. (a-)o-**Dioxybenzaldehyd** (Protokatechualdehyd) (CHO : OH : OH = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichlorpiperonal (aus Piperonal und PCl_5) mit Wasser auf 100° (Fittig, Remsen, *A.* 159, 148). $C_8H_4Cl_2O_3 + 2H_2O = C_7H_6O_3 + CO_2 + 2HCl$. Beim Erhitzen von Piperonal mit sehr verdünnter Salzsäure auf 200° (Fittig, Remsen, *A.* 168, 97). $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO = (OH)_2.C_6H_3.CHO + C$. Beim Erhitzen von Opiansäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H$ mit verdünnter HCl auf 170° (Wegscheider, *M.* 3, 792). Aus Vanillin und verdünnter Salzsäure bei 200° (Tiemann, Haarmann, *B.* 7, 620). Beim Behandeln von (1 Thl.) Brenzkatechin mit (10 Thln.) Chloroform und (60 Thln. 16procentiger) Natronlauge (Tiemann, Reimer, *B.* 9, 1269; Tiemann, Koppe, *B.* 14, 2015). Entsteht, neben anderen Körpern, beim Schmelzen von Leucotin mit Aetzkali (Jobst, Hesse, *A.* 199, 44). — Flache Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 150° (F., R.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwer in heifsem Toluol, fast gar nicht in kaltem. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün; auf Zusatz von Soda geht die Färbung in Violett und dann in Roth über. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Protokatechusäure über.

Methyläther $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$. a. m-Methyläther (Vanillin) (CHO : OCH_3 : OH = 1 : 3 : 4). *Vorkommen.* Bildet den krystallinischen Ueberzug der Vanille (der Früchte von Vanilla planifolia) (Gobley, *J.* 1858, 534; Stokkebye, *J.* 1864, 612). In dem Siam-Benzoëharz (Jannasch, Rump, *B.* 11, 1635). Findet sich in sehr kleiner Menge in manchen Rübenrohzuckern (Scheibler, *B.* 13, 335; Lippmann, *B.* 13, 662). Findet sich, in kleiner Menge, sehr allgemein verbreitet, in der Holzsubstanz der Pflanzen (Singer, *M.* 3, 409). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Coniferin oder Coniferylalkohol mit Chromsäuregemisch (Tiemann, Haarmann, *B.* 7, 613). Beim Glühen von vanillinsaurem Calcium mit Calciumformiat (Tiemann, *B.* 8, 1124). Beim Behandeln von Vanillinsäure mit $CHCl_3$ und Kalilauge (Mendelsohn, Tiemann, *B.* 9, 1280). Beim Behandeln von Guajakol $OH.C_6H_4.OCH_3$ mit Chloroform und Natronlauge (Reimer, *B.* 9, 424), neben m-Methoxylsalicylaldehyd $CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$ (Tiemann, Koppe, *B.* 14, 2023). Bei der Oxydation von Eugenol mit alkalischer Chamäleonlösung (Erlenmeyer, *B.* 9, 273). Acetvanillin

entsteht, neben Acetvanillinsäure, bei der Oxydation von Aceteugenol u. s. w. (s. Acetvanillinsäure). Glykovanillin $C_{14}H_{18}O_8$ zerfällt, beim Behandeln mit Emulsin oder mit verdünnten Säuren, in Glykose und Vanillin (TIEMANN, *B.* 18, 1597). Aus p-Nitro-m-Oxybenzaldehydmethyläther $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$ durch Austausch der Nitrogruppe gegen OH (ULRICH, *B.* 18, 2573). Bei der Oxydation von Olivil mit alkalischer Chamäleonlösung (SCHEIDEL, *J.* 1885, 2039). — *Darstellung.* Das Vanillin wird aus der Vanille u. s. w. durch Alkohol und Aether ausgezogen. Zur Reinigung krystallisirt man es aus Ligroïn (Siedep.: 90°) um. Es ist darin, in der Kälte, fast unlöslich, dagegen reichlich löslich bei Siedehitze (JANNASCH, RUMP).

Quantitative Bestimmung in der Vanille. In einer Stöpselflasche bleiben 30—50 g fein zerschnittene Vanille mit 1—1½ l Aether stehen, dann wird der Rückstand noch einmal mit 800—1000 ccm extrahirt, der Aether durch ein Filter abgezogen und der Rückstand ein drittes Mal mit 500—600 ccm Aether extrahirt. Jetzt bringt man die Vanille auf's Filter, wäscht sie mit Aether aus und destillirt den Aether bis auf 150 bis 200 ccm ab. Den Rückstand schüttelt man 10—20 Minuten lang mit 200 ccm eines Gemisches gleicher Theile Wasser und gesättigter Natriumdisulfitlösung, giefst die Disulfitlösung ab und schüttelt nochmals mit 50 ccm Wasser und 50 ccm Disulfitlösung. Alle Disulfitlösung wird nun mit 180—200 ccm reinen Aethers ausgeschüttelt und dann in einem passenden Gefäfs durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (auf 100 ccm Disulfitlösung 150 ccm Schwefelsäure, bestehend aus 3 Vol. H_2SO_4 und 5 Vol. H_2O) zerlegt. Man schüttelt sie dann 3—4 Mal mit je 400—500 ccm Aether aus, verdunstet den Aether bei höchstens 50—60° und wägt den Rückstand, nach dem Trocknen über Schwefelsäure (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 8, 1118). — Vanille enthält 1½—2½ % Vanillin. Aufser dem Vanillin kommen keine Riechstoffe in der Vanille vor (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 9, 1287).

Konstitution des Vanillins. Da Vanillin aus Brenzkatechinmonomethyläther entsteht, so muss ihm die Konstitution $CHO : OH : OCH_3 = 1 : 2 : 3$ oder $1 : 4 : 5$ zukommen, weil die eintretende CHO-Gruppe sich zum Hydroxyl in o- oder p-Stellung begiebt. Die Formel $CHO : OH : OCH_3 = 1 : 2 : 3$ ist unmöglich, weil beim Schmelzen des Vanillins mit KOH keine v-Dioxybenzoësäure ($CO_2H : OH : OH = 1 : 2 : 3$) entsteht, sondern Protokatechusäure ($CO_2H : OH : OH = 1 : 3 : 4$). Daher ist im Vanillin $COH : OH : OCH_3 = 1 : 4 : 5$. Hierbei stimmt überein, dass das Vanillin sich durchaus analog dem p-Oxybenzaldehyd verhält.

Monokline Nadeln (SHADWELL, *J.* 1881, 602). Riecht und schmeckt sehr stark nach Vanille. Schmelzp.: 80—81° (CARLES, *Bl.* 17, 2). Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 285° (TIEMANN, KOPPE). Lösungswärme in H_2O = —5,2 Cal.; Neutralisationswärme durch Natron = 9,26 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 186). 1 g löst sich in 90—100 ccm Wasser bei 14° und in 20 ccm bei 75—80° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 211). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2 (CARLES). Bei der Destillation an der Luft wird viel Brenzkatechin gebildet (T., H.). Sublimirt unzersetzt. Reagirt sauer; zerlegt Carbonate und verbindet sich mit Basen. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung; beim Kochen mit Eisenchloridlösung wird Dehydrodivanillin $(CH_3O)_2.C_{12}H_4(OH)_2(COH)_2$ gebildet. Wird von koncentrirter Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt Silberlösung. Oxydirt sich an feuchter Luft langsam zu Vanillinsäure $C_8H_8O_4$. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200°, in Methylchlorid und Protokatechualdehyd. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Protokatechusäure über. Beim Behandeln einer alkoholischen Vanillinlösung mit Natriumamalgam entstehen Vanillylalkohol $C_8H_{10}O_3$ und Hydrovanilloïn. Beim Erhitzen von Vanillinnatrium mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen Acetvanillin und Vanillecumarin $C_{10}H_8O_3$ (Ferulasäureanhydrid). Vanillin liefert mit Alkalidisulfiten vermuthlich sehr leicht lösliche Doppelsalze; wenigstens wird einer ätherischen Vanillinlösung durch Alkalidisulfit alles Vanillin entzogen. — Kaninchen sterben beim Eingeben von 13 g Vanillin; Vanillin, innerlich eingenommen, wird zu Vanillinsäure oxydirt und geht in den Harn, gröfstentheils als Aethersäure, über (PREUSSE, *H.* 4, 209).

Salze: CARLES; TIEMANN, HAARMANN *B.* 7, 614. — Das Natriumsalz krystallisirt (aus Alkohol) in Nadeln; es ist wenig löslich in koncentrirter Natronlauge. — $Mg(C_8H_7O_3)_2$. Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Das Baryumsalz wird durch Versetzen einer koncentrirten Lösung des Natriumsalzes mit $BaCl_2$ als Pulver gefällt. — $Zn(C_8H_7O_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag; sehr wenig löslich in siedendem Wasser (C.). — Pb.Ā. Niederschlag; krystallisirt aus der Lösung in heifsem Wasser in Schuppen.

Vanillodiacetonamin $C_{14}H_{19}NO_3$. *Bildung.* Das neutrale Oxalat dieser Base entsteht bei mehrstündigem Kochen von gleichen Theilen Vanillin und saurem oxalsauren Diacetonamin mit 10 Thln. Alkohol. $C_8H_8O_3 + C_6H_{13}NO = C_{14}H_{19}NO_3 + H_2O$ (HEINTZ,

A. 194, 53). Ein Theil des Oxalates wird hierbei gefällt; man befreit es durch Auskochen mit wenig Wasser vom beigemengten Ammoniumoxalat. — Die freie Base, aus dem Oxalat durch Soda abgeschieden, ist eine terpentinartige Masse, die sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und nicht ganz leicht in Aether löst. Reagirt alkalisch. — $C_{14}H_{19}NO_3.HCl$. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in kugeligen Massen gefällt. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Salzsäure zersetzt. — $(C_{14}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Braunrother, klebriger Niederschlag. — $C_{14}H_{19}NO_3.HNO_3$. Sehr kleine Krystalle. In kaltem Wasser nicht ganz leicht löslich, ziemlich löslich in kaltem Alkohol. — $(C_{14}H_{19}NO_3)_2.H_2SO_4$. Blättchen.

Oxalat $(C_{14}H_{19}NO_3)_2.C_2H_2O_4$. Pulver oder krystallinische Krusten. Sehr wenig löslich in kaltem oder heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Vanillinaldoxim $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH:N.OH$. *Bildung.* Aus Vanillin und Hydroxylamin wie bei Salicylaldoxim (LACH, *B.* 16, 1787). — Schmelzp.: 117°. (L.); 121—122° (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1664). Riecht aromatisch. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Hydrovanilloïn $C_{16}H_{18}O_6 = \begin{matrix} HO \\ CH_3O \end{matrix} > C_6H_3.CH(OH) \atop \begin{matrix} HO \\ CH_3O \end{matrix} > C_6H_3.CH(OH)$. *Bildung.* Entsteht, neben Vanillylalkohol, bei mehrtägigem Behandeln von Vanillin mit Natriumamalgam, in Gegenwart von wässerigem Alkohol (TIEMANN, *B.* 8, 1125). Das Reaktionsprodukt wird mit Schwefelsäure genau neutralisirt, wobei nur Hydrovanilloïn ausfällt. — Sehr kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 222—225° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether und kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser und kochendem Alkohol. Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, schwieriger in Ammoniak. Färbt sich mit Vitriolöl grün und löst sich zur rothvioletten Flüssigkeit.

Bromvanillin $C_8H_7BrO_3 = CH_3O.C_6H_2Br(OH).CHO$. *Bildung.* Bei Versetzen einer wässerigen Vanillinlösung mit Brom (CARLES; TIEMANN, HAARMANN, *B.* 7, 615). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 160—161°. Geruchlos. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Jodvanillin $C_8H_7JO_3 = CH_3O.C_6H_2J(OH).CHO$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Vanillin mit alkoholischer Jodlösung (CARLES). — Nadeln. Schmelzp.: 174°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Dijodvanillin $C_8H_6J_2O_3$. *Bildung.* Aus Vanillin und überschüssigem (alkoholischem) Jod (CARLES). — Krystalle. Unlöslich in $CHCl_3$, löslich in Alkohol und Aether.

b. p-Methyläther (Isovanillin) ($COH:OH:OCH_3 = 1:3:4$). *Bildung.* Das Acetylderivat entsteht durch Oxydation von Acetylisoferulasäure $C_2H_3O_2.C_6H_3(OCH_3).C_3H_3O_2$ mit $KMnO_4$ (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 968). Bei dreistündigem Erhitzen eines Gemenges von 4 g Opiansäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H$, 30 ccm Wasser und 8 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,196) auf 160—170° (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 791). Die ausgeschiedenen Krystalle löst man in heifsem Wasser. — Glasglänzende, monokline Säulen oder Tafeln (aus Wasser). Erweicht bei 115° und schmilzt bei 116—117°. In der Kälte geruchlos; riecht in der Wärme nach Vanille und Anisöl. Sublimirt unter geringer Zersetzung. Wenig mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, Eisessig und heifsem Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Essigäther; wenig löslich in Ligroïn und CS_2. Leicht löslich in NH_3 und besonders in Kali, wenig in Soda. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Bildet mit Alkalidisulfiten lösliche Additionsprodukte. Reducirt ammoniakalische Silberlösung nur in der Wärme.

Protokatechualdehyddimethyläther (Vanillinmethyläther) $C_9H_{10}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von Vanillinkalium mit Methyljodid und Holzgeist (TIEMANN, *B.* 8, 1135). Beim Glühen von opiansaurem Natrium mit Natronkalk (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 808). $(CH_3O)_2.C_6H_2(CHO)(CO_2H) = CO_2 + (CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$. — Nadeln. Schmelzp.: 42—43° (TIEMANN, *B.* 11, 663); Siedep.: 280—285° (B., W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Riecht deutlich nach Vanille. Geht durch Oxydation leicht in Protokatechudimethyläthersäure über.

Vanillinäthyläther $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_5O).CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von Vanillinkalium mit Aethyljodid und absolutem Alkohol (TIEMANN, *B.* 8, 1129). — Prismen. Schmelzp.: 64—65°. Sublimirt unzersetzt. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Acetvanillin $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von bei 100° getrocknetem Vanillinnatrium $C_8H_7O_3.Na$ mit einer ätherischen Lösung von

Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 647). — Grofse, platte Nadeln. Schmelzp.: 77°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten. Beim Erhitzen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure entsteht Essigäther.

Essigsaures Acetvanillin $C_{14}H_{16}O_7 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Acetvanillin, bei mehrstündigem Erhitzen von Vanillin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1143). Man fällt das Produkt mit Wasser, löst den Niederschlag in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit Natriumdisulfitlösung, wodurch Vanillin und Acetvanillin entfernt werden. — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 88—89°. Riecht nicht nach Vanille.

Protokatechualdehydmethylenäther (Piperonal) $C_8H_6O_3 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CHO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Piperinsäure mit Chamäleonlösung (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 35). $CH_2:O_2.C_6H_3.C_4H_4.CO_2H + O_8 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHO + 2CO_2 + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure) $+ H_2O$. — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. piperinsaures Kalium in 40 Thln. heifsem Wasser und fügt, unter beständigem Umrühren, langsam eine Lösung von 2 Thln. $KMnO_4$ in 40 Thln. Wasser hinzu. Der Niederschlag wird abfiltrirt, anhaltend mit heifsem Wasser gewaschen und das Filtrat destillirt. Das erste Destillat scheidet nach 24stündigem Stehen, in der Kälte, einen Theil Piperonal ab. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der wässerigen Destillate mit Aether. — Zolllange, glänzende Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 37°; Siedep.: 263°. Riecht nach Cumarin (wird als „künstliches Heliotropin" in der Parfümerie benutzt). Dampfdichte = 5,18 (ber. = 5,18) (KNECHT, *B.* 10, 1274). Löslich in 500—600 Thln. kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol. In jedem Verhältniss löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Bleibt beim Kochen mit Natronlauge unverändert, wird aber beim Kochen mit alkoholischem Kali zur Piperonylsäure $C_8H_6O_4$ oxydirt. Die gleiche Reaktion bewirkt Chamäleonlösung. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200°, in Protokatechualdehyd und Kohle. Mit PCl_5 entsteht zunächst Piperonalchlorid $C_8H_6O_2.Cl_2$ und dann Dichlorpiperonalchlorid $C_8H_4Cl_2O_2.Cl_2$. Verhält sich im Allgemeinen wie Benzaldehyd: Natriumamalgam erzeugt Piperonylalkohol $C_8H_8O_3$ und zwei isomere Hydropiperoïne $C_{16}H_{14}O_6$. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht die Verbindung $C_{24}H_{18}N_2O_6$; in Gegenwart von etwas Blausäure erhält man eine isomere Verbindung. Verbindet sich mit Anilin zu dem Anilid $C_{14}H_{11}NO_2$.

Piperonal liefert mit $NaHSO_3$ eine in perlmutterglänzenden Schüppchen krystallisirende Verbindung, die bei 100° unverändert bleibt und sich in Wasser und Alkohol wenig löst.

Piperonalhydrocyanid $C_8H_6O_3.CNH$ (?). *Bildung.* Bei sechsstündigem Digeriren von 5 Thln. Piperonal mit 5,3 Thln. Blausäure (von 17 %) bei 60—70° (LORENZ, *B.* 14, 793). — Liefert, beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak, das Nitril des Methylendioxyphenylglycins $C_9H_8N_2O_2$ und, beim Kochen mit Salzsäure, Dioxymandelmethylenäthersäure $C_9H_8O_5$.

Piperonalchlorid $C_8H_6O_2.Cl_2 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Piperonal und PCl_5 (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 144). — Flüssig. Siedet nicht ohne Zersetzung bei 230—240°. Zerfällt mit Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in HCl und Piperonal.

Dichlorpiperonal $C_8H_4Cl_2O_3 = CCl_2.O_2.C_6H_3.CHO$. *Bildung.* Das Chlorid dieses Körpers $C_8H_4Cl_2O_2.Cl_2 = CCl_2.O_2.C_6H_3.CHCl_2$ entsteht beim Erwärmen von Piperonal mit (3 Mol.) PCl_5 (FITTIG, REMSEN). Es ist ein Oel, das sich beim Siedepunkt (280°) gröfstentheils zersetzt. Mit kaltem Wasser setzt es sich sofort um in HCl und Dichlorpiperonal. Dieses krystallisirt aus Toluol in Nadeln, die bei 90° schmelzen. Mit Wasser bildet es ein Hydrat $C_8H_4Cl_2O_3 + H_2O$ (?), das über Schwefelsäure langsam das Wasser verliert. Erwärmt man es mit Wasser, so zerfällt es in Salzsäure, CO_2 und Protokatechualdehyd. $CCl_2.O_2.C_6H_3.CHO + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_3.CHO + 2HCl + CO_2$.

Brompiperonal $C_8H_5BrO_3$. *Bildung.* Man verreibt Piperinsäure mit (2—3 Mol.) Brom und etwas Wasser und destillirt das Produkt mit Sodalösung (FITTIG, MIELCK). — Lange Nadeln (aus Alkohol); Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 129°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, leicht in heifsem Alkohol oder Benzol, wenig in kaltem Alkohol. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Geht, beim Behandeln mit $KMnO_4$, in Brompiperonylsäure über. Wird von Natriumamalgam zu Piperonal reducirt.

Nitropiperonal $C_8H_5NO_5 = CH_2.O_2.C_6H_2(NO_2).CHO$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Piperonal mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 134). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95,5°. Sublimirbar. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (das rohe Nitropiperonal verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol.

Piperonalphenylmerkaptal $C_{20}H_{14}O_2S_2 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH(S.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1 Mol. Piperonal und 2 Mol. Thiophenol (BAUMANN, *B.* 18, 886). — Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 48°.

Vanillinoxyessigsäure $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3O.C_6H_3(O.CH_2.CO_2H).CHO$. *Bildung.* Man schmilzt Vanillin mit 1 Mol. Chloressigsäure zusammen und erhitzt das Gemenge mit überschüssiger Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) 4 Stunden lang auf dem Wasserbade (ELKAN, *B.* 19, 3055). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn und in heifsem Wasser. — Das Kupfersalz ist in Wasser leicht löslich. — Ag.Ā. Niederschlag.

Piperonal und Basen (LORENZ, *B.* 14, 791). a. **Verbindung** $C_{24}H_{18}N_2O_6$. *Bildung.* Beim Digeriren von Piperonal mit alkoholischem Ammoniak, in Gegenwart von etwas Blausäure. $3C_8H_6O_3 + 2NH_3 = C_{24}H_{18}N_2O_6 + 3H_2O$. — Schiefe Prismen. Schmelzp.: 213°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Indifferent.

b. **Verbindung** $C_{24}H_{18}N_2O_6$. *Bildung.* Beim Digeriren von Piperonal mit gesättigter, alkoholischer Ammoniaklösung bei 60—70°, zuletzt unter Zusatz von etwas Aether. — Grofse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Wasser und Aether. Unlöslich in Salzsäure; scheidet, beim Erwärmen mit Essigsäure, Piperonal ab.

c. **Anilid** $C_{14}H_{11}NO_2 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH.N.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Erwärmen gleicher Moleküle Piperonal und Anilin. $C_8H_8O_3 + NH_2(C_6H_5) = C_{14}H_{11}NO_2 + H_2O$. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65°. Wird von Säuren zersetzt.

Hydropiperoïn $C_{16}H_{14}O_6 = CH_2:O_2.C_6H_3.CH(OH).CH(OH).C_6H_3.O_2.CH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Piperonylalkohol $C_8H_8O_3$ und Isohydropiperoïn, beim Behandeln von Piperonal mit siedendem Wasser und Natriumamalgam (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 130). — *Darstellung.* Die beiden Hydropiperoïne scheiden sich, beim Erkalten der alkalischen Flüssigkeiten, allein aus. Man trennt sie durch Behandeln mit wenig Alkohol in gelinder Wärme, wobei nur Isohydropiperoïn in Lösung geht. — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Fast unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, Verändert sich nicht beim Kochen mit koncentrirter, wässeriger Kalilauge. Wird von starker Salpetersäure in Nitropiperonal übergeführt.

Chlorid $C_{16}H_{12}O_4.Cl_2$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen von Hydropiperoïn mit Acetylchlorid (F., R.). — Undeutlich krystallinische Masse. Schmelzp.: 198°. Fast unlöslich in siedendem Wasser oder Alkohol.

Isohydropiperoïn $C_{16}H_{14}O_6$. *Bildung.* Siehe Hydropiperoïn (FITTIG, REMSEN). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°; die einmal geschmolzene und erstarrte Substanz schmilzt bei 132°. Nicht sublimirbar. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, in jedem Verhältniss in heifsem. Löslich in heifsem Wasser. Löst sich leicht in Acetylchlorid (Hydropiperoïn nicht) und liefert nach einiger Zeit dasselbe Chlorid $C_{16}H_{12}O_4.Cl_2$ wie Hydropiperoïn. Wird von koncentrirter Salpetersäure in Nitropiperonal übergeführt.

2. (v-)o-**Dioxybenzaldehyd** (CHO : OH : OH : = 1 : 2 : 3). **Methyläther** (β- oder m-Methoxylsalicylaldehyd) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$(COH : OH : OCH_3 = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Entsteht, neben Vanillin, bei sechsstündigem Kochen von 5 g Guajakol $CH_3O.C_6H_4.OH$ mit 40 g Chloroform, 600 ccm H_2O und 36 g NaOH (TIEMANN, KOPPE, *B*, 14, 2021). — *Darstellung.* Man säuert an, schüttelt mit Aether aus, schüttelt die ätherische Lösung mit Natriumdisulfitlösung und behandelt letztere Lösung mit H_2SO_4 und Aether. Das Gemenge der beiden Aldehyde wird mit Wasserdampf bei 1½—2 Atmosphären Druck destillirt, wobei sich zunächst nur Methoxylsalicylaldehyd verflüchtigt. — Flüssig. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 264—268°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Färbt die Haut gelb. Löst sich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien. Riecht nach Salicylaldehyd. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, mit einem Stich ins Violette. — Das Ammoniaksalz ist ein in Alkohol wenig löslicher, gelber, amorpher Niederschlag. — Das **Kaliumsalz** krystallisirt aus Alkohol in tiefgelben Nadeln.

3. (v-)m-**Dioxybenzaldehyd** (Resorcylaldehyd) (COH : OH : OH = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Entsteht, neben Resorcyldialdehyd $C_8H_6O_4$, beim Erwärmen von 5 Thln. Resorcin mit 80 Thln. NaOH, 500—600 Thln. Wasser und 80 Thln. allmählich zugesetzten Chloroforms (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2212). — *Darstellung.* Das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Reaktionsprodukt wird im Dampfstrome destillirt, um Resorcyldialdehyd zu entfernen. Den erkalteten und filtrirten Rückstand schüttelt man mit Aether aus und entzieht dem Aether den Resorcylaldehyd durch $NaHSO_3$, oder man verdunstet den Aether und krystallisirt den resorcinhaltigen Rückstand aus Benzol um. — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether,

$CHCl_3$, Eisessig, schwer in kaltem Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Höchst unbeständig; wird durch Säuren und Alkalien leicht verändert. Zerfällt an feuchter Luft allmählich zu einem rothen, in Aether unlöslichen Pulver. Wird von wasserentziehenden Mitteln (H_2SO_4, P_2O_5, Acetylchlorid ...) in einen rothen Farbstoff verwandelt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, CO_2 und Resorcin. Giebt mit $NaHSO_3$ ein leicht lösliches Additionsprodukt.

Methyläther $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$. a. o-Methyläther (o-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd) (CHO:OCH_3:OH = 1:2:4). *Bildung.* Entsteht in grofser Menge, neben p-Methoxylsalicylaldehyd und zwei isomeren Resorcyldialdehyd-Methyläthern $(CH_3O).C_6H_2(OH)(COH)_2$, beim Behandeln von Resorcinmonomethyläther mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2366). — *Darstellung.* Eine Lösung von 5 Thln. Resorcinmethyläther in 500 Thln. H_2O und 80 Thln. NaOH wird allmählich mit 80 Thln. $CHCl_3$ versetzt und dann $4^1/_2$—5 Stunden lang gekocht. Hierauf übersättigt man mit H_2SO_4, schüttelt mit Aether aus und behandelt die ätherische Lösung mit $NaHSO_3$. Die in das Natriumdisulfit übergegangenen Aldehyde werden durch H_2SO_4 in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen und mit Wasser destillirt. Hierbei bleibt o-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd zurück. Die überdestillirten Aldehyde zieht man mit Aether aus, verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit kaltem Ligroïn, wobei α-Resorcyldialdehydmethyläther ungelöst bleibt. Die in Lösung gegangenen Aldehyde trennt man durch siedendes Wasser; dieses löst β-Resorcyldialdehydmethyläther und hinterlässt p-Methoxylsalicylaldehyd. — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 153°. Wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroïn; leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt; färbt sich nicht mit Alkalien. Reducirt langsam FEHLING'sche Lösung in der Hitze. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Giebt mit Bleiacetat oder $AgNO_3$ und HN_3 weifse, krystallinische Niederschläge. Das Silbersalz schwärzt sich nicht bei kurzem Kochen mit Wasser.

b. p-Methyläther (p-Methoxylsalicylaldehyd) (CHO : OH : OCH_3 = 1 : 2 : 4). *Bildung* und *Darstellung* siehe o-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd (TIEMANN, PARRISIUS). Entsteht nur in geringer Menge. Bildet sich auch, und zwar in gröfserer Menge, beim Behandeln von Resorcylaldehyd mit (1 Mol.) KOH und (1 Mol) CH_3J. — Blättchen. Schmelzp.: 62—63°. Sehr leicht flüchtig. Riecht charakteristisch, angenehm aromatisch. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt. Löst sich in Alkalien mit tief gelber Farbe. Das Silbersalz schwärzt sich bei gelindem Erwärmen.

Dimethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3O)_2C_6H_3.COH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Resorcylaldehyd oder o-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd mit Kali und Methyljodid (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2370). Bei der Oxydation von α- oder β-Umbelldimethyläthersäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$ mit $KMnO_4$, in der Kälte (W. WILL, *B.* 16, 2117). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 68—69°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn.

Diäthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von Resorcylaldehyd mit (2 Mol.) KOH, Aethyljodid und absolutem Alkohol (TIEMANN, LEWY). — Glänzende Blättchen (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 71—72°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Chamäleonlösung zu Resorcyldiäthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4$ oxydirt.

Acetmethoxyl-p-Oxybenzaldehyd $C_{10}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_3(OCH_3).COH$. *Bildung.* Durch Stehenlassen der Kaliverbindung des p-Methyläthers $KO.C_6H_3(OCH_3).CHO$ mit einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid (TIEMANN, PARRISIUS). — Nadeln. Schmelzp.: 86°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Durch direktes Behandeln von Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid erhält man das **Triacetat** $C_2H_3O_2.C_6H_3(OCH_3).CH(C_2H_3O_2)_2$.

4. **p-Dioxybenzaldehyd** (Gentisinaldehyd) (COH : OH : OH = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von 10 g Hydrochinon mit 100 g Chloroform und 550 ccm (18procentiger) Natronlauge im Wasserbade (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1986). Die Flüssigkeit wird mit H_2SO_4 angesäuert, nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Man koncentrirt den ätherischen Auszug durch Abdampfen und schüttelt ihn dann mit 100 ccm einer 25procentigen Lösung von $NaHSO_3$. Die Lösung des Disulfites wird mit H_2SO_4 und Aether behandelt und der freie Aldehyd abermals mit überschüssiger Natriumdisulfitlösung behandelt. Man entzieht Letzterer, durch Schütteln mit Aether, beigemengtes Hydrochinon und Harze und giebt dann H_2SO_4 und Aether hinzu. Der freie Aldehyd wird aus Benzol umkrystallisirt. — Glänzende, gelbe, flache

Nadeln. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien intensiv gelbroth gefärbt; mit Eisenchlorid entsteht eine bald verschwindend blaugrüne Färbung. Liefert, beim Schmelzen mit (10 Thln.) KOH, Gentisinsäure.

Anilid $C_{13}H_{11}NO_2 = (HO)_2.C_6H_3.CH.N(C_6H_5)$. *Darstellung.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Gentisinaldehyd und Anilin (Tiemann, Müller, *B.* 14, 1987). — Rothe, flache Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rasch verschwindende grüne Färbung.

m-Methyläther (m-Methoxylsalicylaldehyd) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$ ($CHO : OH : OCH_3 = 1 : 2 : 5$). *Darstellung.* Durch Kochen von 7,5 g Hydrochinonmethyläther mit 75 g Chloroform und 750 ccm (18procentiger) Natronlauge (Tiemann, Müller, *B.* 14, 1990). — Aromatisch riechendes, gelbes Oel. Erstarrt im Kältegemisch strahlig-krystallinisch und schmilzt dann bei +4°. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 247—248°. Färbt die Haut intensiv gelb. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung in wässerigem Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine beständige und charakteristische, blaugrüne Färbung. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Wird von Salzsäure bei 150° in Methylchlorid und Gentisinaldehyd gespalten.

Anilid $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH.N(C_6H_5)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen (von 1 Thl.) des Aldehyds mit (0,62 Thln.) Anilin und Alkohol (Tiemann, Müller). — Flache, rothe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 59°.

Dimethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$. *Bildung.* Aus m-Methoxylsalicylaldehyd, CH_3J und $CH_3O.Na$ (Tiemann, Müller, *B.* 14, 1986). Bei der Oxydation von om-Dimethoxylzimmtsäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$ mit $KMnO_4$ (Schnell, *B.* 17, 1387). — *Darstellung.* Man löst 0,8 Thle. Natrium in einem Gemisch von Holzgeist und m-Methoxylsalicylaldehyd, giebt 5 Thle. Methyljodid hinzu und kocht. Dann wird der Holzgeist abdestillirt, der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt und das Destillat aus heifsem Wasser umkrystallisirt (Tiemann, Müller). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 51°. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 270°. Im trocknen Zustande geruchlos; beim Erwärmen der Lösungen entwickelt sich ein Geruch nach Kohlrüben. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Wird der ätherischen Lösung nicht durch verdünnte Kalilauge entzogen (Unterschied vom Methoxylsalicylaldehyd). Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von Vitriolöl orangeroth gefärbt.

Acet-m-Methoxylsalicylaldehyd $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO$ ($CHO : C_2H_3O_2 : OCH_3 = 1 : 2 : 5$). *Darstellung.* Eine methylalkoholische Lösung von 2 Thln. m-Methoxylsalicylaldehyd und 0,6 Thln. NaOH wird zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit 1,5 Thln. Essigsäureanhydrid und absolutem Aether 4—5 Stunden stehen gelassen. Dann destillirt man den Aether ab, treibt durch Wasserdampf den unverbundenen Methoxylsalicylaldehyd ab und erschöpft den Rückstand mit Aether. Der in den Aether übergegangene Acetmethoxylsalicylaldehyd wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (Tiemann, Müller, *B.* 14, 1995). — Nadeln. Schmelzp.: 63°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Wird durch Alkalien sehr leicht in Essigsäure und Methoxylsalicylaldehyd zerlegt.

Triacetat $C_{14}H_{16}O_7 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Acetmethoxylsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid (T., M.). — Nadeln. Schmelzp.: 69—70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Vitriolöl orangeroth gefärbt.

m-Aethyläther (Aethoxylsalicylaldehyd) $C_9H_{10}O_3$ = ($CHO : OH : OC_2H_5 = 1 : 2 : 5$). Entsteht, wenn 15 Thle. $CHCl_3$ allmählich in eine 60° warme Lösung von 14 g Hydrochinonmonoäthyläther in 20 g NaHO und 30—35 Thln. H_2O eingetropft werden (Hantzsch, *J. pr.* [2] 22, 464). — Kurze, dicke, gelbe Prismen. Schmelzp.: 51,5°; Siedep.: 230°. Leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Wird von HCl oder HBr bei 200° nicht angegriffen, mit HJ tritt bei 200° Verkohlung ein. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxysalicylsäure. Schwach oxydirende Mittel wirken kaum ein. Mit Natriumamalgam entsteht Aethoxylsaligenin. — Die Alkalisalze sind gelb. — $C_9H_{10}O_3.NaHSO_3$. Fettartiger Brei.

Diäthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CHO$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Aethoxylsalicylaldehyd mit KOH, C_2H_5J und Alkohol (Hantzsch). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 60°; Siedep.: 280—285°. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel (Ag_2O); wird von Chromsäuremischung total verbrannt. Verdünnte Salpetersäure wirkt nitrirend. Natriumamalgam wirkt nicht ein.

Acetäthoxylsalicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO$ ($CHO : C_2H_3O_2 : OC_2H_5 = 1 : 2 : 5$). *Darstellung.* Aus Aethoxylsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid

(HANTZSCH). — Nadeln. Schmelzp.: 69°. Siedet unter Zersetzung bei 285°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verliert leicht die Acetylgruppe: durch Vitriolöl schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Aethoxylnitrosalicylaldehyd $C_{11}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)(OH).CHO$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Aethoxylsalicylaldehyd mit rauchender Salpetersäure (HANTZSCH). — Dünne, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—130°. Nicht unzersetzt flüchtig. In heifsem Wasser viel löslicher als Aethoxylsalicylaldehyd.

2. Aldehyde $C_8H_8O_3 = CH_3.C_6H_2(OH)_2.CHO$.

1. **m-Homo-o-Salicylaldehyd** (CHO : OH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5). **m-Methyläther** $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_2(OH)(CH_3).CHO$ (CHO : OH : OCH_3 = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Aus Kreosol $CH_3O.C_6H_3(CH_3).OH$, Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2026). — Gelbes Oel. Siedet bei Luftabschluss unzersetzt bei 270—275°. Löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Färbt die Haut gelb.

2. **Orcylaldehyd** (CHO : OH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Entsteht, neben zwei isomeren Aldehyden $C_9H_8O_4$ (α- und β-Orcendialdehyd), beim Behandeln von 5 Thln. Orcin mit 40—50 Thln. KOH, gelöst in 200—250 Thln. heifsen Wassers, und 20—24 Thln. Chloroform (TIEMANN, HELKENBERG, *B.* 12, 999). Homoumbelliferon $CH_3.C_6H_2(OH)\langle{O . CO \atop CH:CH}$ (s. Bd. II, S. 1144) zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Orcylaldehyd und Essigsäure (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 1650). — *Darstellung.* Man säuert das Produkt mit Schwefelsäure an und destillirt mit Wasser, wobei nur α-Orcendialdehyd entweicht. Den Rückstand schüttelt man mit Aether aus und behandelt den ätherischen Auszug mit Natriumdisulfitlösung. Dadurch wird β-Orcendialdehyd entfernt. Man verdunstet den Aether, löst den Rückstand in Natronlauge, fällt mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag erst aus Benzol und dann aus Wasser um. — Nadeln. Schmelzp.: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, heifsem Benzol und siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Anilid $C_{14}H_{13}NO_2 = (OH)_2.C_6H_2(CH_3).CH.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer erwärmten, koncentrirten Lösung von Orcylaldehyd in absolutem Alkohol mit etwas überschüssigem Anilin (TIEMANN, HELKENBERG). — Grofse, gelbe Prismen. Schmelzp.: 125—126°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Anilin und Orcylaldehyd.

B. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Aldehyde $C_8H_6O_3 = OH.C_6H_3(CHO)_2$.

1. (α-)**Oxyisophtalaldehyd** (COH : COH : OH = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Kochen von Salicylaldehyd oder p-Oxybenzaldehyd mit $CHCl_3$ und Natronlauge (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2022). $C_7H_6O_2 + CHCl_3 + 3NaOH = C_8H_6O_3 + 3NaCl + 2H_2O$. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, schwieriger in Alkohol, schwer in siedendem Wasser; fast unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, α-Oxyisophtalsäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

2. (v-)β-**Oxyisophtalaldehyd** (COH : OH : COH = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Entsteht, neben (a-)Oxyisophtalaldehyd, beim Kochen von Salicylaldehyd mit $CHCl_3$ und Natronlauge (VOSWINCKEL). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Ligroïn (Trennung vom a-Oxyisophtalaldehyd). Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt. Liefert, beim Schmelzen Kali, (v-)Oxyisophtalsaure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

2. Aldehyd $C_9H_8O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CHO$.

Ferulaaldehyd $C_{10}H_{10}O_3 = (CH_3O,OH).C_6H_3.C_2H_2.CHO$ (C_2H_2 : OCH_3 : OH = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Bei 3tägigem Stehen bei 30—40° von Glykoferulaaldehyd (s. S. 67) mit Wasser und 2—5% Emulsin (TIEMANN, *B.* 18, 3484). Man zieht den gebildeten Ferulaaldehyd mit Aether aus, bindet ihn an $NaHSO_3$, wäscht das Bisulfitdoppelsalz mit Alkohol und zerlegt es durch verdünnte H_2SO_4. Der freie Aldehyd wird in Benzol gelöst und durch Ligroïn ausgefällt. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 84°. Schwer löslich in kaltem

Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt; beim Kochen mit Eisenchlorid tritt starker Vanillegeruch auf.

Glykoferulaaldehyd $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O = (CH_3O,C_6H_{11}O_6).C_6H_5.C_2H_2.CHO + 2H_2O$. *Bildung.* Zu der auf 70° erwärmten Lösung von 6 Thln. Glykovanillin in 70 Thln. Wasser und einigen Tropfen Natron lässt man allmählich die Lösung von 1 Thl. Acetaldehyd in 20 Thln. Wasser einfliefsen und tröpfelt gleichzeitig so viel Natronlauge (von 5%) hinzu, dass die Lösung stets schwach alkalisch bleibt. Dann übersättigt man mit verdünnter H_2SO_4 (TIEMANN, *B.* 18, 3482). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 200—202°. Linksdrehend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Emulsin in Glykose und Ferulaaldehyd gespalten.

Glykoferulaaldoxim $C_{16}H_{21}NO_8 = (CH_3O,C_6H_{11}O_6).C_6H_3.C_2H_2.CH{:}N.OH$. *Bildung.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Glykoferulaaldehyd und Hydroxylamin (d. h. $NH_3.HCl$ und Na_2CO_3) (TIEMANN, *B.* 18, 3484). — Nadeln. Schmelzp.: 163°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

Phenylhydrazinderivat $C_{22}H_{26}N_2O_7 = (CH_3O,C_6H_{11}O_6).C_6H_3.C_2H_2.CH{:}N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von salzsaurem Phenylhydrazin und Glykoferulaaldehyd (TIEMANN, *B.* 18, 3483). — Amorph. Schmelzp.: 212°. Fast unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol.

3. **Thymodialdehyd** $C_{12}H_{14}O_3 = OH.C_6H(CH_3)(C_3H_7)(CHO)_2$ ($CHO : CH_3 : CHO : OH : C_3H_7 = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Thymotinaldehyd $OH.C_{10}H_{12}.CHO$ beim Erwärmen eines Gemisches aus Thymol, Chloroform und Natronlauge (KOBEK, *B.* 16, 2104). — *Darstellung.* Siehe Thymotinaldehyd S. 54. Scheidet sich im wässerigen Destillat ab und wird, durch Lösen in Soda, vom beigemengten Thymol befreit. — Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 79—80°. Wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt.

IV. Aldehyde mit vier Atomen Sauerstoff.

A. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_4$.

Trioxybenzaldehyde $C_7H_6O_4$.

1. **Aldehyd** $(OH)_3.C_6H_2.CHO$. **Triäthyläther** $C_{13}H_{18}O_4 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.CHO$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von (4 g) α- oder β-Aeskuletintriäthyläthersäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.C_2H_2.CHO$ in 250 ccm Wasser und etwas Natron mit einer verdünnten Lösung von $KMnO_4$, so lange noch rasche Entfärbung erfolgt (W. WILL, *B.* 16, 2112). — Spiefsige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich, bei gelindem Erwärmen, in $NaHSO_3$. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, nach 2stündigem Erwärmen, mit Spiegelbildung. Wird von kalter, verdünnter Chamäleonlösung nicht angegriffen, geht aber beim Erwärmen damit in Triäthoxylbenzoësäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$ über.

2. **Pyrogallolcarbonaldehyd** $(OH)_3.C_6H_2.CHO$ ($CHO : OH : OH : OH = 1:2:3:4$). **Triäthyläther** $C_{13}H_{18}O_4 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.CHO$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Daphnetintriäthyläthersäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CH:CH.CO_2H$ mit Chamäleonlösung (W. WILL, JUNG, *B.* 17, 1088). — Krystallmasse. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkalidisulfiten. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Geht durch Oxydationsmittel in die Säure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$ über.

3. **Aldehyd** $C_7H_6O_4$. **Trimethyläther** $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CHO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Asaron $(CH_3O)_3.C_6H_2.CH{:}CH.CH_3$ durch CrO_3 oder durch $KMnO_4$ (BUTLEROW, RIZZA, *Ж.* 19, 3). — *Darstellung.* Man vermischt 5 g fein zerriebenes Asaron mit 7,5 g fein gepulvertem $KMnO_4$ und trägt das Gemisch allmählich in 750 g kochenden Wassers ein. Man filtrirt siedend heifs. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des Trimethyläthers $C_{10}H_{12}O_4$ aus. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 114°, fängt aber bereits bei 100° an zu sublimiren. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Aether, Benzol und Ligroïn. Wird von $KMnO_4$ zu der Säure $C_{10}H_{12}O_5$ oxydirt. Löst sich in $NaHSO_3$. Mit HJ wird Methyljodid gebildet. Liefert ein in gelben Prismen krystallisirendes *Phenylhydrazinderivat* $C_{10}H_{12}O_3.N_2H(C_6H_5)$.

B. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Resorcyldialdehyd $C_8H_6O_4 = (OH)_2.C_6H_2(CHO)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Resorcylaldehyd $C_7H_6O_3$, beim Behandeln von Resorcin mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2212). $C_6H_4(OH)_2 + 2CHCl_3 + 6NaOH = (OH)_2.C_6H_2(CHO)_2 + 6NaCl + 4H_2O$. — *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von 5 g Resorcin in 500—600 ccm Wasser und 80 g NaOH, allmählich mit 80 g Chloroform, kocht schliefslich 10 Minuten lang, säuert mit H_2SO_4 an und destillirt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich Resorcyldialdehyd, während Resorcylaldehyd zurück bleibt. — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 127°. Sublimirt schon bei 110°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$. Wird der ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen. Giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in kochender Kalilauge. Liefert mit Anilin und Alkohol gelbe Nadeln, die bei 199° schmelzen.

α-**Methyläther** $C_9H_8O_4 = CH_3O.C_6H_2(OH)(COH)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem *β*-Methyläther und zwei isomeren Aldehyden $C_8H_8O_3$, durch Behandeln von Resorcinmonomethyläther mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2369). — *Darstellung.* Siehe Resorcylaldehyd $C_8H_8O_3$ S. 64. — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 179°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Löst sich in Alkalien mit schwach gelber Farbe. Giebt mit Bleiacetat und NH_3 eine gelbe Fällung; durch $AgNO_3$ und NH_3 wird Silber ausgeschieden.

β-**Methyläther** $CH_3O.C_6H_2(OH)(COH)_2$. *Bildung* und *Darstellung* siehe den *α*-Methyläther (TIEMANN, PARRISIUS). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 88—89°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien gelb, durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Giebt mit Bleiacetat und NH_3 einen gelblichen, mit $AgNO_3$ und NH_3 einen weifsen Niederschlag.

2. Orcendialdehyd $C_9H_8O_4 = (HO)_2.C_6H(CH_3)(CHO)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung eines Gemenges von Chloroform und Kalilauge auf Orcin entstehen zwei isomere Aldehyde $C_9H_8O_4$ und Orcylaldehyd $C_8H_8O_3$ (TIEMANN, HELKENBERG, *B.* 12, 1003). $CH_3.C_6H_3(OH)_2 + 2CHCl_3 + 2H_2O = CH_3.C_6H(OH)_2(CHO)_2 + 5HCl$. — *Darstellung* s. o.

1. *α*-**Orcendialdehyd.** Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 117—119°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Wird einer ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ leicht entzogen.

Dianilid $C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_7H_4(OH)_2.(C.NH.C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von *α*-Orcendialdehyd in absolutem Alkohol mit Anilin (T., H.). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 281°. Wird von verdünnten Säuren leicht in Anilin und Orcendialdehyd gespalten.

2. *β*-**Orcendialdehyd.** Lange, schwachgelbe Spiefse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 168° (T., H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und auch in siedendem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt; überschüssiges Ammoniak löst den anfangs erzeugten rothbraunen Niederschlag nicht auf (Unterschied von *α*-Aldehyd). Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig (Trennung vom *α*-Aldehyd). Wird der ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen.

C. Aldehyd $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Benzoïndialdehyd $C_{16}H_{12}O_4 = COH_{[1]}.C_6H_4.CH(OH)_{[4]}.CO_{[4]}.C_6H_4.COH_{[1]}$. *Bildung.* Man versetzt eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Terephtalaldehyd mit einer kalt gesättigten Lösung von KCN und wäscht den erhaltenen Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Wasser (OPPENHEIMER, *B.* 19, 1874; vgl. GRIMAUX, *C. r.* 83, 826). $2C_8H_2O_2 = C_{16}H_{17}O_4$. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 170—174°. Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in siedendem Alkohol. Reducirt, in der Kälte, alkalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Löst sich in Natronlauge, dabei in Benzoïndicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_6$, p-Xylylenalkohol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$, Terephtalsäure u. s. w. zerfallend. Mit $KMnO_4$ entsteht Benzoïndicarbonsäure.

2. Aldehyd $C_{10}H_{10}O_5$ s. Apiol.

V. Aldehyd mit sechs Atomen Sauerstoff.

Aldehyd $C_{14}H_{10}O_6$.

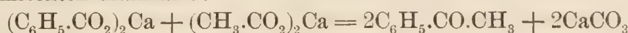
Dehydrodivanillin $C_{16}H_{14}O_6 = (CH_3O,OH).C_6H_2(CHO).C_6H_2(CHO)(CH_3O,OH)$. ($COH:OCH_3:OH = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Kochen von Vanillin mit einer wässerigen Eisenchloridlösung (TIEMANN, *B.* 18, 3493). Man löst den gebildeten Niederschlag in Natron und fällt die Lösung mit CO_2. — Nadeln. Schmelzp.: 304—304°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht in Natronlauge. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Dehydrodiprotokatechusäure $C_{14}H_{10}O_8$.

Dimethyläther $C_{18}H_{18}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).C_6H_2(CHO)(OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dehydrodivanillin, $C_2H_5O.Na$ und CH_3J (TIEMANN, *B.* 18, 3494). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol und Aether.

VI. Ketone und Oxyketone.

A. Ketone $C_nH_{2n-8}O = C_nH_{2n-7}.CO.C_nH_{2n+1}$.

Die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ enthalten ein Alkoholradikal der Fettreihe und ein solches der aromatischen Reihe. Die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ entstehen, wie jene der Fettreihe, durch Glühen der gemischten Kalksalze:



$$(C_6H_5.CO_2)_2Ca + (CH_3.CO_2)_2Ca = 2C_6H_5.CO.CH_3 + 2CaCO_3$$

oder aus einem Säurechlorid und einem Zinkradikal:



$$2C_6H_5.COCl + Zn(CH_3)_2 = 2C_6H_5.CO.CH_3 + ZnCl_2,$$

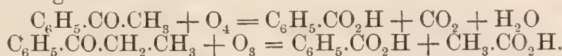
viel leichter aber durch Behandeln eines Gemenges von einem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} und Säurechlorid $C_nH_{2n-1}O.Cl$ mit Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 507).



$$C_6H_6 + CH_3.CO.Cl = CH_3.CO.C_6H_5 + HCl.$$

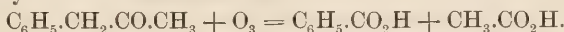
Sie entstehen ferner beim Kochen der ungesättigten Ketonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3$ mit Barytwasser. $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.CO_2H + H_2O = C_6H_5.CO.CH_2.CH_3 + CHO.CO_2H$ (Glyoxylsäure).

Die Ketone der aromatischen Reihe verhalten sich, im Allgemeinen, ganz wie jene der Fettreihe. Von Natriumamalgam werden die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ in sekundäre Alkohole $C_nH_{2-6}O$ und in Pinakone $C_nH_{2n-14}O_2$ übergeführt. Die Oxydation (durch Chromsäurelösung) erfolgt in solcher Weise, dass die mit dem Kohlenoxyd direkt verbundene Phenylgruppe nicht abgetrennt wird.



$$C_6H_5.CO.CH_3 + O_4 = C_6H_5.CO_2H + CO_2 + H_2O$$
$$C_6H_5.CO.CH_2.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CO_2H + CH_3.CO_2H.$$

Ist aber zwischen CO und der C_6H_5-Gruppe eine Kohlenstoffgruppe vorhanden, so geht das Kohlenoxyd zum Fettsäureradikal:



$$C_6H_5.CH_2.CO.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CO_2H + CH_3.CO_2H.$$

Durch eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz werden die Homologen des Acetophenons in α-Ketonsäuren umgewandelt. $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H + H_2O$.

Mit Pyroschwefelsäure verbinden sich die Ketone, in der Kälte, zu Sulfonsäuren. Diese entstehen auch bei längerem Digeriren der Ketone mit überschüssigem Vitriolöl auf dem Wasserbade. Erhitzt man stärker mit Vitriolöl, so erfolgt Spaltung in Fettsäure und aromatische Alkylsulfonsäure. $CH_3.CO.CH_2.C_6H_5 + H_2SO_4 = CH_3.CO_2H + C_6H_5.CH_2.SO_3H$.

Die Hydroxylaminderivate der Ketone $C_nH_{2n-8}O$ [und $C_nH_{2n-16}O$] gehen, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Acetylchlorid u. s. w. in Amidderivate von Säuren über. $CH_3.C.(N.OH).C_6H_5 = CH_3.CO.NH.C_6H_5$.

Aus den aromatischen Ketonen läfst sich ein Alkyl als Amidoderivat abspalten (BECKMANN, *B.* 19, 992). Aus Diphenylketon $(C_6H_5)_2.CO$ und Hydroxylamin entsteht Diphenylacetoxim $(C_6H_3)_2.C:N.OH$, welches mit PCl_3 Benzanilidchlorid liefert. $(C_6H_5)_2.C:N.OH + PCl_5 = (C_6H_5)_2.C:NCl + POCl_3 + HCl = C_6H_5.CCl:N.C_6H_5 + POCl_3 + HCl$. Das entstandene Imidchlorid wird durch wasserhaltigen Alkohol in HCl und Benzanilid

zerlegt, welches dann leicht weiter gespalten werden kann in Anilin und Benzoësäure. $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5 + H_2O = C_6H_5.CO.NH.C_6H_5 + HCl$.

Beim Erhitzen der Ketone mit einem Alkyl C_nH_{2n+1}, wie z. B. die Ketone $C_nH_{2n-8}O$, mit gelbem Schwefelammonium auf 250° entstehen Amide und Ammoniaksalze der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ u. s. w. (WILLGERODT, *B.* 21, 534). $C_6H_5.CO.CH_3 + NH_3 + S = C_6H_5.CH_2.CO.NH_2 + H_2S$.

Amidoderivate der Ketone $C_nH_{2n-8}O$ entstehen beim Kochen von Gemengen aus Fettsäureanhydriden und Anilin oder seinen Homologen mit Chlorzink. $NH_2(C_6H_5) + (C_2H_3O)_2O = NH_2.C_6H_4.CO.CH_3 + C_2H_3O.OH$. Die Amidogruppe begiebt sich in die p-Stellung zum CO.

Die Ketone $C_nH_{2n-8}O$, $C_nH_{2n-10}O$, $C_nH_{2n-16}O$ verhalten sich gegen Phenylhydrazin wie die Ketone $C_nH_{2n}O$, nur sind die gebildeten Produkte $C_nH_{2n-8}.N_2H.C_6H_5$ u. s. w. krystallinisch und eignen sich, wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser, zum Nachweis der Ketone.

Die Oxyketone können als Ketonalkohole und Phenolalkohole unterschieden werden. Das Benzoylcarbinol $C_6H_5.CO.CH_2(OH)$ ist ein Ketonalkohol und entsteht aus dem Chloracetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Cl$ durch Kochen mit Soda oder mit Bleioxydhydrat. $C_6H_5.CO.CH_2Cl + H_2O = C_6H_5CO.CH_2(OH) + HCl$.

Die mehratomigen Phenolalkohole wie $CH_3.CO.C_6H_3(OH)_2$, $CH_3.CO.C_6H_2(OH)_3$ entstehen durch Behandeln eines Gemenges von mehratomigen Phenolen (Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol) und Eisessig mit Chlorzink. $CH_3.CO_2H + C_6H_4(OH)_2 = CH_3.CO.C_6H_3(OH)_2 + H_2O$.

1. **Acetophenon** (Methylphenylketon, Acetylbenzol) $C_8H_8O = C_6H_5.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemenges von Calciumbenzoat und Calciumacetat (FRIEDEL, *J.* 1857, 270). Aus Zinkmethyl und Benzoylchlorid (POPOW, *B.* 4, 720). Beim Schütteln von Phenylacetylen $C_6H_5.C:CH$ mit Schwefelsäure von 75% (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 35, 55). Beim Kochen von Dibromhydratropasäure mit Wasser (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 160). $C_9H_8Br_2O_2 + H_2O = C_8H_8O + CO_2 + 2HBr$. Beim Erhitzen von Bromstyrol $C_6H_5.CBr:CH_2$ mit viel Wasser auf 180° (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 32, 614). Entsteht, neben Benzoësäure, beim Oxydiren von Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$ mit Essigsäure und CrO_3 (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 32, 616). Aus Benzol und Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 507). — Grofse Krystallblätter. Schmelzp.: 20,5° (STAEDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 13, 836). Siedep.: 202° (i. D.) (FITTIG, WURSTER). Spec. Gew. = 1,032 bei 15° (FRIEDEL). Molekul. Verbrennungswärme = 1001,4 Cal. (im festen Zustande), = 1003,44 Cal. (im flüssigen Zustande) (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 357). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Zerfällt, beim Durchleiten durch ein hellroth glühendes Rohr, in Benzol, Diphenyl, p-Diphenylbenzol, CO, CH_4, Wasserstoff und kleine Mengen von C_2H_4 und Toluol (BARBIER, ROUX, *Bl.* 46, 273). Wird von Chromsäuregemisch (POPOW) oder $KMnO_4$ (CLAUS, *B.* 19, 230) zu Benzoësäure und CO_2 oxydirt. Beim Behandeln mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz entstehen Benzoësäure und das Nitril einer Säure $C_{16}H_{16}O_4$. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entsteht das Ketonderivat $CH_3.C_6H_4.C(NO):C(NO).C_6H_4.CH_3$. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Methylphenylcarbinol und das Pinakon $C_{16}H_{18}O_2$ über. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130—150° entstehen das Keton $C_{16}H_{16}O$ und Dimethyldiphenyläthan $C_{16}H_{18}$ (GRAEBE, *B.* 7, 1626). Chlor wirkt bei höherer Temperatur substituirend ein und liefert die Derivate $C_6H_5.CO.CH_2Cl$, $C_6H_5.CO.CHCl_2$ und $C_6H_5.CO.CCl_3$ (GAUTIER, *Bl.* 45, 875). Ebenso wirkt in CS_2 gelöstes Brom, und zwar schon in der Kälte. Mit PCl_5 entsteht, in der Kälte, das Chlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ (Bd. II, S. 38). Zerfällt, beim Erhitzen mit Vitriolöl, in Benzoësäure und Benzolsulfonsäure (KREKELER, *B.* 19, 678). Aus Acetophenon, (2 Mol.) Oxaläther und alkoholfreiem Natriumäthylat entsteht Oxalyldiacetophenon $C_2O_2(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. Lässt man auf, mit Ammoniakgas gesättigtes, Acetophenon P_2O_5 einwirken, so werden Acetophenin $C_{23}H_{17}N$ und Triphenylbenzol $C_{24}H_{18}$ gebildet. Letzteres entsteht auch bei direkter Behandlung des Acetophenons mit P_2O_5. Beim Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium auf 250° entstehen Phenylessigsäure und Phenylacetamid $C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$.

Verbindung $C_8H_8O.2CrO_2Cl_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen der Lösungen der beiden Komponenten in viel $CHCl_3$ (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 480). — Chokoladebrauner Niederschlag.

Acetophenonhydrocyanid $C_9H_9NO = C_6H_5.C(CH_3)(OH).CN$. *Darstellung.* Etwas über 1 Mol. reines Cyankalium wird mit Wasser befeuchtet, 1 Mol. Acetophenon darauf gegossen und dann (1. Mol.) rauchende Salzsäure (SPIEGEL, *B.* 14, 235; vgl. TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1980). — Braunes Oel. Liefert mit rauchender Salzsäure, in der Kälte,

Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ und bei 130° Chlorhydratropasäure $C_9H_9ClO_2$. Verbindet sich mit NH_3 zu α-Amidohydratropasäurenitril.

Acetophenin $C_{23}H_{17}N$. *Bildung.* 10 g Acetophenon werden mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, dann mit wenig P_2O_5 versetzt, zum Kochen erhitzt und 20 Minuten lang, unter fortwährendem Einleiten von Ammoniak, im Kochen erhalten. Nach dem Erkalten leitet man wieder NH_3 ein, setzt P_2O_5 zu, kocht u. s. w. Das Produkt wird destillirt und dem Destillat, durch koncentrirte Salzsäure, das Acetophenin entzogen. Hierbei bleibt Triphenylbenzol ungelöst zurück (Engler, Heine, *B.* 6, 638; Riehm, *A.* 238, 27). $3C_8H_8O + NH_3 = C_{23}H_{17}N + 3H_2O + CH_4$. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135° (R.). Sublimirt unzersetzt. Destillirt unzersetzt über glühendem Natronkalk. Wird von Chromsäure nicht angegriffen. Schwache Base. — Das salzsaure Salz bildet feine, tafelförmige Kryställchen, die durch Wasser in HCl und die freie Base zerfallen. — $(C_{23}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelbes Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser (R.).

Beim Auflösen von Acetophenin in rauchender Salpetersäure entsteht **Trinitroacetophenin** $C_{24}H_{16}(NO_2)_3N$, das aus Aether in feinen, gelblichen Nadeln krystallisirt (E., H.).

Dimethylbenzylidenäthylendiamin $C_{18}H_{20}N_2 = [C_6H_5.C(CH_3):N]_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus Acetophenon und Aethylendiamin bei 120° (Mason, *B.* 20, 273). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 103—105°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Wird durch Säuren sofort zerlegt.

ω-Chloracetophenon C_8H_7ClO. a. Chloracetylbenzol (Phenylacylchlorid) $C_6H_5.CO.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon (Graebe, *B.* 4, 35). Aus Benzol und Chloracetylchlorid, in Gegenwart von $AlCl_3$ (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] 1, 507). — *Darstellung.* Man leitet die theoretische Menge Chlor in siedendes Acetophenon, destillirt, unterwirft das unter 220° Uebergehende einer neuen Chlorirung und sammelt das bei 240—250° Siedende besonders. Dieser Antheil erstarrt beim Abkühlen. Er wird abgesogen, die flüssigen Theile im Kältegemisch zum Erstarren gebracht und dann ebenfalls abgesogen (Städel, *B.* 10, 1830). — Derbe, rhombische Krystalle. Tafeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 58—59°; siedet unzersetzt bei 244—245° (Städel). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Unlöslich in Wasser. Der Dampf reizt heftig zu Thränen. Beim Behandeln mit Kaliumacetat entsteht Benzoylcarbinolacetat $C_8H_7O.C_2H_3O_2$. Bei der Destillation mit PCl_5 wird Dichlorstyrol $C_8H_6Cl_2$ gebildet. Wässeriges Ammoniak erzeugt Isoindol C_8H_7N, während beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Chloracetophenon zwei isomere Verbindungen $C_{16}H_{13}ClO_2$ gebildet werden. Von Chromsäure wird Chloracetophenon zu Benzoësäure oxydirt (Graebe).

Verbindungen $C_{16}H_{13}ClO_2 = C_6H_5.CO.CHCl.CH_2.CO.C_6H_5 = C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CO.CH_2Cl$. *Bildung.* Man leitet trockenes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Chloracetophenon und trennt die im Niederschlage, neben NH_4Cl, befindlichen isomeren Verbindungen (Städel, Rügheimer, *B.* 9, 1759) durch Krystallisation aus Benzol (Städel, Kleinschmidt, *B.* 13, 836). $2C_8H_7ClO = C_{16}H_{13}ClO_2 + HCl$.

α-$C_{16}H_{13}ClO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 117°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt nicht unzersetzt. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Benzoësäure übergeführt.

β-$C_{16}H_{13}ClO_2$. Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. In Alkohol, Aether u. s. w. schwerer löslich als α-$C_{16}H_{13}ClO_2$. Sublimirt unzersetzt. Wird von Chromsäure schwerer angegriffen als der α-Körper, unter Bildung von Benzoësäure.

b. Methyl-p-Chlorbenzoyl (Acetyl-p-Chlorbenzol) $CH_3.CO.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Chlorbenzol und Acetylchlorid bei 50—60° (H. Gautier, *Bl.* 43, 603). Man versetzt das Produkt mit Wasser und fraktionnirt das gefällte Oel. Der bei 225—235° übergehende Antheil wird stark abgekühlt und abgesogen. — Schmelzp.: 20°; Siedep. 230—231°; spec. Gew. = 1,19 bei 20°. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ p-Chlorbenzoësäure.

ω-Dichloracetophenon $C_8H_6Cl_2O = C_6H_5.CO.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon. Lässt man die Wirkung des Chlors längere Zeit andauern, so bilden sich Benzoylchlorid und die Körper $C_{16}H_{13}ClO_2$ (Dyckerhoff, *B.* 10, 531). — Flüssig. Siedep.: 250—255°.

ω-Bromacetophenon $C_8H_7BrO = C_6H_5.CO.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Acetophenon und Brom (Emmerling, Engler, *B.* 4, 148). Dibromatrolaktinsäure $CHBr_2.C(C_6H_5)(OH).CO_2H$ zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in CO_2, HBr und Bromacetophenon (Böttinger, *B.* 14, 1238). Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Poly-β-Bromzimmtsäure in Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (Stockmeier, Dissertation, 1883. S. 83). $C_9H_7BrO_2 = C_8H_7BrO + CO$. — *Darstellung.* Man bringt allmählich (1 Mol.) Brom

zu, in CS_2 gelöstem, Acetophenon (HUNNIUS, *B.* 10, 2007) und leitet gleichzeitig trockene Kohlensäure hindurch (STÄDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 13, 837; 16, 22). Aus Dibromatrolaktinsäure. — Trimetrische (BERTRAM, *J.* 1882, 368) Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 50°. Reizt die Augen heftig zu Thränen. Löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von kochendem Wasser nicht angegriffen. Geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Benzoësäure über (HUNNIUS; ENGLER, *B.* 11, 932). Giebt, beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, Isoindol. Liefert, mit Anilin, in der Kälte: Acetophenonanilid, und in der Wärme: Diphenyldiisoindol. Mit Dimethylanilin entsteht die Base $C_{16}H_{17}NO$ (s. unten); auch Dimethyl-m-Toluidin und Tetramethyl-m-Phenylendiamin wirken ein, aber nicht Dimethyl-o-Toluidin (STÄDEL, SIEPERMANN, *B.* 13, 844). Liefert, beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin, die Verbindung $C_8H_{10}N_2O_2$ und mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ Indigo. Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{14}H_{12}N_2$. Setzt sich mit Phenolen nicht um; wendet man Natriumsalze der Phenole an, so erfolgt leicht Bildung von Phenoläthern des Oxyacetophenons. Mit Natriummalonsäureester entstehen Benzoylisobernsteinsäureester $C_{11}H_8O_5(C_2H_5)_2$ und Diphenacylmalonsäureester $C_{19}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. Lagert sich, nach Art der Alkyljodide, direkt an Basen (Pyridin, Chinolin) an. $C_5H_5N + C_6H_5CO.CH_2Br = C_5H_5.N(CH_2.CO.C_6H_5).Br$. Beim Zusammensammenschmelzen mit Säureamiden entstehen Oxazolderivate, mit Acetamid entsteht z. B. Phenyloxazol C_9H_7NO (s. Basen $C_nH_{2n-3}N$).

ω-**Dibromacetophenon** $C_8H_6Br_2O = C_6H_5.CO.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Acetophenon (in CS_2 gelöst) und (2 Mol.) Brom in der Kälte (HUNNIUS, *B.* 10, 2010). — Rhombische Tafeln (aus CS_2, $CHCl_3$ oder Ligroïn) (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 161). Schmelzp.: 36—37°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von $KMnO_4$ zu Benzoësäure oxydirt. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht Benzoësäure; mit verdünnter Kalilauge wird Mandelsäure gebildet. Mit alkoholischem Kaliumacetat scheint der Ester $C_8H_6O(C_2H_3O_2)_2$ sich zu bilden. Liefert mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak, in der Kälte, Isoindileucin (s. u.), Benzamid und CH_2Br_2. Liefert mit Hydroxylamin Phenylglyoxim $C_8H_8N_2O_2$ (s. u.) und mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ Indigo.

Isoindileucin $C_{16}H_{12}N_2O = C_6H_5.CO.C\langle{}^{C(C_6H_5).CH:NH}_{N}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Benzamid, beim Schütteln einer Benzollösung von Dibromacetophenon mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (ENGLER, HASSENKAMP, *B.* 18, 2241). $2C_8H_6Br_2O + 2NH_3 = C_{16}H_{12}N_2O + 4HBr + H_2O$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 191—192°. Unlöslich in kaltem Wasser und Benzol, schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl wird auf Zusatz von Phenol karminroth. Wird von Zinn und HCl zu Hydroisoindileucin reducirt. Liefert mit CH_3J ein Methylderivat. Verbindet sich mit Säuren; die Salze werden durch Wasser zerlegt. — Pikrat $C_{16}H_{12}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 150°.

Methylisoindileucin $C_{17}H_{14}N_2O = C_{16}H_{11}N_2O.CH_3$. *Bildung.* Aus Isoindileucin, CH_3J und alkoholischem Kali bei 100—110° (ENGLER, HASSENKAMP, *B.* 18, 2242). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 115°. Löslich in Alkohol und Aether. Wird von CH_3J nicht angegriffen. Giebt mit Vitriolöl und Phenol keine Färbung.

Hydroisoindileucin $C_{16}H_{14}N_2O = C_6H_5.CH(OH).C\langle{}^{C(C_6H_5).CH:NH}_{N}$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Isoindileucin mit Zinn und Salzsäure (ENGLER, HASSENKAMP, *B.* 18, 2243). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 160°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Wird von CrO_3 zu Isoindileucin oxydirt.

Phenylglyoxim $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OH).CH:N.OH$. *Bildung.* Aus Dibromacetophenon $C_6H_5.CO.CHBr_2$ und alkalischer Hydroxylaminlösung (SCHRAMM, *B.* 16, 2186). Man lässt 10 Stunden lang in gelinder Wärme stehen, säuert dann an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Benzol gewaschen, in Alkali gelöst und aus der angesäuerten Lösung durch Aether ausgezogen. — Schmelzp.: 152°. Löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $Ag.C_8H_7N_2O_2$. Käsiger, weifslichgelber Niederschlag.

p-**Jodacetophenon** $C_8H_8JNO = CH_3.CO.C_6H_4J$. *Bildung.* Aus p-Amidoacetophenon durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod (KLINGEL, *B.* 18, 2692). — Blättchen oder flache Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 79°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von CrO_3 und Eisessig zu p-Jodbenzoësäure oxydirt.

ω-**Nitrosoacetophenon** $C_8H_7NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.NO = C_6H_5.CO.CH:N.OH$. *Bildung.* Bei 1—2 tägigem Stehen in der Kälte von (1 Mol.) Acetophenon mit (1 Mol.) Isoamylnitrit und der Lösung von 1 Thl. Natrium in 20 Thln. absolutem Alkohol

(Claisen, *B.* 20, 656). Das ausgeschiedene Natriumsalz wird bei 0° durch die theoretische Menge Eisessig zerlegt und das freie Nitrosoacetophenon aus wenig heifsem $CHCl_3$ (oder Essigäther) umkrystallisirt (Claisen, Manasse, *B.* 20, 2194). — Monokline (Liweh, *B.* 20, 2194) Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 126—128°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkalien. Zerfällt, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, in H_2O und Benzoylcyanid. Zerfällt, beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Natronlauge, in HCN und Benzoësäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu einer Verbindung, welche, beim Kochen mit Schwefelsäure, in NH_3, H_2SO_4 und Benzoylformaldehyd $C_6H_5.CO.CHO$ zerfällt. Die Lösung in Vitriolöl wird durch Phenol gelbroth gefärbt. Nitrosoacetophenon ist eine ziemlich starke Säure.

Nitroacetophenone $C_8H_7NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von Acetophenon in rauchender Salpetersäure entstehen krystallisirtes m-Nitroacetophenon und syrupförmiges o-Nitroacetophenon. Ersteres bildet sich hauptsächlich in der Kälte (Engler, Emmerling, *B.* 3, 886), Letzteres bei 30—40° (Engler, *B.* 18, 2238).

a. o-Nitroacetophenon. *Darstellung.* Man kocht je 25 g o-Nitrobenzoylacetessigester mit dem fünffachen Volumen eines Gemisches aus 1 Thl. H_2SO_4 und 2 Thln. H_2O 8 Stunden lang. Man schüttelt das Gemisch aus Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge, verdunstet die ätherische Lösung uud destillirt den über $CaCl_2$ getrockneten Rückstand im Vakuum (Gevekoht, *A.* 221, 325). — Eigenthümlich riechendes Oel. Erstarrt nicht bei — 20°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert mit PCl_5 sofort Chlor-o-Nitrostyrol $C_8H_6Cl(NO_2)$ und beim Kochen mit alkoholischem Schwefelammonium Indigo. Wird von $KMnO_4$ zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt.

b. m-Nitroacetophenon. *Bildung.* Beim Nitriren von Acetophenon (s. o.). Beim Kochen von m-Nitrobenzoylacetessigester mit Wasser (Gevekoht, *A.* 221, 334). — Nadeln. Schmelzp.: 80—81° (Buchka, *B.* 10, 1714). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt bei der Oxydation m-Nitrobenzoësäure.

c. p-Nitroacetophenon. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Nitrophenylpropiolsäure mit einem Gemisch aus 3 Thln. H_2SO_4 und 1 Thl. H_2O (Drewsen, *A.* 212, 160). $C_6H_4(NO_2).C \vdots C.CO_2H + H_2O = C_6H_4(NO_2).CO.CH_3 + CO_2$. Beim Kochen von p-Nitrobenzoylacetessigester mit Schwefelsäure von 30% (Gevekoht, *A.* 221, 335). — Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 80—81°. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Fällt nicht ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Reducirt nicht Ag_2O. Liefert mit PCl_5 p-Nitrophenylchloräthylen $C_8H_6Cl(NO_2)$ und HCl. Wird von Sn und HCl in p-Amidoacetophenon übergeführt.

ω-Dichlor-o-Nitroacetophenon $C_8H_5Cl_2NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von 1 Thl. o-Nitroacetophenon in 2 Thln. Eisessig (Gevekoht, *A.* 221, 328). Man giefst die Lösung in Wasser, presst den erhaltenen Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus Ligroïn um. — Feine Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

Bromnitroacetophenon $C_8H_6BrNO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_2Br$. a. Brom-o-Nitroacetophenon. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. o-Nitroacetophenon in 3—4 Thln. Eisessig allmählich mit 1 Thl. Brom, erwärmt gelinde und giefst dann in kaltes Wasser. Der erhaltene Niederschlag wird abgepresst und aus Ligroïn umkrystallisirt (Gevekoht, *A.* 221, 327). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55—56°. Reizt die Augen heftig zu Thränen. Löslichkeit wie bei Dichlor-o-Nitroacetophenon.

b. Brom-m-Nitroacetophenon. *Bildung.* Beim Eintragen von ω-Bromacetophenon in kalte, rauchende Salpetersäure (Hunnius, *B.* 10, 228). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, sehr wenig in Aether. Wird von Chamäleonlösung zu m-Nitrobenzoësäure oxydirt.

Dibromnitroacetophenon $C_8H_7Br_2NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CHBr_2$. a. o-Nitroderivat. *Darstellung.* Wie beim Brom-o-Nitroacetophenon, nur wendet man zweimal so viel Brom an (Gevekoht, *A.* 221, 328). — Kleine Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 85—86°. Reizt die Augen äufserst heftig zu Thränen. Löslichkeit wie bei Dichlor-o-Nitroacetophenon.

b. m-Nitroderivat. *Bildung.* Beim Eintragen von ω-Dibromacetophenon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4); aus Brom-m-Nitroacetophenon und Brom bei 100° (Engler, Hassenkamp, *B.* 18, 2240). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Amidoacetophenone $C_8H_9NO = NH_2.C_6H_4.CO.CH_3$. a. o-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitroacetophenon mit Sn und HCl (Gevekoht, *A.* 221, 326). Beim Kochen von o-Amidophenylpropiolsäure mit Wasser (Baeyer, Bloem, *B.* 15, 2153).

$NH_2.C_6H_4.C:C.CO_2H + H_2O = NH_2.C_6H_4.CO.CH_3 + CO_2$. Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. o-Amidophenylacetylen in ein Gemisch aus 4 Thln. Wasser und 12 Thln. Vitriolöl (BAEYER, BLOEM). $NH_2.C_6H_4.C:CH + H_2O = C_8H_9NO$. Man lässt $^1/_2$ Stunde stehen, giefst dann auf Eis, neutralisirt mit Soda und destillirt im Dampfstrome. Das Destillat wird mit NaCl gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 964). — Gelbliches, dickflüssiges Oel. Destillirt fast unzersetzt bei 242—252°. Ein mit HCl befeuchteter Fichtenspan, in die wässerige Lösung getaucht, färbt sich beim Trocknen intensiv orangeroth. Versetzt man das salzsaure Salz mit $NaNO_2$ und dann mit Na_2SO_3, so resultirt ein Salz der Methylindazolsulfonsäure $C_6H_4.CN_2(CH_3).SO_3Na$. — $C_8H_9NO.HCl$. Prismen, sehr leicht löslich in Alkohol (B., B.). Zersetzt sich bei 168° unter Gasentwickelung. — $C_8H_9NO.HCl + SnCl_2$. Feine Nadeln (G.). — $(C_8H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser (B., B.). — $C_8H_9NO.H_2SO_4$. Nadeln (G.). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol.

o-Aethylamidoacetophenon $C_{10}H_{13}NO = NH(C_2H_5).C_6H_4.CO.CH_3$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. o-Amidoacetophenon mit 2 Thln. Aethylbromid 20 Stunden lang, auf 100°, destillirt dann das überschüssige Aethylbromid ab, löst den Rückstand in Wasser und destillirt die filtrirte Lösung, nach Zusatz von Soda. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand in verdünnter H_2SO_4 gelöst und mit Natriumnitrit gefällt. Das gebildete Nitrosoderivat behandelt man mit $SnCl_2$ (BAEYER, *B.* 17, 791). — Gelbliches Oel. Bei der Reduktion seines Nitrosoderivates mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Aethylmethylindazol $C_8H_8N_2.C_2H_5$. — $(C_{10}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol).

o-Benzylamidoacetophenon $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.CO.CH_3$. *Darstellung.* Man erhitzt 2 Thle. o-Amidoacetophenon mit 1 Thl. Benzylchlorid 3 Stunden auf 100°, löst das Produkt in konc. HCl, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag erst aus Alkohol und dann aus Aether + Ligroïn um (BAEYER, *B.* 17, 971). — Gelbliche, grofse Prismen. Schmelzp.: 79—81°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol.

Nitrosoderivat $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_7H_7.N(NO).C_6H_4.CO.CH_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von Benzylamidoacetophenon in wässeriger, schwefliger Säure mit (etwas mehr als 1 Mol.) Natriumnitrit und krystallisirt das erhaltene Produkt aus Aether + Ligroïn um (BAEYER, *B.* 17, 972). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 54—55°. Liefert beim Erwärmen mit 10 Thln. Vitriolöl Indigo, neben Benzylindigo (?).

Acetylderivat $C_{11}H_{11}NO = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO.CH_3$. *Darstellung.* Aus o-Amidoacetophenon und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (BAEYER, BLOEM, *B.* 15, 2154). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 76—77°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in CS_2.

b. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Nitroacetophenon mit Zinn und Salzsäure (BUCHKA, *B.* 10, 1714) oder mit Zink und Salzsäure (HUNNIUS, *B.* 10, 2009). — *Darstellung.* Man behandelt m-Nitroacetophenon, in alkoholischer Lösung, mit Zinn und Salzsäure (ENGLER, *B.* 11, 932). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 92—93° (E.). Löslich in Alkohol und Aether. Schwache Base. — $C_8H_9NO.HCl$. Lange, spiefsige Krystalle. Zersetzt sich mit viel Wasser, theilweise, unter Abscheidung der freien Base.

c. p-Derivat. *Bildung.* Durch Behandeln von p-Nitroacetophenon mit Sn und HCl (DREWSEN, *A.* 212, 162). Bei 4—5stündigem Kochen von 2 Thln. Anilin mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. $ZnCl_2$ (KLINGEL, *B.* 18, 2688). — Lange, fächerförmige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 106°; Siedep.: 293—295°. Leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether, sehr schwer in Benzol und Ligroïn. — Salze: KLINGEL. — $C_8H_9NO.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_8H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, feine, gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_8H_9NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Oxalat $(C_8H_9NO)_2.C_2H_2O_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethylamidoacetophenon $C_{10}H_{13}NO = CH_3.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus p-Amidoacetophenon und CH_3J (KLINGEL, *B.* 18, 2694). Man zerlegt das gebildete Produkt durch Ag_2O und destillirt die freie Base. — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 58—59°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

Acetamidoacetophenon $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.CO.C_6H_4NH(C_2H_3O)$. Entsteht aus Anilin, Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ (KLINGEL, *B.* 18, 2691). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 166—167°. Leicht löslich in Weingeist und in heifsem Wasser.

d. es- oder ω-Amidoderivat $C_6H_5.CO.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Isonitrosoacetophenon mit salzsaurem Zinnchlorür (BRAUN, V. MEYER, *B.* 21, 1271). Aus ω-Bromacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Br$ und alkoholischem NH_3 (B., M.). — Das freie Amidoacetophenon, aus den Salzen durch NaOH abgeschieden, ist amorph und sehr unbeständig. An der Luft geht es in einen Körper $C_{16}H_{14}N_2O$ über. In Gegenwart

von NH_3 wandelt es sich in Isoindol $C_{16}H_{12}N_2$ um. — $C_8H_9NO.HCl$. Krystalle. Schmilzt bei 183—184° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. — $(C_8H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, gelbe, feine Nadeln. Schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung. Wenig löslich in Alkohol und Aether. — $C_8H_9NO.HCl.AuCl_3$. Eigelber Niederschlag. Feine, goldgelbe Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_8H_9NO.H_2SO_4$. Lange Spiefse.

Verbindung $C_{16}H_{14}N_2O$. *Bildung.* Das aus den Salzen, durch NaOH, gefällte es-Amidoacetophenon oxydirt sich an der Luft zu $C_{16}H_{14}N_2O$ (BRAUN, V. MEYER, *B.* 21, 1276). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in HCl.

ω-Acetophenonanilid (Phenacylanilid) $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CO.CH_2.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Durch Vermischen von ω-Bromacetophenon mit (2 Mol.) Anilin (MÖHLAU, *B.* 14, 172; 15, 2467). Sowie völlige Lösung eingetreten ist, stellt man das Gefäfs zwei Minuten lang in Eiswasser und erwärmt dann den gebildeten Kuchen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12). Die salzsaure Lösung wird durch Natron gefällt. — Feine Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Zersetzt sich beim Liegen über H_2SO_4, rascher beim Erhitzen oberhalb 100°, in Wasser und Phenylindol $C_{14}H_{11}N$. Dieser Körper entsteht auch beim Erhitzen von salzsaurem Acetophenonanilid mit PCl_5 auf 100°. Giebt mit salpetriger Säure ein Dinitrosoderivat. Zersetzt sich, beim Kochen mit koncentrirten Säuren oder Alkalien, unter Abscheidung von Anilin und Phenylcarbylamin. — $C_{14}H_{13}NO.HCl$. Glänzende Prismen. Wird durch Wasser zerlegt. — $C_{14}H_{13}NO.HBr$. Gleicht dem Hydrochlorid.

Nitrosoacetophenonanilid $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.N(C_6H_5)(NO)$. Man leitet salpetrige Säure in ein Gemisch aus Acetophenonanilid und Alkohol (von 95 %), bis Lösung erfolgt, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus wässerigem Alkohol um (MÖHLAU, *B.* 15, 2472). — Gelbliche, glänzende, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 73°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Wird beim Erwärmen mit konc. HCl oder Natronlauge zersetzt. Zerfällt, beim Erwärmen mit salzsaurem Zinnchlorür, in NH_3 und Acetophenonanilid, während mit Natriumamalgam (oder Zinkstaub und Essigsäure) NH_3, Anilin und Acetophenon entstehen.

Acetophenon-p-Nitranilid $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.CO.CH_2.NH(C_6H_4.NO_2)$. *Darstellung.* Man kocht das Nitrosoderivat $C_{14}H_{11}N_3O_4$ (s. u.) mit Alkohol und etwas konc. HCl und krystallisirt die gebildete Verbindung aus Eisessig um (MÖHLAU). — Lange, glänzende, goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 167°. Fast unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln. Liefert, beim Kochen mit Chromsäurelösung, Benzoësäure. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in Acetophenon und p-Phenylendiamin.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{11}N_3O_4 = C_6H_5.CO.CH_2.N(NO)(C_6H_4.NO_2)$. *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure, bei 0°, durch ein Gemisch von Acetophenonanilid und Eisessig bis zur Grünfärbung des Letzteren, lässt einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen und krystallisirt die erhaltenen und mit Wasser gewaschenen Blättchen aus Alkohol um (MÖHLAU). — Rechteckige, glänzende Blättchen. Zersetzt sich bei 135 bis 145°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Aether. Wird von alkoholischer Kalilauge und von HCl zersetzt. Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol wird Acetophenonnitranild gebildet.

Acetophenondinitranilid $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Acetophenonanilid allmählich mit dem gleichen Volumen rother, rauchender Salpetersäure (MÖHLAU). — Goldgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 171—172°. Aeufserst schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure. Wird bei der Reduktion in Acetophenon und a-Triamidobenzol zerlegt. Giebt mit HNO_2 kein Nitrosoderivat.

Acetophenonmethylanilid (Phenacylmethylanilid) $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CO.CH_2.N(CH_3)(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Vermischen von 1 Mol. ω-Bromacetophenon mit 2 Mol. Dimethylanilin (STAEDEL, SIEPERMANN, *B.* 13, 842; *B.* 14, 984). $C_6H_5.CO.CH_2Br + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{15}H_{15}NO + C_6H_5.N(CH_3)_3.Br$. Entsteht auch aus Bromacetophenon und Monomethylanilin. — Grofse, gelbe, prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 120°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol, leicht in verdünnten Mineralsäuren. Wird aus den sauren Lösungen, durch Wasser, wieder gefällt. Leicht oxydirbar. Versetzt man eine salzsaure Lösung der Base mit 1 Tropfen verdünnter HNO_3, so färbt sich die Flüssigkeit rasch mennigroth, und in koncentrirten Lösungen entsteht zugleich ein rother Niederschlag (empfindliche, charakteristische Reaktion) (WELLER, *B.* 16, 27). Setzt sich mit CH_3J (oder C_2H_5J) um in Jodacetophenon und Trimethylanilinjodid. — $(C_{15}H_{15}NO.$

$HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in heifsem Wasser und daraus in Tafeln krystallisirend.

Jodmethylat $C_{15}H_{15}NO.CH_3J$. Krystalle (STÄDEL, SIEPERMANN). Giebt beim Behandeln mit Silberoxyd die stark kaustische freie Base $C_{15}H_{15}NO.(CH_3.OH)$.

Acetophenonäthylanilid $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.CO.CH_2.N(C_2H_5)(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus ω-Bromacetophenon und Diäthylanilin (WELLER, *B.* 16, 26). — Feine, schwach grünliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95°. Löslichkeit und Verhalten gegen HNO_3 und gegen CH_3J wie bei Acetophenonmethylanilid. Wird, nach Art der Alkaloïde, durch Tannin, Kaliumquecksilberjodid, Pikrinsäure u. s. w. gefällt.

Acetophenonacetanilid $C_{16}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.N(C_6H_5).C_2H_3O$. *Darstellung.* Aus Acetophenonanilid und Acetylchlorid (MÖHLAU, *B.* 15, 2470). — Derbe, harte, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser; in Alkohol schwerer löslich, als in Aether, Benzol und Eisessig.

Acetophenonbenzoylanilid $C_{21}H_{17}NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.N(C_6H_5).C_7H_5O$. Lange, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145° (MÖHLAU). Nicht destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

o-Acetamido-a-m-Bromacetophenon $C_{10}H_{10}BrNO_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CO.CH_3$. Brom bewirkt im o-Acetamidoacetophenon Substitution im Kern, wenn es im trockenen Zustande oder in Gegenwart von Vitriolöl einwirkt. Lässt man Brom auf eine wässerige oder eisessigsaure Lösung von Acetamidoacetophenon einwirken, so erfolgt Substitution in der Seitenkette. — *Darstellung.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Acetamidoacetophenon mit (1 Mol.) Brom, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag, nach dem Waschen mit SO_2, aus Alkohol um (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 965). — Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

m-Brom-ω-Dibrom-o-Amidoacetophenon $C_8H_6Br_3NO = NH_2.C_6H_3Br.CO.CHBr_2$. *Bildung.* Beim Kochen von 5 g des entsprechenden Acetylderivates mit 40 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser und 20 ccm Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 125°) (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 967). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Orangegelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 140—145°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, Bromindigo, Bromisatin und Bromindirubin.

Acetylderivat $C_{10}H_8Br_3NO_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CO.CHBr_2$. *Bildung.* Man lässt trockene Bromdämpfe 5 Tage lang auf trockenes, mit etwas Jod versetztes Acetamidoacetophenon einwirken, wäscht das Produkt mit SO_2, löst es in $CHCl_3$ und fällt mit Alkohol (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 966). — Gelbliche Körner. Schmilzt unter Zersetzung gegen 185°. Liefert mit $KMnO_4$ Bromisatin. Verhält sich gegen Natron wie das freie Amidotribromacetophenon.

ω-Dichlor-m-Brom-o-Amidoacetophenon $C_8H_6ClBr_2NO = NH_2.C_6H_3Br.CO.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Acetamido-m-Brom-ω-Dibromacetophenon mit konc. HCl (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 967). — Glänzende, hellorangegelbe Nadeln oder lange, sehr dünne, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—120°. Sublimirt gröfstentheils unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Schwache Base; die Salze werden durch Wasser zerlegt.

Cyanacetophenon $C_9H_7NO = C_6H_5.CO.CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Cyanbenzoylester mit 120 Thln. H_2O. (HALLER, *Bl.* 45, 271; 48, 23). $C_6H_5.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5.OH + C_6H_5.CO.CH_2.CN$. — Reagirt sauer; löst sich sehr leicht in Alkalien. Nadeln. Schmelzp.: 80,5° (kor.). Wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in NH_3, Essigsäure und Benzoësäure. Mit alkoholischer Salzsäure entsteht, bei 0°, die Verbindung $C_9H_8NO_2(C_2H_5).HCl$; bei längerer Einwirkung der Salzsäure wird Aethylbenzoat gebildet. — $Ag.C_9H_6NO$. Niederschlag.

Benzoylacetimidoäthyläther $C_{11}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2(NH).OC_2H_5$. *Bildung.* Das Hydrochlorid $C_{11}H_{13}NO_2.HCl$ entsteht beim Auflösen, bei 0°, von Cyanacetophenon in absolutem Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt ist (HALLER, *Bl.* 48, 24). Man zerlegt das ausgeschiedene Salz durch NH_3. — Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 89,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit wässerigem Alkohol erfolgt Spaltung in NH_4Cl und Benzoylacetessigester. — $C_{11}H_{13}NO_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 110°. Unlöslich in Wasser und Aether.

Nitrosoderivat $C_{11}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.CO.CH_2(N.NO).OC_2H_5$. Schmelzp.: 117° (HALLER).

ω-Rhodanacetophenon $C_8H_7NSO = C_6H_5.CO.CH_2.SCN$. *Bildung.* Beim Kochen von ω-Chloracetophenon mit Rhodankalium und Alkohol (DYCKERHOFF, *B.* 10, 120). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 72—73°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether. Wird von verdünnter Salpetersäure zu CO_2, H_2SO_4 und Benzoësäure oxydirt. Geht, beim

Kochen mit Salzsäure, in eine polymere Modifikation über, die in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist und in feinen Nadeln krystallisirt; schmilzt bei 203—204° unter schwacher Bräunung.

Thioacetophenon $C_8H_8S = C_6H_5.CS.CH_3$. *Bildung.* Acetophenon bleibt 6 Wochen lang mit alkoholischem Ammoniumsulfhydrat stehen und wird dann destillirt. Das über 200° Siedende kocht man mit Alkohol (von 80%) aus, wobei viel einer schmierigen Masse zurückbleibt. Aus dem Alkohol krystallisirt das Thioacetophenon (ENGLER, *B.* 11, 930). — Blassgelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 119,5°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether. Verändert sich nicht beim Kochen mit Kupfer, in alkoholischer Lösung.

Methylphenylmethylendithioglykolsäure $C_{12}H_{14}S_2O_4 = C_6H_5.C(CH_3)(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Thioglykolsäure und Acetophenon (BONGARTZ, *B.* 21, 483). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 135—136°.

Acetophenonsulfonsäure $C_8H_8SO_4 = CH_3.CO.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim allmählichen Eingiefsen von 1 g Acetophenon auf 4 g abgekühlte Pyroschwefelsäure (KREKELER, *B.* 19, 2626). Man erwärmt schliefslich ½ Stunde lang auf dem Wasserbade. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 150°). Sehr leicht löslich in Wasser.

Hydroxylaminderivate des Acetophenons. **Methylphenylacetoxim** $C_8H_9NO = CH_3.C(NHO).C_6H_5$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Acetophenon mit (1 Mol.) Hydroxylamin (JANNY, *B.* 15, 2781). Man verdunstet die Lösung, hebt das ausgeschiedene Oel ab und krystallisirt es aus heifsem Wasser um (das in der ursprünglichen Lösung verbleibende Methylphenylacetoxim gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether). — Seideglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 59°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Destillirt unter bedeutender Zersetzung. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton, Benzol und Ligroïn. Wandelt sich, bei mehrtägigem Stehen mit salzsäurehaltiger Essigsäure, in Acetanilid um (BECKMANN, *B.* 20, 2581). Rascher erfolgt diese Umwandlung bei 100°. Sie erfolgt auch beim Erhitzen mit 10 Thln. Acetylchlorid auf 100° (B.).

Acetat $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.C(N.OC_2H_3O).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Methylphenylacetoxim und Acetylchlorid (RATTNER, *B.* 20, 506) oder Essigsäureanhydrid (bei 100°) (BECKMANN, *B.* 20, 2584). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 53° (RATTNER); 55° (BECKMANN).

m-Nitromethylphenylacetoxim $C_8H_8N_2O_3 = CH_3.C(NHO).C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen eines Gemisches aus Hydroxylaminlösung, m-Nitroacetophenon und Alkohol (GABRIEL, *B.* 15, 3063). — *Darstellung.* Wie bei o-Nitrobenzylaldoxim (S. 23). — Feine, verfilzte Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, mäfsig in kaltem Benzol, wenig in kaltem Ligroïn und CS_2. Liefert, bei anhaltendem Kochen mit HCl, m-Nitroacetophenon. Löslich in Alkalien. Isomer mit m-Nitrobenzaldoximmethyläther (S. 24).

Methyläther $C_9H_{10}N_2O_3 = CH_3.C(NO.CH_3).C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Aus Nitromethylphenylacetoxim, KOH und CH_3J (GABRIEL). — Nadeln. Schmelzp.: 63—64°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig, mäfsig in kaltem Alkohol und Ligroïn.

p-Amidoacetophenonoxim $C_8H_{10}N_2O = NH_2.C_6H_4.C(N.OH).CH_3$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von p-Amidoacetophenon mit (2 Mol.) $NH_3O.HCl$, Alkohol und 1 Tropfen HCl (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 512). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—148°.

Verbindung $C_8H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OH).CH_2.NH(OH)$. *Bildung.* Bei 12stündigem Erhitzen einer Lösung von ω-Bromacetophenon in wässerigem Alkohol mit etwas mehr als 2 Mol. salzsauren Hydroxylamins (SCHRAMM, *B.* 16, 2183). $C_6H_5.CO.CH_2Br + 2NH_3O.HCl = C_8H_{10}N_2O_2 + HBr + 2HCl + H_2O$. Man verdunstet den Alkohol und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand mit Benzol gewaschen, dann in wenig verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung, unter Abkühlen, mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Krystallisirt schwer. Schmelzp.: 162—163°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und heifsem Wasser, unlöslich in Ligroïn und kaltem Wasser. Löslich in Alkalien. — $Ag.C_8H_9N_2O_2$. Gelber, pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von $C_8H_{10}N_2O_2$ mit $AgNO_3$.

Acetophenondimethylhydrazin $C_{10}H_{14}N_2 = (CH_3)_2N_2.C(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Acetophenon und Dimethylhydrazin bei 100° (REISENEGGER, *B.* 16, 663). — Flüssig. Siedep.: 165° bei 190 mm. Wird von Säuren in Acetophenon und Dimethylhydrazin gespalten.

Oxyacetophenone $C_8H_8O_2$. a. Benzoylcarbinol (Acetophenonalkohol) $C_6H_5.CO.CH_2.OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Phenylglykol $C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH)$

mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) (ZINCKE, *A.* 216, 307). Aus ω-Chloracetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Cl$ und alkoholischem Kaliumacetat entsteht das Acetat $C_8H_7O_2.C_2H_3O$, das man durch Alkalien verseift, oder man erhitzt $C_6H_5.CO.CH_2Cl$ mit Soda oder mit Bleioxydhydrat (GRAEBE, *B.* 4, 35). — *Darstellung.* Man kocht ω-Bromacetophenon mit alkoholischem Kaliumacetat und verseift das gebildete Acetat, in kleinen Antheilen, durch Erhitzen mit Sodalösung (HUNNIUS, *B.* 10, 2010). Das freie Benzoylcarbinol wird aus Ligroïn umkrystallisirt (PLÖCHL, BLÜMLEIN, *B.* 16, 1292). — Krystallisirt aus heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol in grofsen Blättchen, die Krystallwasser erhalten und bei 73—74° schmelzen. Aus Aether werden wasserfreie, sechsseitige Tafeln erhalten, die bei 85,5—86° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, weniger leicht in Ligroïn oder heifsem Wasser. Nicht unzersetzt flüchtig; beim Erhitzen wird Bittermandelöl gebildet. Auch beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge oder Barytwasser wird Bittermandelöl gebildet. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung; dabei wird Bittermandelöl gebildet. Scheidet, mit Kupfersulfat und Natronlauge zusammengebracht, schon in der Kälte Cu_2O aus und erzeugt Mandelsäure $C_8H_8O_3$, neben etwas Benzoësäure und Benzoylameisensäure $C_8H_6O_3$ (ZINCKE, BREUER, *B.* 13, 636). Verbindet sich mit Blausäure zum Nitril der Atroglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$ und mit Hydroxylamin zu Isonitrosobenzylcarbinol.

Phenyläther $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_5$. *Darstellung.* Durch Kochen einer alkalischen Phenollösung mit ω-Bromacetophenon (MÖHLAU, *B.* 15, 2498). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°. Destillirt unter geringer Zersetzung; mit Wasserdämpfen flüchtig. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Benzoësäure.

p-Nitrophenyläther $C_{14}H_{11}NO_4 = C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Aus p-Nitrophenolnatrium und ω-Bromacetophenon (MÖHLAU). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Nicht destillirbar. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, p-Nitrophenol und Benzoësäure.

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_8H_7O.C_2H_3O_2$. Rhombische Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1883, 871) (aus Ligroïn). Schmelzp.: 49—49,5° (ZINCKE, *A.* 216, 308), 40° (HUNNIUS), 44° (GRAEBE). Siedep.: 270° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Ligroïn.

Benzoat $C_{15}H_{12}O_3 = C_8H_7O_2.C_7H_5O$. Kleine Tafeln (aus heifsem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 117—117,5° (ZINCKE). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol.

b. p-Acetylphenol $CH_3.CO.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Versetzen von salzsaurem p-Amidoacetophenon mit $NaNO_2$ und Kochen der Lösung, nach einiger Zeit (KLINGEL, *B.* 18, 2691). Man schüttelt das Produkt mit Aether aus. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 107°. Reichlich löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt.

Methyläther (Methylanisilketon) $C_9H_{10}O_2 = CH_3.CO.C_6H_4.OCH_3$. *Darstellung.* In einen mit trockenem Stickstoff gefüllten Kolben bringt man absoluten Aether, dann (1 Atom) Natrium und hierauf allmählich (1 Mol.) Anisaldehyd und dann CH_3J. Das Gemisch wird 8 Stunden lang, unter Druck, auf dem Wasserbade erwärmt und dann die filtrirte Flüssigkeit bei 100° abdestillirt. Den Rückstand schüttelt man mit Natriumdisulfitlösung, wäscht dann mit Wasser und fraktionnirt (OLIVERI, *G.* 13, 275). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 220—222°. Liefert mit nascirender Blausäure eine Verbindung, welche von Salzsäure oder alkoholischem Kali unter Abspaltung von Anissäure, zerlegt wird.

Dasselbe Acetylphenol (?) entsteht bei einstündigem Kochen von 20 g Phenol mit 30 g Eisessig und 30 g $ZnCl_2$ (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 277). — Lange, prismatische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 108°. Unlöslich in heifsem Alkohol, löslich in heifser Salzsäure, reichlich löslich in Alkohol.

Dioxyacetophenone $C_8H_8O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CO.CH_3$. a. Resacetophenon. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Resorcin mit 1,5 Thln. Eisessig und 1½ Thln. $ZnCl_2$ auf 150°; entsteht auch beim Erhitzen von Resorcin direkt mit $ZnCl_2$ (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 147). Das Produkt wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in Natron gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Entsteht beim Schmelzen von β-Methylumbelliferon mit Kali (PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2123). $OH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}O\text{———}CO\\C(CH_3):CH\end{matrix}\right. + 2H_2O = C_8H_8O_3 + CH_3.CO_2H$. — Rhombische Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 142°. Destillirt nicht unzersetzt. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalien. Die wässerige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid weinroth gefärbt. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Essigsäure und $ZnCl_2$ auf 170°, in Resaceteïn um.

Acetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_7(C_2H_3O)O_3$. Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 72°; Siedep.: 303° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 147; MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 276).

Nitroresacetophenon $C_8H_7NO_5 = (OH)_2.C_6H_2(NO_2).CO.CH_3$. *Darstellung.* Durch Uebergiefsen von 1 Thl. Resacetophenon mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (NENCKI, SIEBER). — Lange, gelbliche Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 142°.

Amidoresacetophenon $C_8H_9NO_3 = (OH)_2.C_6H_2(NH_2).CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroresacetophenon mit Zinn und Salzsäure (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 537). — $C_8H_9NO_3.HCl$. Glänzende Prismen. Oxydirt sich leicht an der Luft.

Resaceteïn $C_{16}H_{12}O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Resacetophenon mit Essigsäure und $ZnCl_2$ (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 54). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Resorcin mit 2 Thln. Eisessig und 3 Thln. $ZnCl_2$ 1½—2½ Stunden lang am Kühler, bringt die Schmelze in viel Wasser, löst das gefällte Harz in warmem Alkohol und filtrirt die Lösung in viel Wasser, das mit HCl angesäuert ist. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit NH_3, bis es nur noch schwach sauer reagirt, und kocht den gefällten Niederschlag so oft mit Alkohol aus, bis der ungelöste Antheil sich in NH_3 mit rein rosarother Farbe löst, und die stark verdünnte, alkalische Lösung nicht mehr fluorescirt. Hierdurch wird dem Resaceteïn das Acetfluoresceïn entzogen; das Resaceteïn wird endlich in wässerigem Ammoniak warm gelöst. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung von Resaceteïn, an der Luft, scheiden sich ammoniakhaltige, rothe Nadeln ab. — Das freie Resaceteïn ist ein rothes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Salzsäure und Essigsäure; löslich in Alkalien mit rother Farbe. Die Lösung in Natron oder Soda zersetzt sich bald. Brom liefert ein rothes Substitutionsprodukt; mit Zinkstaub und NH_3 entsteht ein gelbes, amorphes Reduktionsprodukt. — $C_{16}H_{12}O_4.HCl + 2H_2O$. Glänzende rothe Prismen. — $(C_{16}H_{12}O_4)_2.H_2SO_4$ (bei 110°). Gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser. Aehnelt dem Phenaceteïn $C_{16}H_{12}O_2$ (s. Bd. II, S. 426).

Triacetat $C_{22}H_{18}O_7 = C_{16}H_9O_4(C_2H_3O)_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Resaceteïn mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 58). — Rothe, goldglänzende Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 229°.

Acetfluoresceïn $C_{24}H_{18}O_5$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von Resorcin mit Essigsäure und $ZnCl_2$ (NENCKI, SIEBER). — *Darstellung.* Siehe Resaceteïn. Die alkoholischen Lösungen des Acetfluoresceïns werden mit etwas HCl versetzt und an der Luft verdunstet. Das ausgeschiedene Salz wird aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und durch NH_3 und Essigsäure zerlegt. — Braunrothe, mikroskopische Nadeln. Löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe; die stark verdünnten alkalischen Lösungen fluoresciren grün. — $C_{24}H_{18}O_5.H_2SO_4$. Mikroskopische Prismen, sehr schwer löslich in Wasser.

b. Chinacetophenon. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Hydrochinon mit 1,5 Thln. Eisessig und 1½ Thln. $ZnCl_2$ auf 140—145° (NENCKI, SCHMIDT, *J. pr.* [2] 23, 546). Die Schmelze wird in Wasser eingetragen und der gebildete Niederschlag aus Wasser umkrystallisirt. — Schwach gelbgrüne, salmiakähnliche Krystalle. Schmelzp.: 202°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in Alkalien. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine bald verschwindende tiefblaue Färbung. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Liefert ein krystallisirtes Acetylderivat.

Trioxyacetophenon (Gallacetophenon) $C_8H_8O_4 = (OH)_3.C_6H_2.CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit (1,5 Thln.) Essigsäure und (1,5 Thln.) $ZnCl_2$ auf 145—150° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 147, 538). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in heifsem Wasser.

$C_8H_8O_4.KHO$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Gallacetophenonlösung mit alkoholischem Kali. — Nadeln.

2. Ketone $C_9H_{10}O$.

1. **Aethylphenylketon** $C_6H_5.CO.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und Zinkäthyl (in ätherischer Lösung) (FREUND, *A.* 118, 20; KALLE, *A.* 119, 166). Beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Aethyljodid und Benzoylchlorid (BECHI, *B.* 12, 463). Bei der Destillation eines Gemenges von Calciumbenzoat und Calciumpropionat (BARRY, *B.* 6, 1007). Bei der Oxydation von Aethylphenylcarbinol mit Chromsäuregemisch (WAGNER, *Ж.* 16, 325). — *Darstellung.* Man tröpfelt allmählich ein Gemisch aus 5 Thln. Propionylchlorid und 6 Thln. Benzol auf (in CS_2 vertheiltes) 5 Thle. $AlCl_3$ (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2896). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch zu grofsen Tafeln und schmilzt dann bei + 18,5°; Siedep.: 215,5°; spec. Gew. = 1,009 bei 0° (WAGNER). Schmelzp.: 21°; Siedep.: 218° (MORLEY, GREEN, *B.* 17, 3018). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Benzoësäure oxydirt

(POPOW, *A.* 161, 296). Liefert, bei der Reduktion durch Natriumamalgam, Aethylphenylcarbinol, Allylbenzol, Stilben, CO, CO_2 und CH_4 (ERRERA, *G.* 16, 321).

Hydroxylaminderivat $C_9H_{11}NO = C_2H_5.C(N.OH).C_6H_5$. *Bildung.* Man erwärmt 24 Stunden lang Aethylphenylketon mit $NH_3O.HCl$, Alkohol und einigen Tropfen HCl (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2896). — Flüssig.

Bromäthylphenylketon $C_9H_9BrO = C_2H_4Br.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Man übergiefst allmählich und unter Durchleiten von CO_2 ein Gemisch aus 10 g Aethylphenylketon und 50 g CS_2 mit 12 g Brom, gelöst in 30 g CS_2 (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2897). — Dunkles Oel von heftigem Geruche. Liefert mit Anilin Anilidoäthylphenylketon.

Nitroäthylphenylketon $C_9H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Auflösen von Aethylphenylketon in rauchender Salpetersäure entstehen zwei Mononitroderivate. In niedriger Temperatur bildet sich wesentlich das krystallisirte, bei höherer Temperatur das syrupartige Derivat (BARRY, *B.* 6, 1007).

Das krystallisirte Nitroäthylphenylketon bildet prismatische Kryställchen. Schmelzp.: 100°.

Amidoäthylphenylketon $C_9H_{11}NO = C_6H_4(NH_2).CO.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von krystallisirtem Nitroäthylphenylketon in absolutem Alkohol mit Zinn und Salzsäure (BARRY). — Syrup. — $(C_9H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Anilidoäthylphenylketon $C_{15}H_{15}NO = NH(C_6H_5).C_2H_4.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Bromäthylphenylketon und Anilin (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2897). — Gelbe, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 38°. Giebt mit Acetylchlorid ein bei 103° schmelzendes Acetylderivat.

Rhodanäthylphenylketon $C_{10}H_9NSO = CNS.C_2H_4.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Bromäthylphenylketon mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2897). — Flüssig.

Propylenäthylphenylketat $C_{12}H_{16}O_2 = \frac{C_6H_5}{C_2H_5}\!\!>\!C\!<\!\frac{O.CH_2}{O.\dot{C}H.CH_3}$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von 80 g Benzoësäurechlorisopropylester in ein kochendes Gemisch aus 60 g Zinkäthyl und 100 g Toluol (MORLEY, GREEN, *B.* 17, 3016). $C_6H_5.CO.O.CH(CH_3).CH_2Cl + Zn(C_2H_5)_2 = \frac{C_6H_5}{C_2H_5}\!\!>\!C\!<\!\frac{OZn.C_2H_5}{O.CH(CH_3).CH_2Cl} = ClZn.C_2H_5 + C_{12}H_{16}O_2$. Man giefst das Produkt in Wasser, säuert mit verdünnter H_2SO_4 an, erwärmt die abgehobene Toluollösung mit Kalilauge und destillirt sie, nach dem Entwässern, über KHO. — Flüssig. Siedep.: 235° (kor.); spec. Gew. = 0,988 bei 22°. Unlöslich in Wasser. Wird durch Natrium, Acetylchlorid oder Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Essigsäure und Benzoësäure. HJ bewirkt bei 200° Spaltung in Isopropyljodid und Aethylphenylketon. Zerfällt, beim Schütteln mit Vitriolöl, in Aethylphenylketon und Propylenglykol.

2. **Methylbenzylketon** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$. *Bildung.* Durch trockene Destillation eines Gemenges von α-toluylsaurem Calcium und essigsaurem Calcium (RADZISZEWSKI, *B.* 3, 198). Aus α-Toluylsäurechlorid und Zinkmethyl (POPOW, *B.* 5, 500). — Flüssig. Siedep.: 215°; spec. Gew. = 1,010 bei 3°. Verbindet sich leicht mit $NaHSO_3$. Giebt bei der Oxydation Benzoësäure und Essigsäure (P.). Liefert, bei der Reduktion durch Natriumamalgam, Methylbenzylcarbinol, α-Phenylpropylen $C_6H_5.C_3H_5$, Stilben $C_{14}H_{12}$, CO, CO_2, CH_4 (ERRERA, *G.* 16, 316). Zerfällt, beim Erhitzen mit Vitriolöl, in Essigsäure und Benzylsulfonsäure $C_6H_5.CH_2.SO_3H$.

Sulfonsäure $C_9H_{10}SO_4 = CH_3.CO.CH_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Aus Methylbenzylketon und $H_2S_2O_7$, in der Kälte (KREKELER, *B.* 19, 2625). — $Pb.\bar{A}_2$.

3. **Methylacetophenon** (Methyltolylketon, Acetyltoluol) $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$. *Bildung.* Das Bromid $C_9H_{10}O.Br_2$ entsteht beim Erwärmen der Dibrommethylatrolaktinsäure mit Wasser (BÖTTINGER, *B.* 14, 1598). $CHBr_2.C(C_7H_7)(OH).CO_2H = CO_2 + C_9H_{10}O.Br_2$. — Das Bromid bildet breite Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 55°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht stechend.

4. **m-Methyltolylketon** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben kleinen Mengen der isomeren o- und p-Verbindung, beim Eintröpfeln von 20 Thln. Acetylchlorid in ein Gemenge aus 100 Thln. Toluol und 2,5 Thln. $AlCl_3$, unter zeitweiligem Zusatz von $AlCl_3$ (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* 42, 95). Bei der Destillation eines Gemenges der Kalksalze der Essigsäure und m-Toluylsäure (BUCHKA, IRISH, *B.* 20, 1766). — Flüssig. Siedep.: 224 bis 225°; spec. Gew. = 0,9891 bei 20° (E., G.). Siedep.: 218—220° (B., I.). Liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Isophtalsäure.

Methyljodtolylketon (m-Acetyl-o-Jodtoluol) $C_9H_9JO = CH_3.CO.C_6H_3J.CH_3$. *Bildung.* Aus o-Amido-m-Methyltolylketon durch Austausch von NH_2 gegen J (KLINGEL,

B. 18, 2700). — Scheidet sich aus den Lösungen ölig aus und erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Schmelzp.: 39°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn und Benzol. Wird von CrO_3 zu Jodisophtalsäure oxydirt.

o-Amido-m-Methyltolylketon $C_9H_{11}NO = CH_3.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$ ($CO : CH_3 : NH_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Bei 8—9stündigem Kochen von 1 Thl. o-Toluidin mit 3—4 Thln. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. $ZnCl_2$ (KLINGEL, *B.* 18, 2696). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 102°; Siedep.: 280—284°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und Ligroïn. — $C_9H_{11}NO.HCl$. Flache Prismen. — $(C_9H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Nadeln. Wenig löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Aether, reichlich löslich in Alkohol.

Dimethylamidomethyltolylketon $C_{11}H_{15}NO = CH_3.CO.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Amidomethyltolylketon und CH_3J (KLINGEL, *B.* 18, 2699). — Flache Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Acetamidomethyltolylketon $C_{11}H_{13}NO_2 = CH_3.CO.C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_3O$. Stengelchen (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 143—144° (KLINGEL, *B.* 18, 2698). Reichlich löslich in warmem Wasser und in Weingeist, schwerer in Aether.

m-Acetyl-o-Kresol $C_9H_{10}O_2 = CH_3.CO.C_6H_3(CH_3).OH$ ($CH_3 : OH : CO = 1:2:5$). *Bildung.* Aus o-Amido-m-Methyltolylketon und salpetriger Säure (KLINGEL, *B.* 18, 2699). — Flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Weingeist, Aether und in heifsem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid gelbbraun gefärbt.

Dioxymethyltolylketon (Orcacetophenon) $C_9H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO.CH_3$. *Bildung.* Bei allmählichem Zusatz von 18 g $POCl_3$ zu einem Gemisch aus 9 Thln. wasserfreiem Orcin und 13,5 Thln. Eisessig (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 59). Man hält das Produkt ¼ Stunde lang auf 100—110° und giefst es dann in Wasser. Das gefällte Oel wird in verdünnter, kochender Natronlauge gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag aus Benzol umkrystallisirt. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 146°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, weniger in Wasser, CS_2 und Benzol. Leicht löslich in NH_3 und Natronlauge. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tiefschwarz gefärbt.

Orcaceteïn $C_{18}H_{16}O_4$. *Bildung.* Beim Kochen eines Gemenges von 10 g wasserfreiem Orcin, 15 g Eisessig und 20 g $ZnCl_2$ (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 56). Man giefst das Produkt in Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser und löst ihn dann in verdünntem Alkohol. Bei mehrtägigem Stehen scheiden sich aus der Lösung Krystalle $C_{27}H_{24}O_5$ (?) und ein Harz aus. Man filtrirt, verdunstet das Filtrat zur Trockne, nimmt den Rückstand in möglichst wenig Essigäther auf und fällt mit dem 2—3fachen Volumen Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand so lange mit verdünntem NH_3 gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr roth, sondern gelb gefärbt ist. Dann löst man den Rückstand in verdünnter Kalilauge und fällt die Lösung mit HCl. — Gelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in $CHCl_3$, CS_2 und verdünntem Ammoniak. Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz.

5. **p-Methyltolylketon** $CH_3.CO.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 6 Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 10 Thln. Essigsäureanhydrid und 40 Thln. Toluol (MICHAELIS, *B.* 15, 185). Aus Toluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ entsteht, nach CLAUS (*B.* 19, 234), nur p-Methyltolylketon, während ESSNER und GOSSIN (*Bl.* 42, 95) hierbei wesentlich o-Methyltolylketon erhalten haben. Beim Uebergiefsen von Cymol mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (WIDMAN, BLADIN, *B.* 19, 586). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte. Siedep.: 217° (M.); 220° (CL.); 222,5—224° (W., B.). Wird durch $KMnO_4$ zu Terephtalsäure oxydirt. Mit rothem Blutlaugensalz und Alkali entstehen, in der Kälte, p-Tolylglyoxylsäure $CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H$ und p-Toluylsäure. Liefert, beim Schütteln mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), das Diketonderivat $CH_3.C_6H_4.CO.C:C(NO).CO.C_6H_4.CH_3$.

Dibromderivat $C_9H_8Br_2O$. *Bildung.* Durch Uebergiefsen von p-Methyltolylketon mit überschüssigem Brom (MICHAELIS, *B.* 15, 186). — Grofse, dünne, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Verliert, beim Erhitzen mit Kaliumacetat, beide Bromatome.

Methyltolylacetoxim $C_9H_{11}NO = CH_3.C(N.OH).C_7H_7$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen von p-Methyltolylketon mit $NH_3O.HCl$, Soda und Alkohol (WIDMAN, BLADIN, *B.* 19, 587). — Glänzende Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 88°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroïn, äufserst leicht in Alkohol.

3. Ketone $C_{10}H_{12}O$.

1. **Propylphenylketon** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzoylcrotonsäure mit Barytwasser (PECHMANN, *B.* 15, 891). $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.CO_2H + 2H_2O$

$= C_{10}H_{12}O + C_2H_4O_4$ (Glyoxylsäure). Beim Kochen von Aethylbenzoylessigester mit verdünntem, alkoholischem Kali (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2130). $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_6O + C_6H_5.CO.CH_2.C_2H_5$. — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von buttersaurem und benzoësaurem Calcium (SCHMIDT, FIEBERG, *B.* 6, 498). — Man trägt in ein Gemenge von 10 Thln. Benzol und 1 Thl. Butyrylchlorid allmählich 1½—2 Thle. Chloraluminium ein. Lässt die Entwickelung von HCl nach, so trägt man das Produkt vorsichtig in Wasser ein und fraktionnirt die sich abscheidende Benzolschicht (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 467). — Flüssig. Siedep.: 220—222° (SCH., F.), 218—221° (POPOW, *B.* 6, 560). Spec. Gew. = 0,990 bei 15° (SCH., F.) = 0,992 bei 15° (P.). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und Propionsäure oxydirt.

Verbindung $C_{10}H_{12}O.2CrO_2Cl_2$. *Darstellung.* Man giebt zu der Lösung von 100 g Propylphenylketon in 400 g $CHCl_3$ allmählich eine Lösung von 210 g CrO_2Cl_2 in 800 g $CHCl_3$. Nach 12 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt und mit $CHCl_3$ gewaschen (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 470). — Kastanienbraunes Pulver. Zerfällt mit Wasser lebhaft in Benzoylpropionaldehyd $C_6H_5.CO.CH_2.C_2H_2.CHO$ (S. 58), Salzsäure und Cr_2O_3.

ω-Brompropylphenylketon $C_{10}H_{11}BrO = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von Benzoyltrimethylencarbonsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,83) (PERKIN, *Soc.* 47, 842). $C_6H_5.CO.C(C_2H_4).CO_2H + HBr = C_{10}H_{11}BrO + CO_2$. Entsteht leichter beim Stehen von Benzoyltrimethylen mit rauchender Bromwasserstoffsäure (PERKIN). — Scheidet sich aus seinen Lösungen als ein Oel aus, das beim Stehen krystallinisch erstarrt. Schmelzp.: 37—39°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Ligroïn, Aceton.

Oxypropylphenylketon (Benzoylpropylalkohol) $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Scheint nicht im freien Zustande zu existiren. Das **Anhydrid** $C_{10}H_{10}O$ entsteht bei 4—5stündigem Erhitzen auf 100—110° von 1 Thl. frisch gefällter Aethylenbenzoylessigsäure mit 40 Thln. H_2O (FREER, PERKIN, *Soc.* 51, 837). $C_6H_5.CO.C(C_2H_4).CO_2H = C_{10}H_{10}O + CO_2$. — Das Anhydrid $C_{10}H_{10}O$ ist flüssig; unlöslich in Wasser.

2. **Isopropylphenylketon** $C_6H_5.CO.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemenges von isobuttersaurem und benzoësaurem Calcium (POPOW, *B.* 6, 1255). — Flüssig. Siedep.: 209—217°. Giebt bei der Oxydation CO_2, Essigsäure und Benzoësäure.

Isopropylphenylacetoxim $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_3H_7$. Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 58° (RATTNER, *B.* 20, 506).

3. **Aethylbenzylketon** $C_6H_5.CH_2.CO.C_2H_5$. *Bildung.* Aus α-Toluylsäurechlorid und Zinkäthyl (POPOW, *B.* 5, 501). — Flüssig. Siedep.: 223—226°; spec. Gew. = 0,998 bei 17,5°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und Propionsäure oxydirt.

4. **Methylphenyläthylketon** (Benzylaceton) $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Benzylacetessigäther mit einer Lösung von Kali in absolutem Alkohol (EHRLICH, *A.* 187, 15). $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5 + K_2CO_3 + C_2H_5(OH)$. Bei der Destillation der Kalksalze von Hydrozimmtsäure und Essigsäure (JACKSON, *B.* 14, 890). — Flüssig. Siedep.: 235—236°; spec. Gew. = 0,989 bei 23,5°/17,5°. Verbindet sich leicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Benzoësäure oxydirt. — $C_{10}H_{12}O.NaHSO_3 + H_2O$. Blättchen, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Methylphenyldibromäthylketon $C_{10}H_{10}Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.CH_3$ s. das Keton $C_{10}H_{10}O$ (S. 86).

Isonitrosobenzylaceton $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.CO.C(N.OH).CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von benzylacetessigsaurem Baryum mit salpetriger Säure (CERESOLE, *B.* 15, 1876). $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H + HNO_2 = C_{10}H_{11}NO_2 + CO_2 + H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 80—81°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Ligroïn; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe (V. MEYER, CERESOLE, *B.* 15, 3072). Löst sich in rauchender Salpetersäure; auf Zusatz von Natronlauge wird die Lösung blutroth gefärbt. Isomer mit dem Benzyläther des Nitrosoacetons s. Bd. II, S. 663. — Silbersalz: CERESOLE, *B.* 16, 836.

Benzyläther $C_{17}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{10}NO_2.C_7H_7$. *Bildung.* Beim Kochen von (1 Mol.) Isonitrosobenzylaceton mit (1 Mol.) Natriumäthylat und (etwas weniger als 1 Mol.) Benzylchlorid, in alkoholischer Lösung (CERESOLE, *B.* 16, 834). — Hellgelbes, dickes Oel von angenehmem Geruche. Erstarrt nicht bei — 15°. Zersetzt sich völlig beim Destilliren. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Methylbenzylacetoximsäure $C_{10}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).C_7H_7$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Isonitrosobenzylaceton in heifsem Alkohol mit

einer alkoholischen Lösung von überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin (SCHRAMM, *B.* 16, 181). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 180—181°.

Diacetat $C_{14}H_{16}N_2O_2 = CH_3.(C:N.O.C_2H_3O)_2.C_7H_7$. *Bildung.* Aus Methylbenzylacetoximsäure und Essigsäureanhydrid (SCHRAMM, *B.* 16, 2188). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 80°.

Oxymethylnitrophenylketon (Nitrophenylmilchsäureketon) $C_{10}H_{11}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$. a. o-Verbindung. *Darstellung.* Man vermischt 1 Thl. o-Nitrobenzaldehyd mit 7 Thln. reinem, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünntem Aceton und lässt einprocentige Natronlauge zutröpfeln, bis die Reaktion schwach alkalisch bleibt. Dann wird das Aceton bei möglichst niederer Temperatur abdestillirt, das im Rückstande verbleibende, krystallinisch erstarrende Oel in Aether gelöst und aus dieser Lösung, durch wenig Ligroïn, Beimengungen ausgefällt. Man verdunstet nun die ätherische Lösung (BAEYER, DREWSEN, *B.* 15, 2857). — Grofse, monokline (?) Prismen. Schmelzp.: 68—69°. Verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Geht, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, in Methylnitrocinnamylketon $C_{10}H_9NO_3$ über. Wird von kalter, verdünnter Natronlauge in Essigsäure und Indigoblau zerlegt.

b. p-Verbindung. *Darstellung.* Man lässt auf ein stark gekühltes Gemisch von 1 Thl. p-Nitrobenzaldehyd und 6—8 Thln. Aceton so lange einprocentige Natronlauge tropfen (1,2 ccm auf 1 g Aldehyd), bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Dann lässt man das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen, neutralisirt mit HCl und destillirt das Aceton ab. Das zurückgebliebene Oel erstarrt bald an der Luft; es wird abgepresst und aus Aether umkrystallisirt (BAEYER, BECKER, *B.* 16, 1968). — Grofse Krystalle. Schmelp.: 58°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Liefert, beim Behandeln mit $K_2Cr_2O_7$ + Eisessig, p-Nitrobenzoësäure. Wandelt sich beim Kochen mit Wasser, Säure oder Essigsäureanhydrid, in p-Nitrobenzylidenaceton um. Beim Behandeln mit Alkalien resultirt ein polymeres Nitrobenzylidenaceton.

5. **Methyläthylphenylketon** $CH_3.CO.C_6H_4.C_2H_5$. **Methyläthylchlorphenylketon** $C_{10}H_{11}ClO = CH_3.CO.C_6H_3Cl.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von rohem Diäthylchlorbenzol (dargestellt aus $C_6H_5.Cl$, C_2H_4 und $AlCl_3$) (ISTRATI, *éthylbenzines chlorées.* Paris [1885] 76). — Flüssig. Siedep.: 265—270°. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Aethylchlorbenzoësäure (?).

6. op-**Dimethylacetylbenzol** $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ (CO:CH₃:CH₃ = 1:2:4). *Bildung.* Aus m-Xylol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 19, 230). — *Darstellung.* Wie bei Methyl-p-Xylylketon. — Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 227—228°. Wird von $KMnO_4$ zu op-Dimethylbenzoylameisensäure oxydirt. Liefert mit HCl u. s. w. keine Kondensationsprodukte.

7. mp-**Dimethylacetylbenzol** $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ ($CO:CH_3:CH_3 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus o-Xylol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 19, 232). — Flüssig. Siedep.: 243°. Wird von $KMnO_4$ zu p-Xylylsäure ($CO_2H:CH_3:CH_3 = 1:3:4$) oxydirt. Liefert mit HCl einen bei 113—114° schmelzenden Körper $C_{20}H_{22}O$.

8. **Methyl-p-Xylylketon** $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ ($CO:CH_3:CH_3 = 1:2:5$). *Bildung.* Man überschichtet 100 g $AlCl_3$ mit CS_2 und giefst allmählich ein Gemisch aus 100 g p-Xylol und 75 g Acetylchlorid hinzu. Nach 1½ Stunden giefst man das Gemisch in Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser und schwacher Sodalösung und behandelt ihn dann mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser destillirt und das Nichtflüchtige fraktionnirt (CLAUS, WOLLNER, *B.* 18, 1856). — Bleibt bei — 14° flüssig. Siedep.: 224—225°; spec. Gew. = 0,9962 bei 19°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Isoxylylsäure $C_9H_{10}O_2$ und Methylphtalsäure $C_9H_8O_4$ (?). Mit verdünntem $KMnO_4$ entsteht zunächst p-Xylylglyoxylsäure $C_{10}H_{10}O_3$ und dann Isoxylylsäure und Methylphtalsäure.

4. Ketone $C_{11}H_{14}O$.

1. **Butylphenylketon** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Propylbenzoylessigsäureäthylester $C_6H_5.CO.CH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$ mit verdünnter alkoholischer Kalilauge (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 161). — Flüssig. Siedep.: 236—238° bei 720 mm.

ω-**Brombutylphenylketon** $C_{11}H_{13}BrO = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Phenyldehydrohexoncarbonsäure mit koncentrirter Bromwasser-

stoffsäure (PERKIN, *Soc.* 51, 732). $C_{12}H_{12}O_3 + HBr = C_{11}H_{13}BrO + CO_2$. Phenyldehydrohexon $C_{11}H_{12}O$ (S. 88) löst sich, unter Wärmeentwickelung, in höchst konc. HBr unter Bildung von $C_{11}H_{13}BrO$ (PERKIN). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von alkoholischem Kali in HBr und Phenyldehydrohexon zerlegt.

ωα-**Dibrombutylphenylketon** $C_{11}H_{12}Br_2O = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Allylacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.C_3H_5$ in Eisessig mit Brom (PERKIN, *Soc.* 45, 188). — Dickflüssig.

Tribromderivat $C_{11}H_{11}Br_3O$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung des Dibromderivates $C_{11}H_{12}Br_2O$ in Eisessig mit Brom (PERKIN). — Vierseitige Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$.

Oxybutylphenylketon (Benzoylbutylalkohol) $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Bei 6—8stündigem Kochen von frisch gefällter Phenyldehydrohexoncarbonsäure mit Wasser (PERKIN, *Soc.* 51, 733). $\begin{matrix} C_6H_5.C.O - CH_2 \\ CO_2H.\ddot{C}.CH_2.CH_2 \end{matrix} + H_2O = C_{11}H_{14}O_2 + CO_2$. Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Krystallinisch. Verliert, beim Stehen über H_2SO_4 im Vakuum, Wasser und geht in Phenyldehydrohexon $C_{11}H_{12}O$ über.

2. **Isobutylphenylketon** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und isovaleriansaurem Calcium (POPOW, *A.* 162, 153). Bei mehrstündigem Kochen von Isopropylbenzoylessigsäureäthylester mit verdünntem alkoholischem Kali (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 165). — Flüssig. Siedep.: 225—226°; spec. Gew. = 0,993 bei 17,5° (P.); Siedep.: 227—228° bei 720 mm (P., C.). Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure, Isobuttersäure und Essigsäure oxydirt.

3. **Aethyl-p-Xylylketon** $C_2H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus p-Xylol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, FICKERT, *B.* 19, 3183). — Flüssig. Siedep.: 237—238°. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, om-Dimethylbenzoylessigsäure $C_{11}H_{12}O_3$ und Xylylcarbonsäure.

4. **Isopropylbenzylketon** $C_6H_5.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$. Giebt bei der Oxydation Benzoësäure und Isobuttersäure (POPOW, FUCHS).

5. **p-Acetopropylbenzol** $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO.CH_3$. *Bildung.* Aus 60 g Propylbenzol, 75 g Acetylchlorid und 60 g $AlCl_3$ (WIDMAN, *B.* 21, 2224). — Flüssig. Siedep.: 259° (i. D.) bei 765 mm; spec. Gew. = 0,9785 bei 15°. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Terephtalsäure und von verdünnter HNO_3 zu p-Propylbenzoësäure und Terephtalsäure oxydirt.

Hydroxylaminderivat $C_{11}H_{15}NO = C_3H_7.C_6H_4.C(N.OH).CH_3$. Grofse, rhomboïdale Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 43—44° (WIDMAN).

Nitroacetopropylbenzol $C_{11}H_{13}NO_3 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CO.CH_3$ ($C_3H_7 : NO_2 : CO = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Acetopropylbenzol in ein eiskaltes Gemisch aus 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) und 5 Thln. Vitriolöl (WIDMAN, *B.* 21, 2226). — Gelbliches Oel. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu m-Nitro-p-Propylbenzoësäure oxydirt.

Hydroxylaminderivat $C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).C(N.OH).CH_3$. Spitze Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86° (WIDMAN). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Benzol.

Oxim des Amidoacetopropylbenzols $C_{11}H_{16}N_2O = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).C(N.OH).CH_3$ ($C_3H_7 : NH_2 : CH_3 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Eintragen von Eisenvitriollösung in eine, mit Natron versetzte, Lösung des Hydroxylaminderivates $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).C(N.OH).CH_3$ (WIDMAN). — Gelbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

6. **p-Acetocumol** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CO.CH_3$. *Bildung.* Aus Cumol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (WIDMAN, *B.* 21, 2225). — Flüssig. Siedep.: 252—254° (i. D.) bei 756 mm; spec. Gew. = 0,9755 bei 15°.

Hydroxylaminderivat $C_{11}H_{15}NO = C_3H_7.C_6H_4.C(N.OH).CH_3$. Vierseitige, rhombische Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70—71° (WIDMAN).

Nitroacetocumol $C_{11}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CO.CH_3$ ($C_3H_7 : NO_2 : CO = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Acetocumol (WIDMAN, *B.* 21, 2227). — Lange, vierseitige Prismen (aus benzolhaltigem Ligroïn). Schmelzp.: 49°. Schwer löslich in Ligroïn, äufserst leicht in Benzol. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen m-Nitrocuminsäure und m-Nitrooxyisopropylbenzoësäure.

Hydroxylaminderivat $C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).C(N.OH).CH_3$. Glänzende

Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 116—117°. Fast unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in warmem Benzol.

Oxim des Amidoacetocumols $C_{11}H_{16}N_2O = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).C(N.OH).CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln des Hydroxylaminderivates des Nitroacetocumols mit Eisenvitriol und Natronlauge (WIDMAN, *B.* 21, 2229). — Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 95°.

5. Ketone $C_{12}H_{16}O$.

1. **Diäthylacetophenon** $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diäthylbenzoylessigsäure mit verdünntem, alkoholischem Kali (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2131; PERKIN, *Soc.* 45, 185). $C_6H_5.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H = CO_2 + C_6H_5.CO.CH(C_2H_5)_2$. — Erstarrt nicht bei 0°. Siedep.: 229—231° (bei 710 mm). Riecht nach Acetophenon.

2. **o-Methyl-p-Propylacetylbenzol** $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3, C_3H_7)$ $(CO : CH_3 : C_3H_7 = 1 : 2 : 5)$. *Bildung.* Aus Cymol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 19, 232). — Flüssig. Siedep.: 245—250°. Wird durch $KMnO_4$ in die Säure $(CH_3,C_3H_7).C_6H_3.CO.CO_2H$ übergeführt.

3. **Isoamylphenylketon** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Isobutylbenzoylessigsäureäthylester mit verdünntem, alkoholischem Kali (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 166). — Flüssig. Siedep.: 240—241° bei 720 mm.

4. **Methyl-a-Durylketon** $CH_3.CO.C_6H(CH_3)_4$ $(CO : CH_3 : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6)$. *Bildung.* Aus a-Tetramethylbenzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, FOECKING, *B.* 20, 3098). — Flüssig. Siedep.: 253—255°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Das **Hydroxylaminderivat** bildet kleine Blättchen, die bei 148° schmelzen. — Das **Phenylhydrazinderivat** bildet glänzende, verfilzte Nadeln, die von 215° an sich zersetzen, ohne zu schmelzen.

5. **Methyl-s-Durylketon** $CH_3.CO.C_6H(CH_3)_4$ $(CO : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 5 : 6)$. *Bildung.* Aus s-Tetramethylbenzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, FOECKING, *B.* 20, 3101). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 63°; Siedep.: 251°.

Das **Phenylhydrazinderivat** bildet kleine, seideglänzende Krystalle, die sich bei 225° zersetzen, ohne zu schmelzen.

6. Ketone $C_{13}H_{18}O$.

1. **Phenylhexylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_{13}$. *Bildung.* Aus Benzol, Oenanthylchlorid und $AlCl_3$ (AUGER, *Bl.* 47, 50; KRAFFT, *B.* 19, 2987). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 17°; Siedep.: 270° bei 740 mm (A.); 155° bei 15 mm (KR.).

Hydroxylaminderivat $C_{13}H_{18}N.OH$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 55° (AUGER).

Dimethylamidophenylhexylketon $C_{15}H_{23}NO = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO.C_6H_{13}$. *Bildung.* Entsteht, neben der Base $C_{19}H_{26}(N.CH_3)_2$, beim Einträpfeln von Oenanthylchlorid in ein Gemisch aus Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (AUGER, *Bl.* 47, 47). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48,5°; Siedep.: 190° bei 20 mm.

Hydroxylaminderivat $C_{15}H_{23}N.OH$. *Bildung.* Aus Dimethylamidophenylhexylketon, gelöst in Alkohol, und NH_3O (AUGER, *Bl.* 47, 47). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°.

Nitroderivat $C_{15}H_{22}N_2O_3 = N(CH_3)_2.C_6H_3(NO_2).CO.C_6H_{13}$. *Bildung.* Beim Auflösen von Dimethylamidophenylhexylketon in kalter, konc. HNO_3 (AUGER). — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°.

2. **Keton** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$. **Tetrabromderivat** $C_{13}H_{14}Br_4O = (CH_3)_2.CBr.CHBr.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$ s. S. 90.

7. Phenylpentadekylketon $C_{22}H_{36}O = C_6H_5.CO.C_{15}H_{31}$. *Bildung.* Durch allmähliches Eintragen von 1½ Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1 Thl. Palmitylchlorid und 2 Thln. Benzol (KRAFFT, *B.* 19, 2982). — Grofse, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°; Siedep.: 250,5—251° bei 15 mm. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether. Gröfsere Stücke der geschmolzenen und erstarrten Substanz leuchten intensiv beim Zerschneiden oder Zerbrechen (KRAFFT, *B.* 21, 2266). Liefert, bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch, Benzoësäure und Pentadekylsäure $C_{15}H_{30}O_2$.

Pentadekyl-p-Anisylketon $C_{23}H_{38}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.C_{15}H_{31}$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 30 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 42 g Anisol und 31 g Palmitylchlorid (KRAFFT, *B.* 21, 2269). — Schmelzp.: 70,5°. Siedep.: 279—280° bei 15 mm. Bei längerem Kochen mit verdünnter HNO_3 entsteht Anissäure.

Pentadekyl-p-Phenetylketon $C_{24}H_{40}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_{15}H_{31}$. *Bildung.* Aus Palmitylchlorid, Phenyläthyläther und $AlCl_3$ (KRAFFT). — Grofse, silberglänzende Blätter

(aus Alkohol). Schmelzp.: 69°; Siedep.: 288—289° bei 15 mm. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Bei der Oxydation durch verdünnte HNO_3 entsteht p-Aethoxylbenzoësäure.

Pentadekyldimethylresorcinketon $C_{24}H_{40}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO.C_{15}H_{31}$. *Bildung.* Aus 3 Thln. Resorcindimethyläther, 2 Thln. Palmitylchlorid und 2 Thln. $AlCl_3$ (KRAFFT, *B.* 21, 2270). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 63,5°; Siedep.: 289—290° bei 15 mm.

8. p-Tolylpentadekylketon $C_{23}H_{38}O = CH_3.C_6H_4.CO.C_{15}H_{31}$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. $AlCl_3$ in ein abgekühltes Gemisch von 2 Thln. Toluol und 1 Thl. Palmitylchlorid (KRAFFT, *B.* 21, 2266). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°; Siedep.: 262° (i. D.) bei 15 mm. Die geschmolzene und erstarrte Substanz entwickelt ein blaugrünes Licht beim Zerbrechen oder Zerreiben. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit verdünnter HNO_3, p-Toluylsäure.

9. m-Xylylpentadekylketon $C_{24}H_{40}O = (CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_{15}H_{31}$. *Bildung.* Aus m-Xylol, Palmitylchlorid und $AlCl_3$ (KRAFFT, *B.* 21, 2269). Erstarrt im Kältegemisch zu Blättchen. Schmelzp.: 37°; Siedep.: 268—269° bei 15 mm. Wird von verdünnter HNO_3 zu Xylylsäure oxydirt.

10. p-Tolylheptadekylketon $C_{25}H_{42}O = CH_3.C_6H_4.CO.C_{17}H_{35}$. *Bildung.* Aus Toluol, Stearylchlorid und $AlCl_3$ (KRAFFT, *B.* 21, 2268). — Krystalle. Schmelzp.: 67°; Siedep.: 278° (i. D.) bei 15 mm. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Benzol. Wird von verdünnter HNO_3 zu p-Toluylsäure oxydirt.

B. Ketone $C_nH_{2n-10}O$.

1. Keton C_9H_8O.

Phenylentrichloräthylenketon (Trichlorketohydrindonaphten) $C_9H_5Cl_3O = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CHCl\end{matrix}\right>CCl_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlordiketohydronaphtalin $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO-CO\\CHCl.\dot{C}Cl_2\end{matrix}\right.$ (s. β-Naphtochinon) oder die aus diesem (durch Alkalien) entstehende Säure $C_{10}H_7Cl_3O_3$ mit verdünnter Chromsäure (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2894). Man wäscht das Produkt mit Soda und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. — Dicke, zugespitzte Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 58—59°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht nach Benzophenon. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Löst sich in Natron unter Bildung von Dichlorvinylbenzoësäure $C_9H_6Cl_2O_2$. Hydroxylamin wirkt nicht ein. Liefert mit Methylamin dasselbe Derivat wie das Keton $C_9H_4Cl_2O$ (S. 89).

2. Ketone $C_{10}H_{10}O$.

1. **Methylcinnamylketon** (Acetcinnamon, Benzylidenaceton, Benzalaceton) $CH_3.CO.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Glühen eines Gemenges von essigsaurem und zimmtsaurem Calcium. Entsteht auch in geringer Menge beim Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Natrium und Methyljodid auf 120—130° oder beim Kochen von Zimmtaldehyd mit Holzgeist und $ZnCl_2$ (ENGLER, LEIST, *B.* 6, 254, 257; CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2461). Wird leichter erhalten durch Eingiefsen von 10 Thln. (10procentiger) Natronlauge in ein Gemisch von 10 Thln. Bittermandelöl, 900 Thln. H_2O und 20 Thln. Aceton. Man lässt 2—3 Tage lang kalt stehen, schüttelt dann mit Aether aus und destillirt, das in den Aether übergegangene Keton, im Vakuum (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 139; vgl. G. SCHMIDT, *B.* 14, 1461). — Stark glänzende, dicke Tafeln. Schmelzp.: 41—42°; Siedep.: 260—262° (i. D.); 151—153° bei 25 mm (CL., P.). Spec. Gew. = 1,008 (E., L.). Riecht cumarinartig. Bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, viel weniger in Ligroïn. Löslich in Vitriolöl mit orangerother Farbe. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in den sekundären Alkohol $CH_3.CH(C_8H_9).OH$ über. Verbindet sich leicht mit Kaliumdisulfit. Liefert, mit Bittermandelöl und Natron versetzt, das Keton $C_{17}H_{14}O$. Liefert, beim Erwärmen mit schwach essigsaurer Phenylhydrazinlösung, die Verbindung $C_{10}H_{10}.N_2H.C_6H_5$ (siehe Phenylhydrazin). Nimmt direkt Brom auf.

Bromid $C_{10}H_{10}Br_2O$. Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125° (CLAISEN, CLAPARÈDE). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Benzylidenacetoxim $C_{10}H_{11}NO = CH_3.C(N.OH).CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzylidenaceton und NH_3O (JACOBY, *B.* 19, 1518; ZELINSKY, *B.* 20, 923). — Glänzende

Nadeln. Schmelzp.: 115—116°; siedet fast unzersetzt bei 220° bei 100 mm (Z.). Zersetzt sich, bei der Destillation an der Luft, unter Abspaltung von NH_3. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}NO_2 = CH_3.C(N.OC_2H_3O).CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzylidenacetoxim und Acetylchlorid (ZELINSKY, *B.* 20, 923). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90—91°.

Bromid $C_{10}H_{11}Br_2NO = CH_3.C(N.OH).CHBr.CHBr.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzylidenacetoxim und Brom (ZELINSKY). — Krystalle (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 144—145°.

Methylnitrocinnamylketone (Nitrobenzylidenacetone) $C_{10}H_9NO_3 = CH_3.CO.CH:CH.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Verbindung. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von 1 Thl. des Additionsproduktes von Aceton an o-Nitrobenzaldehyd mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (BAEYER, DREWSEN, *B.* 15, 2858). Entsteht, neben der p-Verbindung, beim Versetzen eines Gemisches aus 1 Thl. Methylcinnamylketon und 5 Thln. Vitriolöl mit einem Gemisch aus (1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,46) und dem doppelten Gewicht Vitriolöl (*B.* 15, 2859). Entsteht beim Kochen von o-Nitrocinnamylacetessigester oder von o-Nitrocinnamylaceton mit Schwefelsäure (FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 36). $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO.CH_2.CO.CH_3 + H_2O = CH_3.CO_2H + C_{10}H_9NO_3$. — *Darstellung.* Man behandelt Methylcinnamylketon mit Salpeterschwefelsäure, fällt die Lösung mit Wasser und löst den Niederschlag in Alkohol. Aus der Lösung krystallisirt zunächst das p-Nitroderivat; gelöst bleibt die o-Verbindung (DREWSEN, *B.* 16, 1954). — Warzen oder lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 58—59° (B., D.); 60° (F., K.). Unlöslich in Ligroïn, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Kali und fügt nach einiger Zeit HCl hinzu, so scheidet die Flüssigkeit, beim Kochen oder auf Zusatz von Natron, Indigblau ab. Liefert mit $SnCl_2$ Methylchinolin $C_9H_6(CH_3).N$.

b. p-Verbindung. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzylidenaceton; beim Kochen des p-Oxyketons $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ (s. S. 83) mit Wasser, Säuren oder Essigsäureanhydrid (BAEYER, BECKER, *B.* 16, 1969). — Schmelzp.: 110°.

Polymere Verbindung $(C_{10}H_9NO_3)_x$. *Bildung.* Bei sehr langsamem Eintröpfeln einer 30 procentigen Kalilauge in eine Lösung des p-Oxyketons $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ in viel heifsem Wasser, bis ein citronengelber Niederschlag entsteht, den man aus Aceton umkrystallisirt (BAYER, BECKER). — Schwefelgelbe, glänzende Blättchen (aus Aceton.) Schmelzp.: 254°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, sehr schwer löslich in Alkohol. Aceton, Benzol und $CHCl_3$, leichter in Eisessig. Liefert mit $K_2Cr_2O_7$ + Eisessig p-Nitrobenbenzoësäure.

o-Oxymethylcinnamylketon (Methyl-o-Cumarketon) $C_{10}H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_3$. *Bildung.* Glykomethylcumarketon $CH_3.CO.C_2H_2.C_6H_4.O.C_6H_{11}O_5$ wird von Emulsin in Glykose und Methylcumarketon gespalten (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1966). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Methyl-p-Methoxylphenylakrylsäureketon $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3.CO.CH:CH.C_6H_4.O.CH_3$. *Darstellung.* Eine Lösung von 5 g Anisaldehyd in einem Gemisch von 11 g Aceton und 500 g Wasser wird, nach Zusatz von 50 g Natronlauge (von 10%), tüchtig durchgeschüttelt und zwölf Stunden stehen gelassen (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 363). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 73°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Wird von NaClO zu $CHCl_3$ und Cumarmethyläthersäure oxydirt.

Methyl-m-Nitro-p-Methoxylphenylakrylsäureketon $C_{11}H_{11}NO_4 = CH_3.CO.CH:CH.C_6H_3(NO_2).OCH_3$. *Bildung.* Das p-Keton $CH_3.CO.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$ wird in, mit (1 Mol.) HNO_3 versetztes, auf 0° gekühltes Vitriolöl allmählich eingetragen (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 365). Man giefst auf Eis und schüttelt den gebildeten Niederschlag wiederholt mit wenig Essigäther aus. Den ungelösten Theil löst man in Benzol und fällt die Lösung mit Ligroïn. Entsteht auch aus m-Nitro-p-Methoxylbenzaldehyd, einprocentiger wässeriger Acetonlösung (1 Mol.) und der zehnfachen Menge Natronlauge (von 10%) (E., G.). — Feine Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Essigäther. Wird von $KMnO_4$ zu m-Nitranissäure oxydirt.

Phenoxyessigsäure-Akrylsäuremethylketon $C_{12}H_{12}O_4 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_3$. a. o-Derivat. *Bildung.* Beim Versetzen einer warmen, verdünnten, schwach alkalisch gemachten Lösung von o-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$ mit (1 Mol.) reinem Aceton (ELKAN, *B.* 19, 3050). Man fällt, nach 4 stündigem Erwärmen, durch verdünnte Schwefelsäure. — Schmelzp.: 108°.

b. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Aldehydophenoxyessigsäure, Aceton und verdünnter Natronlauge (ELKAN). — Prismen. Schmelzp.: 122°.

c. p.-Derivat. *Bildung.* Aus p-Aldehydophenoxyessigsäure, Aceton und verdünnter Natronlauge (ELKAN). — Schmelzp.: 177—178°.

Keton $(OH)_2C_6H_3.CH:CH.CO.CH_3$. **Ferulasäuremethylketon** $C_{11}H_{12}O_3 = (CH_3O, OH).C_6H_3.C_2H_2.CO.CH_3(C_2H_2:OCH_3:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Glykoferulasäuremethylketon (s. u.) mit Emulsin (TIEMANN, *B.* 18, 3492). Man zieht das gebildete Keton durch Aether aus. — Hellgelbe Nadeln (aus verdünnten Alkohol. Schmelzp.: 130°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Glykoferulasäuremethylketon $C_{17}H_{22}O_8 + 2H_2O = (CH_3O,C_6H_{11}O_6)C_6H_3.CH:CH.CO.CH_3$. *Bildung.* Man übergiefst 1 Thl. Glykovanillin mit 6—8 Thln. reinem Aceton und soviel Natronlauge (von 2%), dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt. Ist Alles gelöst, so kocht man auf, kühlt rasch ab, fügt etwas Wasser hinzu und giefst die Flüssigkeit in das zehnfache Volumen Aether. Man säuert mit verdünnter H_2SO_4 an, schüttelt gut um, hebt die wässerige Schicht ab, neutralisirt sie mit Soda und verdunstet auf dem Wasserbade (TIEMANN, *B.* 18, 3491). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 207°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Linksdrehend. Wird durch Emulsin in Glykose und Ferulasäuremethylketon gespalten.

2. **Benzoyltrimethylen** (Aethylenacetophenon) $C_6H_5.CO.CH:C_2H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylenbenzoylessigsäure auf 200° (PERKIN, *Soc.* 47, 840). $C_6H_5.CO.C(C_2H_4).CO_2H = CO_2 + C_{10}H_{10}O$. — Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 239—239,5° bei 720 mm. Brom wirkt erst in höherer Temperatur ein und entwickelt dann HBr. Verbindet sich mit HBr zu ω-Brompropylphenylketon $C_6H_5.CO.C_3H_6Br$.

Benzoyltrimethylenoxim $C_{10}H_{11}NO = C_6H_5.C(N.OH).CH.C_2H_4$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Benzoyltrimethylen mit überschüssigem Hydroxylamin (PERKIN, *Soc.* 47, 844). — Gestreifte Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86—87°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn.

Base $(C_{30}H_{28}N_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Base $C_{11}H_9NO$ (s. unten), bei 6 stündigem Erhitzen von 4 g Benzoyltrimethylen mit 30 g Alkohol, 4 g salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen HCl auf 130—140° (PERKIN, *Soc.* 47, 846). Man löst das Rohprodukt in warmem Alkohol und fällt mit Soda. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, über H_2SO_4 getrocknet, dann zerrieben und wiederholt mit Aether behandelt. Hierbei bleibt die Base $C_{11}H_9NO$ ungelöst. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, über K_2CO_3 entwässert und dann verdunstet. — Scheidet sich aus der Lösung in Aceton als eine schwarzrothe, halbweiche Masse aus, die beim Stehen hart wird. Leicht löslich in Aceton, Anilin und Nitrobenzol, weniger in Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösung in Essigsäure ist grünblau. — Die Salze sind tiefblau; ihre Lösungen fluoresciren ziegelroth. — $C_{30}H_{28}N_2O_2.2HCl$. Fällt als tiefblaue, amorphe Masse aus, beim Einleiten von HCl in eine trockene, ätherische Lösung der Base. — $C_{30}H_{28}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Blauschwarzer, amorpher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Base $(C_{11}H_9NO)_x$. *Bildung.* Siehe die Base $C_{30}H_{28}N_2O_2$ (PERKIN, *Soc.* 47, 849). — Gleicht dem rothen Phosphor. Wenig löslich in kochendem Alkohol und Benzol, leicht in Aceton, Anilin und Nitrobenzol. Die Lösung in alkoholischer Salzsäure ist grünlichviolett und fluorescirt roth.

3. Ketone $C_{11}H_{12}O$.

1. **Phenyldehydrohexon** $C_6H_5.\overset{\displaystyle CH.CH_2}{\ddot{C}.O.CH_2}\!\!>\!CH_2$. *Bildung.* Phenyldehydrohexoncarbonsäure zerfällt bei 200° völlig in CO_2 und Phenyldehydrohexon (W. H. PERKIN, *Soc.* 51, 731). $\begin{matrix}C_6H_5.C.O-CH_2\\CO_2H.\ddot{C}.CH_2.CH_2\end{matrix} = CO_2 + C_{11}H_{12}O$. — Oel. Siedep.: 249—251° bei 721 mm. Nimmt direkt kein Brom auf. Verbindet sich leicht mit HBr zu ω-Brombutylphenylketon $C_6H_5.CO.C_4H_8Br$.

2. **Allylacetophenon** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Allylbenzoylessigsäure mit verdünntem, alkoholischem Kali (BAEYER, PERKIN *B.* 16, 2132; PERKIN, *Soc.* 45, 187). $C_6H_5.CO.CH(C_3H_5).CO_2H = CO_2 + C_{11}H_{12}O$. — Dickes Oel. Siedep.: 235—238° (bei 710 mm. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf.

4. Keton $C_{12}H_{14}O$. Das **Dibromid** $C_{12}H_{12}Br_2O$ des Ketons $C_{12}H_{12}O$ (s. S. 90) ist als das Substitutionsprodukt eines Ketons $CH_3.CO.C_4H_6.C_6H_5$ zu betrachten.

5. Cuminolaceton $C_{13}H_{16}O = CH_3.CO.CH:CH.C_9H_{11}$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches aus 20 Thln. Aceton, 20 Thln. Cuminol, 300 Thln. Wasser, 170 Thln. Alkohol und 20 Thln. Natronlauge (von 10%) (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 147). — Gelbliches, dickes Oel. Siedep.: 180—181° bei 23 mm.

C. Keton $C_nH_{2n-12}O$.

1. **Phenylendichloracetylenketon** $C_9H_4Cl_2O = C_6H_4\langle{}^{CCl}_{CO}\rangle CCl$. *Bildung.* Beim Versetzen einer verd. Lösung von Phenylendichloracetylenglykolsäure $C_6H_4\langle{}^{C(OH).CO_2H}_{CCl_2}$ mit CrO_3 (ZINCKE, *B.* 20, 1269). — Lange, goldgelbe glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90—91°. Leicht flüchtig mit Wasser- und Alkoholdämpfen. Riecht nach Chinon. Wird von PCl_5 oder $SnCl_2$ nicht verändert. Nimmt direkt 2 Atome Chlor oder Brom auf. Giebt an Basen leicht 1 Atom Chlor ab.

Chlorid (Phenylentetrachloräthylenketon, Tetrachlorhydrindonaphtenketon) $C_9H_4Cl_4O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CCl_2}\rangle CCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine warme, eisessigsaure Lösung von Phenylendichloracetylenketon (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2053). Man lässt einige Zeit stehen und verdunstet dann an der Luft. — Große, monokline Krystalle oder dicke Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 107—108°, sublimirt aber schon früher. Wird von SO_2 nicht verändert. $SnCl_2$ entzieht 2 Atome Chlor und regenerirt das Keton $C_9H_4Cl_2O$. Beim Erwärmen mit schwacher, alkoholhaltiger Natronlauge entsteht o-Trichlorvinylbenzoësäure $C_9H_5Cl_3O_2$. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin.

Bromid $C_9H_4Cl_2Br_2O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CClBr}\rangle CClBr$. *Bildung.* Wie das Chlorid (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2055). — Gleicht dem Chlorid. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 125—126°. Giebt an SO_2, KJ und $SnCl_2$ das Brom ab. Mit Anilin und NH_3O entstehen Derivate des Ketons $C_9H_4Cl_2O$. Schwache Natronlauge erzeugt o-Dichlorbromvinylbenzoësäure $C_9H_5Cl_2BrO_2$.

Methylaminderivat $C_{10}H_8ClNO = C_6H_4\langle{}^{CO.CCl}_{C.NH.CH_3}$ (CCl // C). *Bildung.* Man übergießt das Keton $C_9H_4Cl_2O$ mit Alkohol und gießt Methylamin hinzu (ZINCKE, *B.* 20, 1270). Entsteht auch aus dem Keton $C_9H_5Cl_3O$ (S. 86) und Methylamin (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2895). — Lange, dunkelrothbraune Nadeln. Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in Benzol. Wird durch Cl rasch in Methylamin und das Oxyketon $C_9H_5ClO_2$ zerlegt. Ebenso wirkt heiße Kalilauge.

Dimethylaminderivat $C_{11}H_{10}ClNO = C_6H_4.C_3ClO.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Keton $C_9H_4Cl_2O$ und Dimethylamin (ZINCKE). — Krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, die sich, beim Stehen, in dicke Tafeln umwandeln. Schmelzp.: 140°. Wird durch HCl oder Kalilauge in Dimethylamin und das Oxyketon $C_9H_5ClO_2$ zerlegt. — $(C_{11}H_{10}ClNO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelb; krystallinisch.

Anilinderivat $C_{15}H_{10}ClNO = C_6H_4.C_3ClO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus $C_9H_4Cl_2O$ und Anilin (ZINCKE). — Intensiv rothe, feine Nadeln. Schmelzp.: 203—204°.

Hydroxylaminderivat $C_9H_5Cl_2NO = C_6H_4\langle{}^{CCl}_{C(N.OH)}\rangle CCl$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von $C_9H_4Cl_2O$ in wässerigem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin (ZINCKE, *B.* 20, 1270). — Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig. Löslich in Alkalien.

Phenylenchloroxyacetylenketon $C_9H_5ClO_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(OH)}\rangle CCl$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Methylaminderivates (oder des Dimethylaminderivates u. s. w.), des Phenylendichloracetylenketons mit Salzsäure und etwas Alkohol (ZINCKE, *B.* 20, 1271). Man fällt mit Wasser. — Atlasglänzende, breite Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 114°. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe und wird daraus durch Säuren gefällt. Liefert beim Erwärmen mit Anilin das Anilinderivat $C_{15}H_{10}ClNO$ (siehe oben). Beim Einleiten von Chlor in die essigsaure Lösung entsteht Dichlordiketohydrinden $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CCl_2$.

Phenylendibromacetylenketon (Dibromketoindophan) $C_9H_4Br_2O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CBr:CBr}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von $\alpha\beta$-Dibromzimmtsäure mit Vitriolöl (ROSER, *B.* 20, 1273). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°. Liefert mit Anilin ein Anilid $C_9H_4BrO.NH(C_6H_5)$, das in hellrothen Nadeln krystallisirt, bei 170° schmilzt und sich in Alkalien löst. Das Keton $C_9H_4Br_2O$ bildet mit Brom die Verbindung $C_9H_4Br_4O$, die in Prismen krystallisirt, bei 124° schmilzt und beim Kochen mit Alkohol wieder in Phenylendibromacetylenketon übergeht.

2. Dehydroacetophenonaceton $C_{11}H_{10}O$ s. Acetophenonaceton $C_{11}H_{12}O_2$ (s. Diketone $C_nH_{2n-10}O_2$).

3. Methylcinnamenylvinylketon (Methylcinnamenylakrylsäureketon) $C_{12}H_{12}O = CH_3.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Man schüttelt die Lösung von 80 Thln. reinem Aceton in 3600 Thln. Wasser mit 40 Thln. Zimmtaldehyd und 40 Thln. Natronlauge von 10%, lässt 48 Stunden lang stehen und krystallisirt dann das ausgeschiedene Produkt aus Aether um (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2321). $C_6H_5.CH:CH.CHO + CO(CH_3)_2 = C_{12}H_{12}O + H_2O$. — Grofse, rhombische Platten (aus Aether). Schmelzp.: 68°. Spurenweise löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Verkohlt bei der Destillation im Vakuum. Zerfällt, beim Kochen mit Natriumhypochloritlösung, glatt in $CHCl_3$ und Cinnamenylakrylsäure. $C_{12}H_{12}O + 3ClOH = CHCl_3 + C_{11}H_{10}O_2 + 2H_2O$.

Dibromid $C_{12}H_{12}Br_2O = CH_3.CO.C_4H_4Br_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Ketons $C_{12}H_{12}O$ mit einer ätherischen Bromlösung (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2323). — Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 173,5°. Fast unlöslich in Aether.

Phenylhydrazinderivat $C_{18}H_{18}N_2 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH.C_9H_8$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Ketons $C_{12}H_{12}O$ mit Phenylhydrazin (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2323). — Citronengelbe, seideglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol und in Aether, leicht in Eisessig und Essigäther.

Methyl-o-Nitrocinnamenylvinylketon $C_{12}H_{11}NO_3 = CH_3.CO.C_4H_4.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Man giebt zu der Lösung von 5 Thln. o-Nitrozimmtaldehyd in 170 Thln. absolutem Alkohol 30 Thle. Wasser, dann 10 Thle. reines Aceton und hierauf so lange Natronlauge (von 2%), bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch bleibt. Man lässt 3—4 Stunden stehen, filtrirt dann den gebildeten Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol, wobei das Keton $C_{21}H_{16}(NO_2)_2O$ ungelöst bleibt. Das alkalische Filtrat fällt man mit Wasser, presst den Niederschlag ab und krystallisirt ihn wiederholt aus absolutem Alkohol um (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2327). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 73,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt, beim Erwärmen mit einer Lösung von NaClO, in $CHCl_3$ und o-Nitrocinnamenylakrylsäure $C_{11}H_9(NO_2)O_2$.

4. Benzylidenmesityloxyd $C_{13}H_{14}O = (CH_3)_2.C:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch äquivalenter Mengen Bittermandelöl und Mesityloxyd (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 351). $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH_3 + C_7H_6O = C_{13}H_{14}O + H_2O$. — Hellgelbliche, nach Erdbeeren riechende Flüssigkeit. Siedep.: 178 bis 179° bei 14 mm.

Bromid $C_{13}H_{14}O.Br_4$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 180° (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2461).

D. Ketone $C_nH_{2n-14}O$.

1. Phenylthienylketon $C_{11}H_8OS$ s. Bd. I, S. 353.

2. α-Methylnaphtylketon (Acetonaphton) $C_{12}H_{10}O = CH_3.CO.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 10 g $AlCl_3$ in 10 g Naphtalin (gelöst in wenig Ligroïn und) vermischt mit 8 g Acetylchlorid (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2898). Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in ein erwärmtes Gemisch aus Naphtalin und Essigsäureanhydrid entstehen α- und β-Methylnaphtylketon (ROUX, *A. ch.* [6] 12, 334; CLAUS, FEIST, *B.* 19, 3180). — Schmelp.: 34° (CL., F.). Siedep.: 296—299° (P., SCH.); 295—297° (CL., F.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von $KMnO_4$, in der Kälte, zu α-Naphtoylameisensäure $C_{12}H_8O_3$ oxydirt; in der Wärme entstehen CO_2 und α-Naphtoësäure. Mit gelbem Schwefelammonium entsteht bei 220° das Amid $C_{10}H_7.CH_2.CO.NH_2$.

Hydroxylaminderivat $C_{12}H_{11}NO = CH_3.C(N.OH).C_{10}H_7$. *Bildung.* Krystalle. Schmelzp.: 101°. (PAMPEL, SCHMIDT); 145° (CLAUS, FEIST).

Brommethylnaphtylketon $C_{12}H_9BrO = CH_2Br.CO.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Eintropfen (im Kohlensäurestrome) von 9,5 g Brom in ein Gemisch aus 10 g Methylnaphtylketon und 10 g CS_2 (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2898). — Stechend riechendes Oel.

Anilidomethylnaphtylketon $C_{18}H_{15}NO = NH(C_6H_5).CH_2.CO.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus Brommethylnaphtylketon und Anilin, in Gegenwart von Alkohol (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2899). — Hellrothe Krystalle. Schmelzp.: 130°. Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in heifsem.

Rhodanmethylnaphtylketon $C_{13}H_9NSO = CNS.CH_2.CO.C_{10}H_7$. Durch Vermischen von Brommethylnaphtylketon mit einer alkoholischen Lösung von KSCN (PAMPEL, SCHMIDT). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Perlmutterglänzende Krystalle.

Methyloxynaphtylketon (α-Acetonaphtol) $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3.CO.C_{10}H_6.OH$. a. Verbindung $C_{12}H_{10}O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Naphtolsulfonsäure, beim Behandeln einer essigsauren Lösung von α-Naphtol mit Schwefelsäure (WITT, *B.* 21, 321). — Blassgrüne, sechsseitige Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 103°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, äufserst leicht in Benzol. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt. Die Alkalisalze sind citronengelb und werden durch NaCl völlig niedergeschlagen. Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 180° eine Verbindung $C_{12}H_{11}NO$. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu einem bei 168°—170° schmelzenden Körper. Eine alkalische Lösung von α-Acetonaphtol färbt sich, auf Zusatz von o-Nitrobenzaldehyd, intensiv rothbraun; Säuren fällen aus der Lösung orangegelbe Flocken.

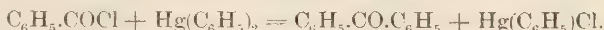
Verbindung $C_{12}H_{11}NO = CH_3.C(NH).C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Acetonaphtol mit 12 procentigem, alkoholischem NH_3 auf 180—200° (WITT, *B.* 21, 323). — Goldgelbe, lange Spiefse (aus Alkohol). Bräunt sich bei 180° und schmilzt bei 203° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien und noch leichter durch HCl, in NH_3 und α-Acetonaphtol.

b. 1,3-Acetyl-α-Naphtol ($OH:C_2H_3O = 1:3$). Bei der Destillation von Benzollävulinsäure (H. ERDMANN, *B.* 21, 635). $C_6H_5.CH:C(C_2H_3O).CH_2.CO_2H = C_{12}H_{10}O_2 + H_2O$. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 167°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol. Eine verdünnte Lösung in Benzol ist, bei Siedehitze, goldgelb und beim Erkalten gelbgrün bis blassgrün. Löslich in Vitriolöl mit orangegelber Farbe. Giebt mit Chinonchlorimiden die Indophenolreaktion. Die Alkalisalze sind gelb; sie werden, aus wässeriger Lösung, durch NaCl gefällt und durch CO_2 zerlegt.

E. Ketone $C_nH_{2n-16}O = (C_nH_{2n-7})_2CO$.

Die Ketone $C_nH_{2n-16}O$ entstehen: 1. Durch Glühen der Calciumsalze der Säuren $C_nH_{2n-8}O$.

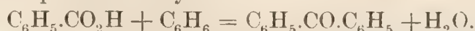
2. Aus einem Säurechlorid und einem Metallradikal:



$$C_6H_5.COCl + Hg(C_6H_5)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + Hg(C_6H_5)Cl.$$

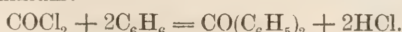
3. Beim Behandeln eines Gemenges aus einem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} und einem Säurechlorid $C_nH_{2n-7}OCl$ mit $AlCl_3$. Um nach diesem Verfahren p-Ketone darzustellen, trägt man (1 Thl.) $AlCl_3$ in CS_2 ein und giefst allmählich ein flüssiges Gemisch aus dem Kohlenwasserstoff, (1 Thl.) Säurechlorid und nöthigenfalls CS_2 hinzu, indem man jedesmal wartet, bis die Entwickelung von HCl nachgelassen hat. Dann tröpfelt man allmählich Wasser hinzu, schüttelt um und destillirt mit Wasserdampf. Vom Rückstande giefst man die wässerige Lösung ab, versetzt den Rückstand mit verdünntem HCl und destillirt wieder mit Wasser. Das zurückgebliebene Keton wird entwässert und fraktionnirt (ELBS, *J. pr.* [2] 33, 181).

4. Beim Erhitzen eines Gemenges von aromatischer Säure und eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-6} mit Phosphorsäureanhydrid:



$$C_6H_5.CO_2H + C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + H_2O.$$

5. Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, in Gegenwart von Chloraluminium:



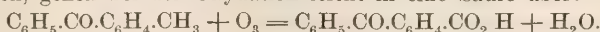
$$COCl_2 + 2C_6H_6 = CO(C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

6. Bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}:



$$(C_6H_5)_2CH_2 + O_2 = (C_6H_5)_2.CO + H_2O.$$

Die Ketone $C_nH_{2n-16}O$ verbinden sich nicht mit Alkalidisulfiten. Gegen Natriumamalgam verhalten sie sich wie die Ketone $C_nH_{2n-8}O$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden sie zu Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-14} reducirt. Ketone, welche eine Seitenkette haben, gehen bei der Oxydation leicht in eine Säure über:



$$C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O.$$

Oxyketone $C_nH_{2n-15}O(OH)$ entstehen aus den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ durch den polymerisirenden Einfluss von Cyankalium. $2C_6H_5.CHO = C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$. Diese Oxyketone enthalten das Hydroxyl in der Seitenkette.

Durch Einwirkung der Säurechloride $C_nH_{2n-7}O.Cl$ auf Phenole $C_nH_{2n-6}O$ (in Gegenwart von Zink) entstehen Oxyketone, welche das Hydroxyl im Kern enthalten. C_6H_5.

$COCl + C_6H_5.OH = C_6H_5.CO.C_6H_4.OH + HCl$. (Der Eintritt des Benzoyls $C_6H_5.CO$ erfolgt an der p-Stelle im Phenol). Diese Oxyketone werden auch erhalten durch Behandeln von Amidoketonen (mit der Amidgruppe im Kern) mit salpetriger Säure.

Dioxyketone sind dargestellt worden: 1. Durch Behandeln zweiatomiger Phenole mit Säurechloriden und $ZnCl_2$. $C_6H_4(OC_7H_5O)_2 + C_6H_5.COCl = C_6H_5.CO.C_6H_3(O.C_7H_5O)_2 + HCl$.

2. Durch Behandeln von Phenolen (auch mehrwerthigen) mit Oxysäuren und $SnCl_4$ (oder $ZnCl_2$). $C_6H_5.OH + OH.C_6H_4.CO_2H = OH.C_6H_4.CO.C_6H_4(OH) + H_2O$. (Der Eintritt der Gruppe $OH.C_6H_4.CO$ erfolgt an der p-Stelle des Phenols). $C_6H_4(OH)_2 + OH.C_6H_4.CO_2H = (OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4(OH) + H_2O$.

3. Durch Behandeln von Diamidoketonen mit salpetriger Säure.

1. **Benzophenon** $C_{13}H_{10}O = (C_6H_5)_2.CO$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Calciumbenzoat (PELIGOT, *A.* 12, 41; CHANCEL, *A.* 72, 279). Aus Benzoylchlorid und Quecksilberphenyl bei 180° (OTTO, *B.* 3, 197). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzol und etwas Zink auf 180—200° entsteht eine kleine Menge Benzophenon (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1243). Mehr Benzophenon entsteht aus Benzol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 510). Aus Benzoësäure, Benzol und P_2O_5 bei 180—200° (KOLLARITS, MERZ, *Z.* 1871, 705; *B.* 6, 538). Aus Benzol und $CO.Cl_2$ bei Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 518). Bei der Oxydation von Diphenylmethan $(C_6H_5)_2.CH_2$ (ZINCKE, *A.* 159, 377). — *Darstellung.* Man destillirt Calciumbenzoat, fraktionnirt das Destillat und fängt das bei 190—210° Siedende gesondert auf. Dieser Antheil erstarrt bald; er wird abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. — Man leitet Chlorkohlenoxydgas durch Benzol, dem etwas festes Chloraluminium zugesetzt ist, oder man sättigt Benzol mit $COCl_2$, in der Kälte, und giebt, in kleinen Antheilen, Chloraluminium hinzu (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *B.* 10, 1854). — Grofse, rhombische (WICKEL, *J.* 1884, 464; 1885, 1642) Prismen. Schmelzp.: 48—48,5° (LINNEMANN, *A.* 133, 4). Siedep.: 170° bei 15 mm (ANGELBIS, ANSCHÜTZ, *B.* 17, 165); 296—297° (FR., Cr., A.); 305° (i. D.) (ZINCKE). Siedepunkte (CRAFTS, *Bl.* 39, 282):

303,7°	bei 723,05 mm	304,7°	bei 738,52 mm	305,7°	bei 754,03 mm
303,9°	„ 726,29 „	304,9°	„ 741,60 „	305,9°	„ 757,17 „
304,1°	„ 729,33 „	305,1°	„ 744,69 „	306,1°	„ 760,32 „
304,3°	„ 732,38 „	305,3°	„ 747,79 „	306,3°	„ 763,48 „
304,5°	„ 735,45 „	305,5°	„ 750,91 „	306,4°	„ 765,06 „

Molkular-Verbrennungswärme = 1557,556 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 357). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Durchleiten von Benzophenondämpfen durch ein hellroth glühendes Rohr entstehen: Benzol, Diphenyl, p-Diphenylbenzol, CO und Wasserstoff; bei Weifsgluth entstehen fast nur CO und Wasserstoff (BARBIER, ROUX, *Bl.* 46, 270). Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalikalk auf 260°, in Benzol und Benzoësäure (CHANCEL). $(C_6H_5)_2CO + KHO = C_6H_6 + K.C_7H_5O_2$. Verbindet sich nicht mit Ammoniak (PAULY, *A.* 187, 199). Mit alkoholischem $(NH_4)HS$ entsteht das Merkaptan $C_{26}H_{20}(SH)_2$. P_2S_5 erzeugt bei 100° das Merkaptan $C_{26}H_{22}S_2$ und bei 140° die Verbindung $C_{26}H_{20}S_5P_2$ (s. Bd. II, S. 708. Wird von Natriumamalgam zu Benzhydrol $C_{13}H_{12}O$ reducirt. Mit Zink und Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung, entsteht zunächst Benzpinakon $C_{26}H_{22}O_2$, dann α-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ und bei langer Einwirkung noch viel β-Benzpinakolin (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 1396). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Diphenylmethan gebildet (GRAEBE, *B.* 8, 1624). Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht, neben Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22}$ und Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$, beim Glühen von Benzophenon mit Zinkstaub (STÄDEL, *A.* 194, 307). Beim Erhitzen von Benzophenon mit Ammoniumformiat auf 220° wird Formylbenzhydrylamin $(C_6H_5)_2CH.NH.CHO$ gebildet. Brom wirkt erst in höherer Temperatur und dann substituirend ein. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Dinitrobenzophenon. PCl_5 erzeugt das Chlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$. Benzophenon verbindet sich mit Vitriolöl zu einer Disulfonsäure und mit rauchender Schwefelsäure zu dem Sulfon $SO_2.(C_6H_4)_2.CO$.

Allotropes Benzophenon. Entsteht, unter nicht sicher festgestellten Bedingungen, bei der Oxydation von Diphenylmethan und bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und essigsaurem Calcium (ZINCKE, *A.* 159, 377). — Grofse (monokline?) Krystalle. Schmelzp.: 26—26,5°. Siedet bei derselben Temperatur wie das gewöhnliche Benzophenon. Geht bei längerem Aufbewahren, rasch durch Berührung mit gewöhnlichem Benzophenon, in die letztere Modifikation über. Leicht löslich in Alkohol und Aether; die Lösungen hinterlassen beim Verdunsten ein Oel, das nur nach längerem Stehen oder durch Berührung mit einem Krystalle Benzophenon fest wird.

Chlorbenzophenon $C_{13}H_9ClO = C_6H_4Cl.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Chlorbenzol, Benzoësäure und P_2O_5 bei 180—200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 547). — Breite Nadeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 75,5—76°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Leicht löslich in heifsem Weingeist und Aether, wenig in kaltem Weingeist und in Ligroïn.

Benzophenonchlorid (Diphenyldichlormethan) $C_{13}H_{10}Cl_2 = (C_6H_5)_2.CCl_2$. *Bildung.* Aus Benzophenon und PCl_5 (BEHR, *B.* 3, 752). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 305° (i. D.) und unzersetzt bei 220° (bei 671 mm); spec. Gew. = 1,235 bei 18,5° (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 909). Siedep.: 193° bei 30 mm (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 221). Ungemein reaktionsfähig. Wird von kaltem Wasser sehr langsam, von heifsem rasch zersetzt in HCl und Benzophenon. Giebt mit KHS Thiobenzophenon. Beim Erhitzen mit Silber entsteht Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$. Trockenes Ammoniak wirkt nicht ein; mit alkoholischem Ammoniak entstehen Salmiak und Benzophenon (PAULY, *A.* 187, 217); mit Dimethyanilin die Base $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (s. Bd. II, S. 412).

Brombenzophenon $C_{13}H_9BrO = C_6H_4Br.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Brombenzol, Benzoësäure und P_2O_5 bei 180—200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 447). — Krystallisirt. Schmelzp.: 81,5°. Destillirt unzersetzt.

Gebromtes Benzophenon $C_{26}H_{15}Br_5O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzophenon mit Brom auf 150° (LINNEMANN, *A.* 133, 5). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 125°.

p-Dicyanbenzophenon $C_{15}H_{10}N_2O = CO(C_6H_4.CN)_2$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von p-cyanbenzoësaurem Calcium (BRÖMME, *B.* 20, 521). — Warzen. Schmelzp.: 204,5°. Sublimirt unzersetzt. Etwas löslich in Ligroïn und in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in CS_2. Geht durch Kochen mit alkoholischem Kali in Benzophenon-p-Dicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$ über. Verbindet sich mit drei Molekülen Phenylhydrazin.

Nitrobenzophenon $C_{13}H_9NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Derivat. *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von 28—30 g CrO_3 in 300 g Eisessig in eine kochende Lösung von 10 g o-Nitrodiphenylmethan $C_6H_4(NO_2).CH_2.C_6H_5$ in 20 g Eisessig (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2403). Man destillirt den meisten Eisessig ab, neutralisirt den Rückstand mit NH_3, kocht den hierbei entstehenden Niederschlag mit Soda aus und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Krystalle. Schmelzp.: 105°. Ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol.

b. m-Derivat. *Bildung.* Beim Kochen von m-Nitrodiphenylmethan mit Chromsäuregemisch (BECKER, *B.* 15, 2090). Beim Eintragen von 10 Thln. $AlCl_3$ in eine Lösung von 5 g m-Nitrobenzoylchlorid in 4—5 Thln. reinem Benzol (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2401). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95° (G., K.).

p-Derivat. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen einer eisessigsauren Lösung von p-Nitrodiphenylmethan mit der theoretischen Menge CrO_3 (BASLER, *B.* 16, 2717). — Kleine Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 138°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in Ligroïn und CS_2, ziemlich leicht in Benzol. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Sn + HCl, in p-Amidodiphenylmethan um.

Dinitrobenzophenone $C_{13}H_8N_2O_5 = [C_6H_4(NO_2)]_2.CO$. *Bildung.* Beim Auflösen von Benzophenon in rauchender Salpetersäure (CHANCEL, LAURENT, *J.* 1847/48, 667) entsteht α- und in viel gröfserer Menge β-Dinitrobenzophenon (STÄDEL, *A.* 194, 349). Ebenso beim Behandeln von Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ mit rauchender Salpetersäure (LINNEMANN, *A.* 133, 100; STÄDEL). Beim Oxydiren der beiden isomeren Dinitrodiphenylmethane (Schmelzp.: 183° und 118°) mit Chromsäure entstehen α- und γ-Dinitrobenzophenon (DOER, *B.* 5, 797; STÄDEL).

p-(α-)Dinitrobenzophenon. *Darstellung.* Man trägt Benzophenon in (8—10 Thle.) abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) ein, erwärmt auf 60° und hält die Lösung einige Stunden bei dieser Temperatur. Dann fällt man mit Wasser, wäscht den Niederschlag und krystallisirt ihn aus Eisessig um. Erst krystallisiren Nadeln von α-Dinitrobenzophenon, dann Blättchen der β-Modifikation (STÄDEL). — Bequemer erfolgt die Darstellung durch Oxydation von Dinitrodiphenylmethan (Schmelzp.: 183°) mit einer Lösung von CrO in Eisessig (STÄDEL, SAUER, *B.* 11, 1747). — Sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 189—190° (ST.).

Die aus Benzophenon und aus Diphenylmethan dargestellten α-Dinitrobenzophenone sind nicht identisch, da sie bei der Reduktion zwei verschiedene (α und γ) Diamidobenzophenone liefern (STÄDEL, *A.* 218, 344).

β-Dinitrobenzophenon. *Bildung.* S. die α-Modifikation. — Blättchen. Schmelzp.: 148—149° (ST.).

γ-Dinitrobenzophenon. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dinitrodiphenylmethan (Schmelzp.: 118°) durch eine Lösung von CrO_3 in Eisessig (STÄDEL). — Krystalle. Schmelzp.: 195—196°.

Tetranitrobenzophenon $C_{13}H_6N_4O_9 = C_{13}H_6(NO_2)_4O$. *Bildung.* Beim Erhitzen

von Tetranitrodiphenylmethan $C_{13}H_8(NO_2)_4$ mit CrO_3 und Eisessig (STÄDEL, *A.* 218, 341). — Sehr kleine Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 225°. Sehr schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol.

Amidobenzophenon (Benzoylanilin) $C_{13}H_{11}NO = C_6H_5.CO.C_6H_4(NH_2)$. a. o-Derivat. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von 20 g o-Nitrobenzophenon in 400 ccm absolutem Alkohol mit Zinn und dann mit 45 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,19), kocht 1½—2 Stunden lang, verdünnt dann mit Wasser und fällt mit Natron (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2403). — Hellgelbe Blättchen oder derbe, glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°. Löslich in Alkokol, Aether und in verdünnten Säuren. Liefert mit Paraldehyd und verdünnter H_2SO_4 Phenylchinaldylketon $C_{10}H_8N.CO.C_6H_5$. Mit Aceton und Kalilauge entsteht Phenylchinaldin $C_{17}H_{13}N$. Zerfällt, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ und wenig Wasser auf 200°, in Anilin und Benzoësäure (KÖNIGS, NEF, *B.* 19, 2431).

b. m-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzophenon mit salzsaurem Zinnchlorür (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2401). Man verjagt den Alkohol, übersättigt den Rückstand mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Gelbe, verfilzte Nadeln (aus Wasser. Schmelzp.: 87°. Schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Aether. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 187°.

c. p-Derivat. *Bildung.* Beim Kochen von Phtalylbenzoanilin mit alkoholischem Kali. $C_6H_4(CO)_2.N.C_6H_4.CO.C_6H_5 + 2H_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4(NH_2) + C_6H_4(CO_2H)_2$ (DÖBNER, *A.* 210, 268). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Verbindet sich mit Säuren. Liefert mit salpetriger Säure p-Benzoylphenol. Geht, beim Schmelzen mit $ZnCl_2$, in Benzophenylnitril $C_{13}H_9N$ über. Giebt beim Erwärmen mit (1 Mol.) PCl_5 eine zähe Flüssigkeit $C_6H_5.CCl\langle{}^{C_6H_4}_{NH}$ (?), aus der beim Versetzen mit Anilin und Schwefelsäure, unter heftiger Reaktion, Diamidotriphenylcarbinol $(NH_2.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).OH$ resultirt.

Salze und Derivate. DÖBNER. — $(C_{13}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{11}NO)_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln; ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem.

Dimethylamidobenzophenon (Benzoyldimethylanilin) $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. a. α-Verbindung. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle von Benzoësäure und Dimethylanilin mit P_2O_5 auf 180—200° (O. FISCHER, *A.* 206, 88). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 330—340°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., weniger leicht in Ligroïn. Bildet mit Säuren ziemlich unbeständige Salze.

a. p-Verbindung. *Bildung.* Beim Erhitzen von Malachitgrün mit koncentrirter Salzsäure auf 180° (DÖBNER, *A.* 217, 257). $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2C.(C_6H_5).OH = C_{15}H_{15}NO + C_6H_5.N(CH_3)_2$. — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem Alkohol und in Aether. Sehr schwache Base, wird aus der Lösung in koncentrirten Mineralsäuren durch Wasser gefällt. Verbindet sich mit CH_3J zu Trimethylamidobenzophenonjodid.

Jodmethylat (Trimethylamidobenzophenonjodid) $C_7H_5O.C_6H_4.N(CH_3)_2.CH_3J$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzophenon, Holzgeist und Methyljodid bei 100° (DÖBNER, *A.* 210, 269). — Das Jodmethylat bildet grofse, atlasglänzende Tafeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 181° und zerfällt dabei in Methyljodid und p-Benzoyldimethylanilin. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dinitrodimethylamidobenzophenon $C_{15}H_{13}(NO_2)_2NO$. *Bildung.* Beim Erwärmen von α-Dimethylamidobenzophenon mit rauchender Salpetersäure (FISCHER). — Warzen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Diäthylamidobenzophenon (Benzoyldiäthylanilin) $C_{17}H_{19}NO = C_6H_5.CO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Diäthylanilin, beim Erhitzen von Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinol mit koncentrirter Salzsäure auf 180° (DÖBNER, *A.* 217, 265). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Acetamidobenzophenon $C_{15}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzophenon und Acetylchlorid (DOEBNER, *A.* 210, 270). — Lange Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 153°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Benzoylphenylurethan $C_{16}H_{15}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzophenon und Chlorameisensäureester (D.). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in heifsem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Aether und siedendem Eisessig.

Benzoylphenylthioharnstoff $C_{27}H_{20}N_2SO_2 = (C_6H_5.CO.C_6H_4.NH)_2.CS$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von p-Amidobenzophenon mit CS_2 und absolutem Alkohol,

unter Zusatz von etwas Kali (D.). — Glänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 166°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, leichter in Chloroform.

Benzoylamidobenzophenon $C_{20}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzophenon und Benzoylchlorid (D.). Aus Benzanilid, Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ (HIGGIN, *Soc.* 41, 133). — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol, in Benzol und Eisessig.

Phtalylbenzoanilid $C_{23}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.N.C_8H_4O_2$. *Bildung.* Bei 10 bis 12stündigem Erhitzen von 75 g Phtalanil $C_8H_4O_2.N.C_6H_5$ mit 50 g Benzoylchlorid, unter zeitweiligem Zusatz von (1 g) Chlorzink (DOEBNER, *A.* 210, 267). Das Produkt wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Grofse Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und in heifsem Alkohol, reichlich in heifsem Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Phtalsäure und Benzoanilin.

Benzoylphenylisonitril $C_{14}H_9NO = C_6H_5.CO.C_6H_4.NC$. *Bildung.* Beim Kochen von 10 g p-Amidobenzophenon mit 8 g $CHCl_3$ und alkoholischem Kali (DOEBNER). Der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und das Isonitril durch Aether ausgeschüttelt. — Seideglänzende Nadeln (aus stark verdünntem Alkohol). Riecht (nur in der Wärme) widerlich. Schmelzp.: 118—119°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Ligroïn. Sehr beständig gegen Alkalien. Wird von Mineralsäuren in Ameisensäure und Benzoanilin gespalten.

Benzophenylnitril $C_{13}H_9N = C_6H_5.C\langle{}^{C_6H_4}_{N}\rangle$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. p-Amidobenzophenon mit 4—5 Thln. Chlorzink (DOEBNER, *A.* 210, 276). Die wässerige Lösung der Schmelze wird mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung, durch Schütteln mit Salzsäure, von Amidobenzophenon befreit. — Glänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig. Destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Indifferent.

Diamidobenzophenone $C_{13}H_{12}N_2O = (C_6H_4.NH_2)_2.CO$. a. p-($\alpha$-)Diamidobenzophenon. *Bildung.* Aus α-Dinitrobenzophenon (aus Diphenylmethan dargestellt) mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, *A.* 218, 344). Bei der Reduktion (in alkoholischer Lösung) mit Zinkstaub und HCl entsteht ein krystallisirter Körper $C_{13}H_{12}N_2O_2$ (?). — Nadeln. Schmelzp.: 172°. Etwas löslich in heifsem Wasser, gar nicht in kaltem; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Dioxybenzophenon $C_{13}H_8(OH)_2O$ (Schmelzp.: 210°) über. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl$. Grofse, dicke Tafeln. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl + 2SnCl_2$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{13}H_{12}N_2O.H_2SO_4$. Feine Nädelchen (aus Alkohol).

b. β-Diamidobenzophenon. *Bildung.* Bei der Reduktion von β-Dinitrobenzophenon mit alkoholischem Schwefelammonium (CHANCEL, *A.* 72, 281) oder mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, *A.* 194, 356; vgl. DOER, *B.* 5, 797). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam zu Diamidobenzhydrol $(C_6H_4.NH_2)_2.CH.OH$ reducirt. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl$. Tafeln. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl.PtCl_4$ (CHANCEL).

Acetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = [NH(C_2H_3O).C_6H_4]_2.CO$. *Bildung.* Aus β-Diamidobenzophenon und Essigsäureanhydrid (STÄDEL). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 226,5°.

c. γ-Diamidobenzophenon. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Dinitrobenzophenon (aus Benzophenon dargestellt) mit Sn + HCl (STÄDEL, *A.* 218, 349). — Glänzende Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 131°. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl$. Krystalle. Giebt an Wasser einen Theil der Säure ab.

Acetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = C_{13}H_8O(NH.C_2H_3O)_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165,5° (STÖDEL). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

d. s-Diamidobenzophenon $CO(C_6H_4.NH_2)_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von p-Rosanilin oder Rosanilin mit HCl (WICHELHAUS, *B.* 19, 110). $(NH_2.C_6H_4)_3.C.OH = C_{13}H_{12}N_2O + C_6H_5.NH_2$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 237°. Schwer löslich.

Tetranitrodimethyldiamidobenzophenon $C_{15}H_{12}N_6O_9 = CO[C_6H_2(NO_2)_2.NH.CH_3]_2$ ($CO : NO_2 : N.CH_3 : NO_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Kochen von Hexanitrodimethylbenzophenon mit Phenol (ROMBURGH, *R.* 6, 370). Man fällt die Lösung mit Alkohol. — Goldglänzende, kleine Krystalle (aus heifsem Phenol). Schwer löslich in Lösungsmitteln. Schmilzt gegen 225° unter Zersetzung.

Hexanitrodimethyldiamidobenzophenon $C_{15}H_{10}N_8O_{13} = CO[C_6H_2(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3]_2$ ($CO : NO_2 : N.CH_3 : NO_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Kochen von (1 Thl.)

Tetramethyldiamidobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ mit 10—12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ROMBURGH, *R.* 6, 367). Beim Kochen von Tetramethyldiamidothiobenzophenon mit koncentrirter Salpetersäure (BAITHER, *B.* 20, 1734, 3296). — Hellgelbe Krystalle. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; reichlich löslich in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53). Wird durch Kochen mit wässeriger Potaschelösung nicht verändert. Zersetzt sich gegen 210°. Entwickelt, beim Kochen mit Kalilauge, Methylamin. Beim Kochen mit Phenol wird Tetranitrodimethyldiamidobenzophenon gebildet; ebenso beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 150—160° (B.).

Trimethyldiamidobenzophenon $C_{16}H_{18}N_2O = NH(CH_3).C_6H_4.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Pentamethyltriamidotriphenylcarbinol mit Salzsäure (WICHELHAUS, *B.* 19, 109). $NH(CH_3).C_6H_4.C(OH).[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 = C_{16}H_{18}N_2O + C_6H_5.N(CH_3)_2$. — Warzenförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°.

Tetramethyldiamidobenzophenon $C_{17}H_{20}N_2O = CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Man sättigt Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur mit der theoretischen Menge $COCl_2$, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (MICHLER, *B.* 9, 716, 1900). Beim Kochen von Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol mit HCl (WICHELHAUS, *B.* 19, 109). $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_3.C.OH = C_{17}H_{20}N_2O + C_6H_5.N(CH_3)_2$. — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 172—172,5° (FEHRMANN, *B.* 20, 2845); 174° (kor.) (GRAEBE, *B.* 20, 3262). Siedet nicht unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam scheint der entsprechende, sekundäre Alkohol $CH(OH).[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ zu entstehen. Geht durch Erhitzen mit NH_4Cl und $ZnCl_2$ auf 150° in salzsaures Auramin $C_{17}H_{21}N_3.HCl$ über. Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin entsteht Phenylauramin. Mit rauchender Salpetersäure entsteht $CO[C_6H_2(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3]_2$. — $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl$. Wird durch Einleiten von HCl in eine Benzollösung von $C_{17}H_{20}N_2O$ als käsiger Niederschlag erhalten, der an Wasser alle Salzsäure abgiebt (F.). — $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Hellgelber, flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag (F.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{17}H_{20}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Purpurrothe, kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157° (F.).

Additionsprodukte: ROMBURGH, *R.* 6, 366. — $2m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 + C_{17}H_{20}N_2O$. Dünne, rothe Tafeln. — $s\text{-}C_6H_3(NO_2)_3 + C_{17}H_{20}N_2O$. Dünne, dunkelviolette Tafeln. Schmelzp.: 123°. — $2s\text{-}C_6H_3(NO_2)_3 + C_{17}H_{20}N_2O$. Violettrothe, lange Nadeln. Schmelzp.: 100°.

Isotetramethyldiamidobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Dimethylanilin mit Trichlormethylsulfochlorid $CCl_3.SO_2Cl$ und Zerlegen des Produktes ($CCl_2.[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$?) mit Wasser (MICHLER, MORO, *B.* 12, 1168). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Krystalle.

Teträthyldiamidobenzophenon $C_{21}H_{28}N_2O = CO[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten der theoretischen Menge $COCl_2$ in kalt gehaltenes Diäthylanilin (MICHLER, GRADMANN, *B.* 9, 1914). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—96°. — $C_{21}H_{28}N_2O.2HCl.PtCl_4$.

Verbindungen von Benzophenon mit Basen. **Diphenylmethylenanilin** $C_{19}H_{15}N = (C_6H_5)_2.C.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$ in (4 Mol.) Anilin (PAULY, *A.* 187, 199). — Gelbe, rhombische Tafeln (aus Aether); Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 109°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in warmem Alkohol oder Aether und in Benzol, Anilin, CS_2. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200°, wird aber beim Erwärmen mit Säuren sofort gespalten in Anilin und Benzophenon.

Benzophenonchlorid und Methylanilin setzen sich um in Diphenylmethylenanilin und Dimethylanilin. $(C_6H_5)_2.CCl_2 + 3C_6H_5.NH(CH_3) = (C_6H_5)_2.CNC_6H_5 + C_6H_5N(CH_3)_2.HCl + C_6H_5.NH(CH_3).HCl$. Ebenso wirkt Aethylanilin (PAULY).

Dimethylanilin wirkt erst beim Erwärmen auf Benzophenonchlorid ein. Das Produkt versetzt man mit Wasser und Aether. In die ätherische Schicht geht dann die Base $C_{21}H_{21}N$ (s. Bd. II, S. 412) über, während in der wässerigen Schicht die Base $C_{17}H_{24}N_2$ als salzsaures Salz zurückbleibt (PAULY, *A.* 187, 209).

Base $C_{17}H_{24}N_2$. Blättchen (aus Alkohol). — Das salzsaure Salz bildet kleine, leicht lösliche Säulen. — $(C_{17}H_{24}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes, schwer lösliches Pulver.

Diphenylmethylen-p-Toluidin $C_{20}H_{17}N = (C_6H_5)_2.CN(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) Benzophenonchlorid und (3 Mol.) p-Toluidin (PAULY, *A.* 187, 214). — Dickflüssiges Oel. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Wird von Säuren leicht in p-Toluidin und Benzophenon gespalten.

α-Naphtylamin und Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$ wirken leicht ein unter Bildung von **Diphenylmethylennaphtylamin** $C_{23}H_{17}N = (C_6H_5)_2.C.N(C_{10}H_7)$. Dieses

krystallisirt aus Aether in goldglänzenden Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird durch Säuren in α-Naphtylamin und Benzophenon gespalten (PAULY, *A.* 187, 215).

Hydroxylaminderivate des Benzophenons. **Diphenylacetoxim** $C_{13}H_{11}NO = C_6H_5.C(N.HO).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Hydroxylamin, Benzophenon und Alkohol (JANNY, *B.* 15, 2782; SPIEGLER, *M.* 5, 203). — *Darstellung.* Man erwärmt 30 g Benzophenon mit 150 g Alkohol (von 90%), 30 g $NH_3O.HCl$ und etwas Salzsäure 1 Tag lang auf dem Wasserbade (BECKMANN, *B.* 19, 989). Man destillirt den Alkohol ab und krystallisirt das hinterbleibende, krystallinisch erstarrende Oel aus alkoholhaltigem, heifsem Wasser. — Feine, seideglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 139,5—140°. Sehr leicht löslich in Aether und Aceton; weniger leicht in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn; sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich mit der Zeit. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar; löslich in konc. HCl und daraus durch Wasser fällbar. Giebt, bei längerem Kochen mit Salzsäure, Hydroxylamin ab. Wird von Natriumamalgam, in essigsaurer Lösung, zu Benzhydrylamin $(C_6H_5)_2.CH.NH_2$ reducirt. Mit PCl_5 entsteht Benzanilidchlorid $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$, das durch H_2O in HCl und Benzanilid zerfällt, isomer mit Diphenylacetoxim. Bei mehrtägigem Stehen mit salzsäurehaltigem Eisessig, schneller durch Erhitzen damit, im Rohr, auf 100° oder durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° wird Diphenylacetoxim in Benzanilid umgewandelt (BECKMANN, *B.* 20, 2581). Auch beim Erhitzen mit (10 Thln.) Eisessig auf 180° oder mit Essigsäureanhydrid (und etwas $NH_3O.HCl$) entsteht Benzanilid, neben Acetanilid und Benzoësäure (B.).

Derivate: SPIEGLER, *M.* 5, 204. — $Na.C_{13}H_{10}NO$. Wird durch Fällen einer ätherischen Lösung von Diphenylacetoxim mit Natriumäthylat als Krystallpulver erhalten. — $C_{13}H_{11}NO.HCl$. Weifses Pulver. Sehr unbeständig.

Methyläther $C_{14}H_{13}NO = C_{13}H_{10}NO.CH_3$. *Bildung.* Aus Diphenylacetoxim, (1 Mol.) Natriumäthylat und Methyljodid (SP.). — Blassgelbe Krystalle. Schmelzp.: 92°.

Aethyläther $C_{15}H_{15}NO = C_{13}H_{10}NO.C_2H_5$. Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 276—279° (SP.).

Benzyläther $C_{20}H_{17}NO = C_{13}H_{10}NO.C_7H_7$. Krystalle. Schmelzp.: 55—56° (SPIEGLER, *M.* 5, 205).

Acetat $C_{15}H_{13}NO_2 = C_2H_3O.C_{13}H_{10}NO$. *Bildung.* Aus Diphenylacetoxim und Acetylchlorid (SPIEGLER, *M.* 5, 205). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 55°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

β-Dinitrobenzophenonoxim $C_{13}H_9N_3O_5 = [C_6H_4(NO_2)]_2.C:N.OH$. *Bildung.* Bei eintägigem Kochen von (1 Mol.) β-Dinitrobenzophenon mit 3 Mol. $NH_3O.HCl$, 3 Mol. NaOH und Alkohol (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 510). — Kleine, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—207°.

β-Diamidobenzophenonoxim $C_{13}H_{13}N_3O = (C_6H_4.NH_2)_2.C:N.OH$. *Bildung.* Bei eintägigem Kochen von β-Diamidobenzophenon mit 1½ Mol. $CH_3O.HCl$, Alkohol und 1 Tropfen HCl (MÜNCHMEYER). — Krystalle. Schmelzp.: 177—178°.

Tetramethylderivat $C_{17}H_{21}N_3O = OH.N:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Bei eintägigem Kochen von Tetramethyldiamidobenzophenon mit (1½ Mol.) salzsauren Hydroxylamins, etwas Alkohol und 1 Tropfen HCl (MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1852) — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 233°.

Thiobenzophenon $C_{13}H_{10}S = (C_6H_5)_2CS$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 8—10 Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 5 Thln. $CSCl_2$ und 25 Thln. Benzol (BERGREEN, *B.* 21, 341). — Rothbraunes Oel. Nicht destillirbar. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Diphenylacetoxim $(C_6H_5)_2.C.N.OH$ und mit Phenylhydrazin zu der Verbindung $(C_6H_5)_2.C:N_2H.C_6H_5$.

Polymeres (?) Thiobenzophenon. *Bildung.* Aus Benzophenonchlorid und K_2S oder KHS. Im letzteren Falle entsteht daneben das Mercaptan $C_{26}H_{20}(SH)_2$ (ENGLER, *B.* 11, 923). — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 146,5°. Wird von einer Lösung von CrO_3 in Eisessig in Benzophenon übergeführt. Bleibt, beim Kochen mit Alkohol und Kupferpulver, unverändert. Verbindet sich weder mit NH_3O, noch mit Phenylhydrazin (BERGREEN, *B.* 21, 343). Bei längerer Einwirkung von H_2S, in alkoholischer Lösung, oder beim Versetzen einer Lösung von Thiobenzophenon mit KHS und dann mit Salzsäure scheint das Mercaptan $C_{26}H_{20}(SH)_2$ zu entstehen.

Tetramethyldiamidothiobenzophenon $C_{17}H_{20}N_2S = CS[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine 60° warme, alkoholische Lösung von salzsaurem Auramin (FEHRMANN, *B.* 20, 2857; GRAEBE, *B.* 20, 3266). $NH:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2.HCl + H_2S = NH_4Cl + C_{17}H_{20}N_2S$. Aehnlich wirkt CS_2 (F.). $NH:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + CS_2 = CNSH + C_{17}H_{20}N_2S$. Aus Dimethylanilin und $CSCl_2$. Rubinrothe, blauglänzende Blätter oder kantharidengrünes Krystallpulver. Schmelzp.: 202° (BAITHER, *B.* 20, 1732, 3290). 100 Thle. Alkohol lösen bei 18° 0,072 Thle.; 100 Thle. Aether lösen 0,27 Thle.; 100 Thle. $CHCl_3$

lösen bei 18° 4,58 Thle.; 100 Thle. der Lösung in CS_2 enthalten bei 17° 1,15 Thle. (B.). Reichlich löslich in Benzol und Eisessig. Die Lösung in CS_2 ist dunkelroth und im auffallenden Lichte grasgrün. Die dunkle Lösung in konc. HCl wird durch sehr viel Wasser tiefgrün. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter HCl, in H_2S und Tetramethyldiamidobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Beim Kochen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht $CO[C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3).NO_2]_2$. Beim Erhitzen mit $NH_3O.HCl$ und Kalilauge entsteht das Hydroxylaminderivat des Tetramethyldiamidobenzophenons. Beim Glühen mit Zinkstaub werden ZnS, Dimethylanilin und Tetramethyldiamidodiphenylmethan $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ gebildet. Beim Versetzen der Lösung in CS_2 mit $CSCl_2$ scheidet sich ein sehr unbeständiger Farbstoff $C_{17}H_{20}N_2S + CSCl_2$ (?) in goldgrünen Krusten ab, der sich in Wasser mit tiefblauer Farbe löst. Versetzt man die Lösung des Ketons $C_{17}H_{20}N_2S$ in $CHCl_3$ mit $CSCl_2$ und lässt an der Luft verdunsten, so scheiden sich farblose Krystalle $CCl_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + CHCl_3$ aus, die durch Wasser in $CHCl_3$, HCl und $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ zerlegt werden (BAITHER; KERN, *B.* 20, 2857). Bei mehrtägigem Erhitzen mit Benzylchlorid auf 100° entsteht der Körper $CCl_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (B., *B.* 20, 3291). Derselbe bildet ein graugrünes Pulver, das sich beim Schmelzen zersetzt. Es löst sich nur spurenweise in Benzol und $CHCl_3$. Von Wasser wird es in HCl und Tetramethyldiamidobenzophenon zerlegt. Acetylchlorid und Benzoylchlorid liefern mit Tetramethyldiamidothiobenzophenon unbeständige Additionsprodukte (B., *B.* 20, 3294). Bei 2tägigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein grünschwarzes Pulver $C_{38}H_{46}N_4SO_4$ (B., *B.* 20, 3294). Beim Erhitzen von Tetramethyldiamidothiobenzophenon mit Anilin auf 150° entsteht nur $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf 150° wird aber Phenylauramin gebildet. Phenylhydrazin regenerirt schon bei 100° die Verbindung $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$.

Jodmethylat $C_{17}H_{20}N_2S + CH_3J$. Kantharidengrüne Blättchen (BAITHER). Zersetzt sich bei 108°. Löst sich in Wasser mit tief blaugrüner Farbe. Wenig löslich in Aether. Färbt Seide grün.

Diphenylmethylenäthylendisulfid $C_{15}H_{14}S_2 = (C_6H_5)_2.C\langle{S \atop S}\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Aus Benzophenon und Dithioglykol (FASBENDER, *B.* 21, 1477). — Lange, breite Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 106°.

Benzophenonphenylmerkaptol $C_{25}H_{20}S_2 = (C_6H_5)_2.C(S.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein erwärmtes und mit wenig $ZnCl_2$ versetztes Gemisch aus 1 Mol. Benzophenon und 2 Mol. Thiophenol (BAUMANN, *B.* 18, 888). — — Kurze, glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 139°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Diphenylmethylendithioglykolsäure $C_{17}H_{16}S_2O_4 = (C_6H_5)_2.C(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Benzophenon, Thioglykolsäure und etwas $ZnCl_2$ (BONGARTZ, *B.* 21, 483). — Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmilzt bei 175—176°, unter Verlust von CO_2 und $CH_3.SH$.

Benzophenondisulfonsäure $C_{13}H_{10}S_2O_7 = CO(C_6H_4.SO_3H)_2$ (?). *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure (STÄDEL, *A.* 194, 314). Wie es scheint entstehen 2 isomere Säuren. Man sättigt das Produkt mit Baryt und reinigt das Baryumsalz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser. — Die freie Säure krystallisirt nicht. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie Phenol und p-Oxybenzoësäure. — $Ba.C_{13}H_8S_2O_7$. Nadeln. — Das Kupfersalz krystallisirt aus Wasser und Alkohol in kleinen, grünen Blättchen.

Chlorid $C_{13}H_8S_2O_5.Cl_2 = CO(C_6H_4.SO_2Cl)_2$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz und PCl_5 (BECKMANN, *B.* 8, 992). — Mikroskopische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 121,5°.

Tetrachlorid $C_{13}H_8S_2O_4.Cl_4 = CCl_2(C_6H_4.SO_2Cl)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_{13}H_8S_2O_5Cl_2$ und (4 Mol.) PCl_5 (BECKMANN). Man behandelt das Produkt mit CS_2, wobei sich nur das Tetrachlorid löst. — Amorph. Schmelzp.: 128—129°. Schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Benzophenonsulfon $C_{13}H_8SO_3 = SO_2(C_6H_4)_2.CO$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure (BECKMANN, *B.* 6, 1112). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 186—187°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, löslich in Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200°, in eine isomere (?) Modifikation über, die bei 174—175° schmilzt und aus Aetheralkohol in citronengelben, kurzen, vierseitigen Säulen krystallisirt (BECKMANN, *B.* 8, 992).

p-Oxybenzophenon (p-Benzoylphenol) $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Das Benzoat entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Phenol mit 2 Mol. Benzoylchlorid erst für sich und dann unter Zusatz von etwas Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1245). (Benzoylchlorid wirkt, bei Gegenwart von Chlorzink, heftig auf Phenylacetat ein und er-

zeugt quantitativ Phenylbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_5$) (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 11, 2268). Beim Behandeln von p-Amidobenzophenon mit salpetriger Säure (DÖBNER, *A.* 210, 275). Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ auf ein Gemenge von Phenol und Zinkstaub entsteht Benzoylphenol (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 9, 1919). Bequemer lässt sich Benzoylphenolbenzoat gewinnen durch Behandeln von Phenylbenzoat mit Benzotrichlorid und Zinkoxyd (oder mit Benzoylchlorid und Chlorzink) (DÖBNER, *A.* 210, 249). — *Darstellung.* Man erwärmt 30 g Phenol mit 45 g Benzoylchlorid, giebt, wenn keine Salzsäure mehr entweicht, 45 g Benzoylchlorid hinzu und erhitzt das Gemisch mehrere Stunden lang auf 180°, unter zeitweiligem Zusetzen einer Messerspitze voll trockenen Chlorzinks. Der gebildete Benzoësäureester wird mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und, durch CO_2, das Benzoylphenol gefällt. Man krystallisirt es aus verdünntem Alkohol um (DÖBNER). — Blättchen (aus wässerigem Alkohol), derbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 134°. Destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Löst sich, nach Art der Phenole, in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, bei möglichst niedriger Temperatur, in Benzol und p-Oxybenzoësäure. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Diphenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$, neben wenig Benzol, gebildet. Wird von Natriumamalgam, bei gewöhnlicher Temperatur, in Benzhydrylphenol $C_{13}H_{12}O_2$ (s. Bd. II, S. 712) übergeführt. — Corallinartiger Farbstoff $\begin{matrix} OH.C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix}$ (?) aus Oxybenzophenon, Phenol und Schwefelsäure: CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1350.

Methyläther $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Aus p-Oxybenzophenon, KOH und CH_3J; bei der Oxydation von p-Benzylphenolmethyläther mit $KMnO_4$ (RENNIE, *Soc.* 41, 227). — Große, durchsichtige, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 61—62°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetat $C_{15}H_{12}O_3 = C_{13}H_9O.C_2H_3O_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 81° (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 10, 1970). Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, Benzol.

Benzoat $C_{20}H_{14}O_3 = C_{13}H_9O.C_7H_5O_2$. Blättchen (aus Alkohol), Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 112,5° (DÖBNER, *A.* 210, 251). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, wenig löslich in Wasser, reichlich in Eisessig und Benzol.

Dioxybenzophenone $C_{13}H_{10}O_3$. a. Carbonyldioxydiphenyl (Dioxydiphenylketon) $CO(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Carbonyldiphenylenoxyd mit 3 Thln. KHO (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 285). $C_{13}H_8O_2 + H_2O = C_{13}H_{10}O_3 + H_2$. Sobald die Masse, bei etwa 200°, einen bräunlichen Brei bildet, löst man sie in Wasser, fällt mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Ligroïn um. Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 180° von 1 Thl. Carbonyldiphenylenoxyd mit 2 Thln. KOH und 2 Thl. Alkohol (GRÄBE, FEER, *B.* 19, 2609). — Hellgelbe Prismen oder Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59—60°. Siedet bei 330—340°, dabei theilweise in Carbonyldiphenylenoxyd und H_2O zerfallend. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in Wasser, äußerst löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löst sich in Soda, wird aber dieser Lösung durch Aether entzogen. Die Lösung in wässerigem Alkohol wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Wird durch Erwärmen mit verdünnter HNO_3 oder durch Kochen mit Kalilauge in Carbonyldiphenylenoxyd übergeführt. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 200°, in Phenol und Salicylsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160° entstehen Methylendiphenylenoxyd $CH_2(C_6H_4)_2.O$ (s. Bd. II, S. 635) und dessen Phosphorsäureverbindung, sowie etwas CO_2 und Phenol. Löst sich in K_2CO_3, wird aber aus der Lösung in KOH durch CO_2 gefällt. Liefert mit Hydroxylamin ein bei 99° schmelzendes Derivat (GR., F.). Verbindet sich mit Phenylhydrazin. — $K.C_{13}H_9O_3$. Hellgelbe, rhombische Krystalle (aus Alkohol) (R.). — $K_2.C_{13}H_8O_3$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich gut in Alkohol (GR., F.).

Methyläther $C_{14}H_{12}O_3 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Entsteht neben dem Dimethyläther (s. d.) und wird von diesem getrennt durch Auflösen in Natronlauge (RICHTER). — Glänzende, gelbliche Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 69°.

Dimethyläther $C_{15}H_{14}O_3 = C_{13}H_8O(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Aus Carbonyldioxydiphenyl, KHO, Holzgeist und Methyljodid (RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 287). — Quadratische Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 98° (R.); 104° (GRÄBE, FEER). Schwer löslich in Ligroïn. Unlöslich in Natronlauge. Wird von alkoholischem Kali bei 150° nicht verändert. Liefert mit Hydroxylamin eine bei 188° schmelzende Verbindung $C_{15}H_{15}NO_3$.

Diäthyläther $C_{17}H_{18}O_3 = CO(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 109° (GRÄBE, FEER).

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = C_{13}H_8O(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Aus Carbonyldioxydiphenyl und Acetylchlorid bei 150—160° (RICHTER). — Glasglänzende, wasserhelle Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83° (R.); 96° (GRÄBE, FEER).

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O(C_7H_5O_2)_2$. Glänzende, gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° (RICHTER).

b. op-Dioxybenzophenon (Salicylphenol) $CO(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Bei 12—14stündigem Erhitzen von je 50 g Salicylsäure und Phenol mit 40 g $SnCl_4$ auf 115 bis 120° und zuletzt mehrstündigem Erhitzen auf 125° (MICHAEL, *Am.* 5, 83). — *Darstellung.* Man befreit das Produkt vom Phenol durch Destillation mit Wasser, kocht es dann mit stark überschüssiger Sodalösung und fällt die Lösung durch CO_2. Der Niederschlag wird gereinigt durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit CO_2; man krystallisirt ihn hierauf zweimal aus Benzol und dann aus Alkohol um. — Pyramiden (aus Benzol); glänzende, blassgelbe Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 143—144°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol oder Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Giebt mit $SnCl_4$ eine in hellgelben Nadeln krystallisirende Verbindung, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Natriumamalgam in das Alkoholphenol $C_{13}H_{12}O_3$ übergeführt. Zerfällt, beim Schmelzen mit KOH oder NaOH, in Phenol und p-Oxybenzoësäure. — $Na_2.C_{13}H_8O_3$ (bei 100°). Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_{13}H_8O_3 + H_2O$. Hellgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit $AgNO_3$.

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = C_{13}H_8(C_2H_3O)_2O_3$. *Darstellung.* Aus Salicylphenol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MICHAEL). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 84—85°. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, Benzol und heifsem Wasser.

Carbonyldiphenylenoxyd (o-Benzophenonoxyd, Diphenylenketonoxyd) $C_{13}H_8O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle O$ oder $\begin{matrix}C_6H_4.O\\ \vdots \\C_6H_4.CO\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Methylendiphenylenoxyd $CH_2\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle O$ durch CrO_3 und Essigsäure (MERZ, WEITH, *B.* 14, 192). Bei der Einwirkung von $POCl_3$ oder P_2O_5 auf Dinatriumsalicylat $Na_2.C_7H_4O_3$; bei der trockenen Destillation von o-chlorbenzoësaurem Natrium; bei der Destillation von Triphenylphosphat mit (fixen) salicylsauren Alkalien (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 275). $PO_4(C_6H_5)_3 + 3C_7H_5O_3.Na = 3C_{13}H_8O_2 + Na_3PO_4 + 3H_2O$. Ebenso aus Triphenylphosphat und m- oder p-oxybenzoësaurem Natrium; aus o-Chlorbenzoylchlorid und Dinatriumsalicylat; aus o-phenylbenzoësaurem Natrium und $POCl_3$ (RICHTER). Phenylsalicylat zerfällt, bei längerem Kochen, völlig in Benzophenonoxyd, CO_2 und Phenol (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 478). $2OH.C_6H_4.CO_2.C_6H_5 = C_{13}H_8O_2 + CO_2 + 2C_6H_5.OH$. Bei mehrstündigem Stehen von Salicylphenyläthersäure $C_6H_5O.C_6H_4.CO_2H$ mit Vitriolöl, oder schneller beim Erwärmen damit (GRAEBE, *B.* 21, 503). Bei der Destillation von Trisalicylosalicylsäure $C_{28}H_{18}O_9$ (s. Bd. II, S. 957) (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 123), von p-oxybenzoësaurem Kalk (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 128), und von Salicylsäure (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 217). Entsteht in geringer Menge beim Ueberleiten von Phenoldämpfen über erhitztes Bleioxyd (?) (BEHR, DORP, *B.* 7, 399). — *Darstellung.* Man kocht Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid, destillirt, wäscht das krystallinische Destillat mit Alkohol und krystallisirt es aus Alkohol um (W. PERKIN, *B.* 16, 339). Man erhitzt je 20 g Triphenylphosphat mit 20 g Natriumsalicylat in einer Retorte von 100 ccm Inhalt. Das nach dem Phenol übergehende, bald erstarrende gelbe Oel fängt man gesondert auf, indem man gleichzeitig einen trockenen Luftstrom durch die Retorte leitet. Das Destillat schüttelt man mit verdünnter Natronlauge, um Phenol und Phenylbenzoësäure zu entfernen, und destillirt es dann mit Wasser, unter Zusatz von etwas Natron, um Diphenyloxyd überzutreiben. Der Rückstand wird aus siedendem Alkohol (von 50 %) und schliefslich aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (RICHTER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174° (M., W.). Destillirt unzersetzt oberhalb 300°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Wenig löslich in heifsem Wasser und Ligroïn (WICHELHAUS, SALZMANN, *B.* 10, 1400). Siedender Alkohol löst 8,5 %, kalter Alkohol 0,7 % Substanz (RICHTER). Wenig löslich in Aether und Benzol, etwas leichter in $CHCl_3$. Löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe und intensiv hellblauer Fluorescenz (GRAEBE, EBRARD, *B.* 15, 1679). Verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin (SPIEGLER, *B.* 17, 808). Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Phenol und Salicylsäure (unter vorheriger Bildung von Dioxydiphenylketon $CO(C_6H_4.OH)_2$. Liefert, beim Zusammenreiben mit Brom, ein bei 211—212° schmelzendes und aus Alkohol in Nadeln krystallisirendes Dibromderivat $C_{13}H_6Br_2O_2$ (BEHR, DORP). Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 160° zu Methylendiphenylenoxyd reducirt. Mit Natriumamalgam entsteht (in alkoholischer Lösung) eine bei 199° schmelzende, krystallisirte Verbindung $C_{26}H_{18}O_3$ (R.). Wird von $KMnO_4$ oder Chromsäuregemisch total verbrannt.

Verbindung mit Methylendiphenylenoxyd (?) $C_{26}H_{18}O_3 = C_{13}H_8O + CH_2(C_6H_4)_2O$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Behandeln einer Lösung von Carbonyldiphenylenoxyd in

Alkohol von 45° mit Natriumamalgam, bei 100° (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 290). Man verdunstet den Alkohol, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn aus $CHCl_3$ um. — Glänzende Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 200°. Sehr schwer löslich in Aether, wenig in Alkohol und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3, Carbonyldiphenylenoxyd. Zerfällt, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170°, in Carbonyldiphenylenoxyd und Methylendiphenylenoxyd.

Dibromcarbonyldiphenylenoxyd $C_{13}H_6Br_2O_2$. *Darstellung.* Man erhitzt Carbonyldiphenylenoxyd 3 Stunden lang mit (2 Mol.) Brom auf 180° und krystallisirt das gebildete Produkt aus Alkohol um (A. PERKIN, *Soc.* 43, 193). — Lange, dünne, durchsichtige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210°. Sublimirt in Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, mäfsig löslich in kochendem Eisessig, leicht in Benzol und Ligroïn. Wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht zersetzt.

Dinitrocarbonyldiphenylenoxyd $C_{13}H_6N_2O_6 = C_{13}H_6(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methylendiphenylenoxyd oder von Carbonyldiphenylenoxyd mit rauchender Salpetersäure (WICHELHAUS, SALZMANN, *B.* 10, 1401).

a. α-Derivat. *Darstellung.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des β-Derivates (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 292). — Glänzende, feine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 145—150°. Leicht löslich in heifsem Benzol und Alkohol.

b. β-Derivat. *Darstellung.* Man trägt allmählich das Carbonyldiphenylenoxyd in ein Gemisch aus gleichen Theilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) und Vitriolöl ein, wäscht das ausgeschiedene Produkt mit Salpetersäure, dann mit Wasser und krystallisirt es aus Benzol oder Alkohol um (A. PERKIN, *Soc.* 43, 189). — Durchsichtige Blättchen (aus Benzol); feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 260° (W., S); 262° (P.). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Benzol und $CHCl_3$. Sublimirt in Nadeln.

Diamidocarbonyldiphenylenoxyd $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_{13}H_6(NH_2)_2O_2$. *Bildung.* Aus Dinitrocarbonyldiphenylenoxyd mit Sn und HCl (GRAEBE, *B.* 16, 862; A. PERKIN, *Soc.* 43, 190). — Orangefarbene, flache Nadeln (aus Benzol); rubinrothe, prismatische Nadeln (aus Alkohol von 45%). Liefert, beim Erhitzen mit HCl auf 240°, Dioxycarbonyldiphenylenoxyd. — $C_{13}H_{10}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Salzes $C_{13}H_{10}N_2O_2.2HCl$ mit $PtCl_4$ und Alkohol. Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol, dabei in das Salz $(C_{13}H_{10}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$ übergehend. Dieses in rothbraunen Nadeln krystallisirende Salz entsteht auch beim Versetzen des Hydrochlorides $C_{13}H_{10}N_2O_2.HCl$ mit $PtCl_4$ (P.).

Dioxycarbonyldiphenylenoxyd $C_{13}H_8O_4 = C_{13}H_6(OH)_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diamidocarbonyldiphenylenoxyd mit verdünnter Salzsäure auf 220—260° (GRAEBE, *B.* 16, 863). — Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 330°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien. Isomer mit Euxanthon (S. 104).

Carbonyldiphenylenoxydisulfonsäure $C_{13}H_8S_2O_8 = C_{13}H_6O_2(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man erwärmt Carbonyldiphenylenoxyd so lange mit rauchender Schwefelsäure, bis die Lösung nicht mehr durch Wasser gefällt wird (A. PERKIN, *Soc.* 43, 192). — Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{13}H_6S_2O_8 + H_2O$. Kleine Nadeln. Mäfsig löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem. Wird erst bei 160° wasserfrei.

Isocarbonyldiphenylenoxyd (Oxydiphenylenketon) $C_{13}H_8O_2 = CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3.OH}$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Salicylsäureester oder auf Mononatriumsalicylat (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 294). — *Darstellung.* Man erwärmt Salicylsäureester mit etwas überschüssigem Phosphoroxychlorid auf 40°, giefst die warme Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Phosphorsäure ab und destillirt sie, in Quantitäten von 40 g, nach dem Zusatz von etwas gepulvertem Kochsalz. Das bald erstarrende Destillat wird abgesaugt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Entsteht auch, neben Phenoxylsalicylsäure, beim Erwärmen von o-Diazobenzoësäuresulfat mit Phenol (GRIESS, *B.* 21, 981). — Nadeln. Schmelzp.: 91° (R.) 96° (GR.). Leicht löslich in Alkohol und besonders in Aether; löslich in Soda. Zersetzt sich etwas beim Destilliren. Wird durch Schmelzen mit Kali nicht verändert. Wird von $KMnO_4$ und von CrO_3 + Eisessig total verbrannt. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Benzophenon, Diphenylenoxyd, CO_2 und Wasserstoff. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Diphenyl gebildet. Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid sind ohne Wirkung.

Bromisocarbonyldiphenylenoxyd $C_{13}H_7BrO_2$. *Darstellung.* Aus Isocarbonyldiphenylenoxyd und Bromwasser (RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 302). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193°.

Nitroisocarbonyldiphenylenoxyd $C_{13}H_7NO_4 = C_{13}H_7(NO_2)O_2$. *Darstellung.* Man löst Isocarbonyldiphenylenoxyd in rauchender Salpetersäure, erwärmt kurze Zeit und fällt

mit Wasser (RICHTER). — Nadeln. Schmelzp.: 224°. Löslich in Benzol und Eisessig; leicht in Natronlauge.

Dinitroisocarbonyldiphenylenoxyd $C_{13}H_6N_2O_6 = C_{13}H_6(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Bei ½stündigem Erwärmen von Isocarbonyldiphenylenoxyd mit rauchender Salpetersäure (RICHTER). — Gelbliches Krystallpulver. Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in Benzol.

Disulfonsäure $C_{13}H_6O_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Isocarbonyldiphenylenoxyd mit Vitriolöl auf 100° (RICHTER). — Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_{13}H_6S_2O_8 + H_2O$. Nadeln.

c. p- (oder α-) Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Die Aether des p-Dioxydiphenylmethans: $CH_2(C_6H_4.OC_2H_5)_2$, $CH_2(C_6H_4.OC_7H_5O)$ gehen, beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure, in Aether des Dioxybenzophenons über (GAIL, STAEDEL, *A.* 194, 334). Beim Behandeln von α-Diamidobenzophenon mit salpetriger Säure (STAEDEL, *A.* 218, 354). Beim Erhitzen eines Gemenges von p-Oxybenzoësäure und Phenol mit $SnCl_4$ auf 120° (MICHAEL, *Am.* 5, 86). Aurin zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250°, in Phenol und Dioxybenzophenon (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1348). $C_{19}H_{14}O_3 + H_2O = C_6H_5.OH + C_{13}H_{10}O_3$. Dioxybenzophenon entsteht ferner beim Erhitzen von Rosanilin mit Wasser auf 270° (LIEBERMANN, *B.* 6, 951; 11, 1435); beim Schmelzen von 1 Thl. Phenolphtaleïn mit 4 Thln. Aetzkali: $(OH.C_6H_4)_2.C\langle{}^{O}_{C_6H_4}\rangle CO + H_2O = C_{13}H_{10}O_3 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) (BURKHARDT, BAEYER, *A.* 202, 126). — Scheidet sich aus warmer, koncentrirter, wässeriger Lösung in kleinen, tafelförmigen Krystallen und bei weiterem Erkalten in langen Nadeln aus. Schmelzp.: 206° (BURKHARDT, BAEYER; LIEBERMANN); 210° (GAIL, STAEDEL; CARO, GRAEBE). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Holzgeist, Aether, Aceton, warmem Eisessig und heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser; fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Löst sich in Alkalien und Erden und wird aus der Barytlösung durch CO_2 wieder abgeschieden. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in CO_2 und Phenol. Erwärmt man Dioxybenzophenon mit PCl_3, destillirt das überschüssige Phosphorchlorür ab und erhitzt den Rückstand mit Phenol und Schwefelsäure, so wird Aurin gebildet (CARO, GRAEBE). Von Natriumamalgam wird Dioxybenzophenon wahrscheinlich zu Dioxybenzhydrol $(OH.C_6H_4)_2.CH(OH)$ reducirt, das aber leicht in das Kondensationsprodukt $C_2H_2.(C_6H_4.OH)_4$ übergeht. Erhitzt man die durch Natriumamalgam reducirte farblose Lösung, so wird sie roth, die Färbung verschwindet aber beim Erkalten; Salzsäure färbt die farblose Lösung orangegelb und scheidet, beim Kochen, einen orangegelben Niederschlag ab, der sich in wenig Natronlauge mit violettblauer Farbe löst.

Tetrabromdioxybenzophenon $C_{13}H_6Br_4O_3 = CO.(C_6H_2Br_2.OH)_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von 5 Thln. Dioxybenzophenon in 30 Thln. Alkohol allmählich mit einer Lösung von 6 Thln. Brom in 10 Thln. Eisessig (BAEYER, BURKHARDT). — Lange Nadeln oder kurze Prismen oder Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 213—214°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Holzgeist und Aceton, fast unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2. Löslich in verdünnten Alkalien. — $Ba.C_{13}H_4Br_4O_3$. Scheidet sich aus einer mit $BaCl_2$ versetzten, ammoniakalischen Lösung krystallinisch ab.

Dimethyläther $C_{15}H_{14}O_3 = CO(C_6H_4.OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dioxybenzophenon mit alkoholischem Natron und CH_3J; bei der Oxydation von Anisilsäure $(CH_3O.C_6H_4)_2.C(OH).CO_2.H$ mit Eisessig und $K_2Cr_2O_7$ (BOESLER, *B.* 14, 328). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Dibromderivat $C_{15}H_{12}Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung des Dimethyläthers in $CHCl_3$ mit Brom (BOESLER). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 181°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Monäthyläther $C_{15}H_{14}O_3 = C_{13}H_9O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Dioxybenzophenon, alkoholischem Kali und Aethyljodid (GAIL, STAEDEL). — Krystalle. Schmelp.: 146—147°. Löslich in Alkalien.

Diäthyläther $C_{17}H_{18}O_3 = C_{13}H_8O_3.(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Oxydation von Dioxydiphenylmethanäthyläther $CH_2(C_6H_4.OC_2H_5)_2$ mit CrO_3 und Essigsäure (BECK, STAEDEL, *A.* 194, 338). Aus Dioxybenzophenon mit Kali und Aethyljodid (GAIL, STAEDEL). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Unlöslich in Alkalien.

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = C_{13}H_8O_3.(C_2H_3O)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (BAEYER, BURKHARDT); 152° (GAIL, STAEDEL). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Essigsäure, Aceton, $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Alkohol.

Tetrabromdioxybenzophenondiacetat $C_{17}H_{10}Br_4O_5 = C_{13}H_4Br_4O_3(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tetrabromdioxybenzophenon mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, BURKHARDT). — Lange Nadeln.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 181—182° (GAIL, STAEDEL). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas mehr in Eisessig und heiſsem Benzol. Wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge leicht verseift.

Di-p-Oxyphenylacetoxim $C_{13}H_{11}NO_3 = (OH.C_6H_4)_2.C:N.OH$. *Bildung.* Aus p-Dioxybenzophenon und Hydroxylamin (SPIEGLER, *M.* 5, 199). — Gelbes Oel, das langsam krystallinisch erstarrt.

d. β-Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Diamidobenzophenon mit salpetriger Säure (STAEDEL, *A.* 218, 356). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 161—162°. In Wasser leichter löslich als α-Dioxybenzophenon. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, leicht in Phenol und p-Oxybenzoësäure.

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = (C_2H_3O_2)_2.C_{13}H_8O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89—90°.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = (C_7H_5O_2)_2.C_{13}H_8O$. Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102° (ST.).

Unsymmetrische Dioxybenzophenone $C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$.

e. Benzobrenzkatechin. *Bildung.* Das Dibenzoat entsteht beim Erhitzen von 32 g Brenzkatechindibenzoat mit 28 g Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ auf 120° (DÖBNER, *A.* 210, 261). $C_6H_4(C_7H_5O_2)_2 + C_7H_5O.Cl = C_6H_5.CO.C_6H_3(C_7H_5O_2)_2 + HCl$. Man verfährt wie bei der Darstellung von Benzoresorcin. — Kugelförmig gruppirte Nadeln (aus heiſsem Wasser). Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $^1/_2 H_2O$, das bei 110° entweicht. Schmelzp.: 145°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heiſsem, leicht in kaltem Alkohol. Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung reducirt, in der Kälte, Silberlösung; beim Erwärmen entsteht ein Silberspiegel. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive, rein grüne Färbung, welche auf Zusatz eines Tropfens Ammoniumcarbonat blutroth wird.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O(C_7H_5O_2)_2$. Groſse Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 95° (D.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

f. Benzoresorcin. *Bildung.* Der Dibenzoylester des Benzoresorcins entsteht, neben Dibenzoresorcindibenzoat, beim Behandeln eines Gemenges von Resorcindibenzoat mit 2 Mol. Benzoylchlorid und etwas Chlorzink bei 100—120°. Je höher die Temperatur ist, um so mehr entsteht von dem Ester des Dibenzoresorcins (DOEBNER, *A.* 210, 256). — *Darstellung.* Man kocht das Rohprodukt mit Wasser aus, verseift es durch alkoholisches Kali, fällt die Lösung mit CO_2 und entzieht dem Niederschlage durch CS_2 die Oxyketone. Diese werden dann durch Alkohol getrennt, in welchem Benzoresorcin viel leichter löslich ist. — Feine Nadeln (aus heiſsem Wasser). Schmelzp.: 144°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heiſsem, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in kaltem Benzol, leicht in heiſsem. Löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig braunrothe Färbung.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$. Groſse Prismen (aus Eisessig und Alkohol). Schmelzp.: 141° (DÖBNER). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien; wird beim Kochen mit alkoholischem Kali langsam verseift.

Trioxybenzophenon (Salicylresorcin) $C_{13}H_{10}O_4 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_3(OH)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 8 Thln. Salicylsäure mit 15 Thln. Resorcin auf 195—200° (MICHAEL, *Am.* 5, 89). — Glänzende, blassgelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 133 bis 134°. Leicht löslich in heiſsem Alkohol und Benzol. Unlöslich in kalter, verdünnter Sodalösung; löst sich darin beim Erwärmen und wird durch CO_2 wieder ausgefällt. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert, zerfällt aber beim Schmelzen mit Kali in Resorcin und Salicylsäure. Geht beim Schmelzen mit $ZnCl_2$ in das Anhydrid $C_{13}H_8O_3$ über.

Anhydrid (Salicylresorcinäther) $C_{13}H_8O_3 = C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_3(OH)$. *Bildung.* Bei 2 stündigem Erhitzen eines vorher zusammen geschmolzenen Gemenges von 20 g Resorcin und 20 g Salicylsäure mit 15 g $ZnCl_2$ bis zum Schmelzen (MICHAEL, *Am.* 5, 91). Die Schmelze wird in $^1/_4$ l heiſsen Wassers gebracht, das Ungelöste wiederholt mit verdünnter, kalter Natronlauge behandelt, dann mit HCl zerlegt und aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146—147°. Wenig löslich in siedendem Wasser. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Resorcin und Salicylsäure. — Na. $C_{13}H_7O_3$ (bei 100°). Blassgelbe Nadeln erhalten durch Eingieſsen einer alkoholischen Lösung des Anhydrides in überschüssige, wässerige Natronlauge. Wendet man, statt der Natronlauge, eine Lösung von Natriummethylat $CH_3O.Na$ in Alkohol an, so resultirt das Salz $Na.C_{13}H_7O_3 + Na.OH$ (bei 100°), in citronengelben Nadeln. Dasselbe giebt an Wasser oder viel Alkohol einen Theil des Natrons ab.

Acetat $C_{15}H_{10}O_4 = C_{13}H_8O_3.C_2H_3O$. *Darstellung.* Aus dem Anhydrid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MICHAEL). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167—168°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Euxanthon $C_{13}H_8O_4 = CO\langle\begin{smallmatrix}C_6H_3(OH)\\C_6H_3(OH)\end{smallmatrix}\rangle O = \begin{smallmatrix}OH.C_6H_3.O\\OH.C_6H_3.CO\end{smallmatrix}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Euxanthinsäure (STENHOUSE) oder euxanthinsauren Salzen; beim Lösen von Euxanthinsäure in Vitriolöl oder beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Euxanthinsäure in absolutem Alkohol (ERDMANN, *J. pr.* 33, 205). — *Darstellung.* Man löst Euxanthinsäure in Vitriolöl, wäscht das sich ausscheidende Euxanthon mit Wasser und sublimirt es (BAEYER). Darstellung aus Jaune indien: GRAEBE, *B.* 16, 864. — Blassgelbe, breite Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 232°; Dampfdichte = 8,0 (ber. = 7,9) (GRAEBE, EBRARD, *B.* 15, 1677). Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung, in langen Krystallen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in siedendem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird nur durch Bleiessig gefällt. Löslich in Aetzkali und in koncentrirtem Ammoniak. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Hydrochinon und Euxanthonsäure. Mit HNO_3 entsteht erst Trinitroeuxanthon und dann Trinitroresorcin. Wird von Eisenchlorid grün gefärbt (BAEYER). — Mit Natriumamalgam wird ein farbloses, flockiges Reduktionsprodukt erhalten, das sich an der Luft rasch schwarzviolett färbt. Es ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Ligroïn; löst sich mit rother Farbe in Alkohol und $CHCl_3$. Mit Acetylchlorid liefert es ein unlösliches, amorphes Pulver und mit PCl_5 ein Chlorid (WICHELHAUS, SALZMANN, *B.* 10, 1398). — Euxanthon verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin (SPIEGLER, *B.* 17, 808). Beim Erhitzen von Euxanthon mit Zinkstaub werden Benzol, Phenol, etwas Diphenyl (?) und Methylendiphenylenoxyd $CH_2(C_6H_4)_2O$ (s. Bd. II, S. 635) gebildet. — $Mg.C_{13}H_6O_4$. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (GRAEBE, EBRARD).

Dimethyläther $C_{15}H_{12}O_4 = C_{13}H_6O_2(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Aus Euxanthon, KOH, CH_3J und Holzgeist (GRAEBE, EBRARD). — Blassgelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, sehr leicht in heißem Alkohol.

Diäthyläther $C_{17}H_{16}O_4 = C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)_2$. Lange Säulen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 126° (GR., EBR.).

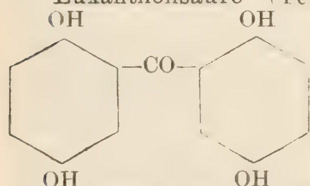
Diacetyleuxanthon $C_{17}H_{12}O_6 = C_{13}H_6O_4(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Euxanthon mit Essigsäureanhydrid (WICHELHAUS, SALZMANN). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 185°. Wenig löslich in Aether, löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol.

Dibenzoat $C_{27}H_{16}O_6 = C_{13}H_6O_2(C_7H_5O_2)_2$. Braungelbe Kryställchen (aus Anilin). Schmelzp.: 214° (GR., EBR.). Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; leicht löslich in siedendem Anilin.

Dichloreuxanthon $C_{13}H_6Cl_2O_4$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Dichloreuxanthinsäure in Vitriolöl (ERDMANN, *J. pr.* 37, 397). — Gelbes Pulver.

Trinitroeuxanthon $C_{13}H_5(NO_2)_3O_4$. *Darstellung.* Man erwärmt Euxanthon mit Salpetersäure bis stürmische Einwirkung erfolgt, entfernt dann das Feuer und bindet das ausgeschiedene Trinitroeuxanthon an NH_3 (ERDMANN). — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Wird von Salpetersäure in Trinitroresorcin übergeführt. Die Alkalisalze werden nicht durch überschüssiges Alkalicarbonat gefällt. — Das Ammoniaksalz $NH_4.C_{13}H_4(NO_2)_3O_4$ bildet schwarzrothe Körner.

Euxanthonsäure (Tetraoxybenzophenon) $C_{13}H_{10}O_5 = CO[C_6H_3(OH)_2]_2$ =



. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrochinon, beim Schmelzen von Euxanthon mit Kali (BAEYER, *A.* 155, 259). — Krystallisirt aus heißem Wasser, beim Abkühlen, in gelben Warzen, beim Abdampfen in langen, gelben Nadeln. In Wasser viel leichter löslich als Euxanthon. Die gelbe Lösung in Kali wird an der Luft rasch dunkel. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Zerfällt, beim Schmelzen, in Wasser und Euxanthon; dieselbe Umwandlung erfolgt beim Kochen der Säure mit ammoniakhaltigem Wasser. — $Pb_2.C_{13}H_6O_5$. Röthlichgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleiessig.

Hexaoxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_7 = CO[C_6H_2(OH)_3]_2$. **Anhydropyrogallolketon** $C_{13}H_8O_6 = O[C_6H_2(OH)_2]_2.CO$. *Bildung.* Galleïn (s. Bd. II, S. 1323) zerfällt, beim Schmelzen

mit Kali, in Benzoësäure und Anhydropyrogallolketon (BUCHKA, *A.* 209, 270). $C_{20}H_{10}O_7 + H_2O + H_2 = C_7H_6O_2 + C_{13}H_8O_6$. — Hellbraunes Krystallpulver. Schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Alkohol und Aceton. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Löst sich in Natronlauge mit gelbbrauner Farbe. Wird von PCl_5 schwer angegriffen. Wird, in essigsaurer Lösung, durch Natrimamalgam reducirt.

Tetracetat $C_{21}H_{16}O_{10} = C_{13}H_4(C_2H_3O_2)_4O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Anhydropyrogallolketon mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Kleine Würfel (aus Benzol). Schmelzp. 237°.

Diamidohydroakridinketon $C_6H_4\langle{NH \atop CO}\rangle C_6H_2(NH_2)_2$ s. Basen $C_nH_{2n-15}N$.

2. Ketone $C_{14}H_{12}O$.

1. **o-Phenyltolylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben der p-Verbindung, beim Erhitzen von Benzoësäure mit Toluol und P_2O_5 auf 200° (KOLLARITS, MERZ; siehe p-Phenyltolylketon). — Wird bei —18° nicht fest (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2301). Siedep.: 315—316° (i. D.). Liefert, bei 8tägigem Kochen, viel Anthracen, aber keine Spur Anthrachinon. Geht beim Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen $C_{14}H_{10}$ über. Wird o-Phenyltolylketon in Dampfform über erhitztes Bleioxyd geleitet, so entsteht Anthrachinon (Unterschied von p-Tolylphenylketon, welches keine Anthracenderivate liefert) (BEHR, DORP, *B.* 6, 754). Geht, beim Behandeln mit Chromsäuregemisch, in o-Benzoylbenzoësäure (Schmelzp.: 85—87°) über; beim Oxydiren mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Anthrachinon (BEHR, DORP, *B.* 7, 16). Chlor erzeugt, bei 110—120°, Anthrachinonchlorid $C_{14}H_8Cl_2O$.

Dimethylamidophenyltolylketon $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Benzoësäure, Dimethyl-o-Toluidin und P_2O_5 (O. FISCHER, *A.* 206, 91). — Glänzende Spiefse (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67°; Siedep.: 350—360°.

Dioxyphenyltolylketon $C_{14}H_{12}O_3 = (OH.C_6H_3.CH_3).CO.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rosolsäure mit Wasser auf 220—250° (GRAEBE, CARO, *A.* 179, 196). $\left.{OH.C_6H_4 \atop (OH.C_6H_3.CH_3)}\right\rangle C\langle{C_6H_4 \atop O} + H_2O = C_{14}H_{12}O_3 + C_6H_5.OH$ (Phenol). — Krystalle. Schmelzp.: 200°. Löslich in kochendem Wasser.

Diacetat $C_{18}H_{16}O_5 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}O$. Nadeln. Schmelzp.: 148—150° (GR., C.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

Trioxyphenyltolylketon $C_{14}H_{12}O_4 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_2(CH_3)(OH)_2$. Das Anhydrid dieses Ketons (Salicylorcinäther $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_4\langle{O \atop CO}\rangle C_6H_2\langle{OH \atop CH_3}$ entsteht durch Zusammenschmelzen von 10 Thln. Salicylsäure mit 10 Thln. Orcin und 8 g $ZnCl_2$ (MICHAEL, *Am.* 5, 95). Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, dann mit Sodalösung ausgezogen und endlich wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Strohgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — $Na.C_{14}H_9O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange, gelbe Nadeln. — $Na.C_{14}H_9O_3.NaOH$ (?).

Acetat $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_9O_3.C_2H_3O$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 151—152°. (MICHAEL). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

2. **m-Phenyltolylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus m-Toluylsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2300). Bei der Oxydation von m-Benzyltoluol mit verdünnter HNO_3 (SENFF, *A.* 220, 251). — Flüssig. Siedep.: 314 bis 316° (i. D.) bei 745 mm; spec. Gew. = 1,088 bei 17,5° (S.). Mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, m-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$. Giebt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Benzyltolyl $C_7H_7.C_7H_7$.

Dinitrophenyltolylketon $C_{14}H_{10}N_2O_5 = C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Dinitro-m-Benzyltoluol mit CrO_3 und Eisessig (SENFF, *A.* 220, 236). — Kurze, glänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, heifsem Eisessig oder Alkohol.

3. **p-Phenyltolylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Toluol und P_2O_5 auf 180—200° entstehen festes Para- und öliges Orthophenyltolylketon (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 538). Bei der Oxydation von p-Benzyltoluol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4(CH_3)$ (PLASCUDA, ZINCKE, *B* 7, 982). Beim Glühen eines Gemenges von benzoësaurem und p-tolylsaurem Calcium (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 810). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Toluol und etwas Zink auf 180—200° (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1243) oder besser aus $C_7H_5O.Cl$, Toluol und $AlCl_3$ (ADOR, RILLIET; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 466).

Aus p-Toluylsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (A., R., *B.* 12, 2299). — *Darstellung.* Man erhitzt 3 Thle. Benzoësäure mit 4 Thln. Toluol, 4 Thln. P_2O_5 und 4 Thln. Sand 8—10 Stunden lang auf 200—220°, destillirt das Produkt und krystallisirt das bei 300 bis 315° Siedende aus Aetheralkohol um (THÖRNER, *A.* 189, 84). Ausbeute: 1 Thl. p-Keton und 1,2 Thle. o-Keton. — Grofse Krystalle (aus Aetheralkohol). Dimorph. Aus Benzoësäure und Toluol werden hexagonale Krystalle, Schmelzp.: 55°, erhalten; durch Oxydation von p-Benzyltoluol monokline Krystalle, Schmelzp.: 59—60°. Schmilzt man einen hexagonalen Krystall und berührt ihn dann mit einem monoklinen, so erstarrt er sofort und schmilzt nun bei 59—60°. Die monoklinen Krystalle behalten, nach dem Schmelzen und Berühren mit einem hexagonalen Krystall, ihren früheren Schmelzpunkt (59—60°) (BODEWIG, ZINCKE, *J.* 1876, 2). Siedep.: 326,5° (i. D.). Wenig löslich in kaltem Ligroïn, mäfsig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300°, in Benzol und p-Toluylsäure. Wird von Chromsäuregemisch zu p-Benzoylbenzoësäure $C_7H_5O.C_6H_4(CO_2H)$ oxydirt. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Phenyltolylcarbinol; beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, entstehen zwei Pinakoline $C_{28}H_{24}O$. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (THÖRNER) oder beim Glühen mit Zinkstaub (BEHR, DORP, *B.* 7, 18), in p-Benzyltoluol über. Wird von gelbem Schwefelammonium bei 310—330° zu p-Phenyltolylmethan reduzirt (WILLGERODT, *B.* 20, 2470). Chlor und koncentrirte Salpetersäure wirken substituirend.

p-Benzoylbenzylchlorid $C_{14}H_{11}ClO = C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in, auf 100—110° erhitztes, p-Phenyltolylketon (THÖRNER, *A.* 189, 89). Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es dann aus Alkohol um. — Lange Primen. Schmelzp.: 97—98°. Sehr leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol, heifsem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und Aether. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung wird AgCl abgeschieden.

p-Benzoylbenzylenchlorid $C_{14}H_{10}Cl_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von (2 Mol.) Chlor in, auf 130—140° erhitztes, Phenyltolylketon (THÖRNER). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95°. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Geht, bei längerem Kochen mit Aetzkali, in p-Benzoylbenzoësäure über. Beim Erhitzen mit Silbernitrat und Alkohol auf 150—160° wird AgCl abgeschieden und daneben Silber reducirt (Bildung des Aldehyds $C_7H_5O.C_6H_4.CHO$ (?)).

p-Benzoylbenzotrichlorid $C_{14}H_9Cl_3O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CCl_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von (3 Mol.) Chlor in, auf 150—160° erhitztes, Phenyltolylketon (THÖRNER). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelp.: 111—111,5°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, heifsem Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in kaltem Alkohol oder Eisessig. Sublimirbar. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in p-Benzoylbenzoësäure. Dieselbe Zerlegung erfolgt ziemlich glatt beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180°. Geht beim Erwärmen mit PCl_5 über in das

Pentachloriderivat $C_{14}H_9Cl_5 = C_6H_5.CCl_2.C_6H_4.CCl_3$. Rechteckige, dünne Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 79—80° (THÖRNER). Leicht löslich in Eisessig, Benzol u. s. w. Nicht sublimirbar. Geht beim Kochen mit Alkali oder beim Behandeln mit koncentrirter Salpetersäure in p-Benzoylbenzoësäure über.

Nitrophenyltolylketon $C_{14}H_{11}(NO_2)O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Phenyltolylketon in kalter, rauchender Salpetersäure (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* 7, 983). Beim Erwärmen von p-Benzyltoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (MILNE, *B.* 5, 685). — Breite Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Sublimirt leicht. In heifser Essigsäure, in Benzol und $CHCl_3$ leicht löslich.

Dinitrophenyltolylketon $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O = C_6H_4(NO_2)p.CO.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Dinitro-p-Benzyltoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) oder mit CrO_3 und Essigsäure (PLASCUDA, ZINCKE). — Dicke, gelbliche Nadeln (aus Eisessig), Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Nicht sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, weniger in Aether. Giebt, bei längerem Kochen mit einer Lösung von CrO_3 in Essigsäure, p-Nitrobenzoësäure und Dinitrobenzoylbenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_3$.

Trinitrophenyltolylketon $C_{14}H_9(NO_2)_3O$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Phenyltolylketon oder von Dinitrophenyltolylketon in Salpeterschwefelsäure (PLASCUDA, ZINCKE). — Kleine, gelbliche Krystalle. Schmelp.: 165°. Nicht sublimirbar.

Amidophenyltolylketon $C_{14}H_{13}NO = C_{14}H_{11}(NH_2)O$. *Bildung.* Aus Nitrophenyltolylketon mit Zinn und Salzsäure (MILNE, *B.* 5, 685). — Wird aus den Salzen, durch Natronlauge, als ein lockeres Pulver gefällt. Leicht löslich in Alkohol und Säuren. Die Salze trocknen gummiartig ein.

Methyldiphenylenketonoxyd $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{O}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Bei

längerem Kochen von p-Kresolsalicylat (GRÄBE, FEER, *B.* 19, 2612). — Schmelzp.: 105°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol.

4. **Homobenzophenon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. Die beiden im Folgenden beschriebenen Verbindungen entstehen, neben Dioxybenzophenon u. s. w., beim Erhitzen von Rosanilin mit Wasser auf 270° (LIEBERMANN, *B.* 16, 1927). Dieselben leiten sich vom o- oder p-Phenyltolylketon ab.

a. **Diamidohomobenzophenon** $C_{14}H_{14}N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$. Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter Erweichen etwas über 220°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in verdünnter HCl.

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{22}N_2O_3 = C_{14}H_{10}O(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Diamidohomobenzophenon und Benzoylchlorid (L.). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 226°. Schwer löslich in Alkohol.

b. **Amidooxyhomobenzophenon** $C_{14}H_{13}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$ (?). Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Löslich in verdünnter Salzsäure und verdünnter Kalilauge, schwer in verdünntem NH_3.

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{21}NO_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).NH(C_7H_5O)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193° (L.).

Benzoyltoluidin $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$. **Phtalbenzoyltoluid** $C_{22}H_{15}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3).N.C_8H_4O_2$. *Bildung.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von 75 g Phtal-p-Toluid $CH_3.C_6H_4.N.C_8H_4O_2$ mit 45 g Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ auf 170—180° (FRÖHLICH, *B.* 17, 2679) entstehen zwei isomere Verbindungen $C_{22}H_{15}NO_3$, die sich durch fraktionnirte Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig trennen lassen.

a. α-Derivat. Tetragonale Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 202°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Eisessig.

b. β-Derivat. Krystalle. Schmelzp.: 160°.

5. m-**Acetyldiphenyl** $CH_3.CO.C_6H_4.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Diphenyl, Acetylchlorid und $AlCl_3$, in Gegenwart von CS_2 (ADAM, *Bl.* 47, 688). Entsteht auch bei vorsichtiger Oxydation von m-Aethyldiphenyl $C_6H_5.C_6H_4.CH_2.CH_3$ (ADAM, *Bl.* 49, 101). — Glänzende Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 121°; Siedep.: 325—327°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. Geht durch Oxydation in m-Phenylbenzoësäure über.

6. **Phenylbenzylketon** (Desoxybenzoïn) $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Glühen eines Gemenges von benzoësaurem und α-toluylsaurem Calcium (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 490; 8, 756). Aus α-Toluylsäure, Benzol und P_2O_5 (ZINCKE, *B.* 9, 1771). Aus α-Toluylsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (GRAEBE, BUNGENER, *B.* 12, 1080). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ (ZININ, *A.* 119, 180; 126, 218) oder von Chlorobenzil $C_{14}H_{10}Cl_2O$ (S. 108) (ZININ, *A.* 149, 375) mit Zink und Salzsäure. Beim Erhitzen von Benzoïn mit Zinkstaub oder von Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$ mit Wasser auf 180°; beim Behandeln von Toluylenhydrat $C_{14}H_{14}O$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1.3) in der Kälte (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 59). Beim Behandeln von Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ mit alkoholischem Schwefelammonium (ZININ, *J. pr.* 33, 35) oder mit alkoholischem KHS (JENA, *A.* 155, 87). Tolan $C_6H_5.C : C.C_6H_5$ löst sich, beim Erwärmen, in Vitriolöl; wird die Lösung mit Wasser destillirt, so entweicht Desoxybenzoïn (BEHAL, *Bl.* 49, 338). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Vol. Bromstilben mit 4 Vol. Wasser 6 Stunden lang auf 180—190° und krystallisirt das Produkt aus Alkohol um (LIMPRICHT, SCHWANERT). Man erhitzt 20 g Benzoïn mit 60 g Alkohol (von 75%) und 10 g granulirtem Zink zum Kochen, giefst 20 g mit Salzsäuregas gesättigten Alkohol (von 80%) hinzu und kocht 2—3 Stunden lang, bis eine Probe der Lösung, beim Erwärmen mit Wasser, keine Flocken von Benzoïn abscheidet. (In letzterem Falle muss noch salzsäurehaltiger Alkohol zugesetzt werden). Man fügt schliefslich noch 10 g salzsäurehaltigen Alkohols hinzu, verdunstet auf die Hälfte, fällt die abgegossene Lösung mit heifsem Wasser und giefst vom gefällten Desoxybenzoïn sofort ab. Aus dem Filtrat krystallisirt Hydrobenzoïn aus. Das gefällte Desoxybenzoïn bringt man, durch Abkühlen, zum Erstarren, presst ab und destillirt es in Portionen von 10 g (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1296). — Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°; Siedep.: 320—322° (kor.) (M., O.). Siedep.: 177,4—177,6° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, BERNS, *B.* 20, 1392). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol und Aether. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 186°, in Stilben $C_{14}H_{12}$ und dann in Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ über. Wird von Natriumamalgam zu dem Pinakon $C_{28}H_{26}O_2$ und dann zu Toluylenhydrat $C_{14}H_{14}O$ reducirt. Das Pinakon $C_{28}H_{26}O_2$ entsteht auch beim Behandeln von Desoxybenzoïn mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) entstehen Benzil $C_{14}H_{10}O_2$, Nitrobenzil $C_{14}H_9(NO_2)O_2$ und p-Nitrobenzoësäure (ZININ, *A. Spl.* 3, 153). PCl_5 erzeugt Chlorstilben $C_{14}H_{11}Cl$. Brom wirkt substituirend. Wird von

Benzoylchlorid nicht angegriffen. Bleibt Desoxybenzoïn mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali an der Luft stehen, so werden Benzoësäure und Benzamaron $C_{70}H_{56}O_4$ gebildet. Erhitzt man beide Körper im Rohr auf 150°, so erhält man Toluylenhydrat $C_{14}H_{14}O$ und Diäthylcarbonbenzoësäure $3C_{14}H_{12}O + 2C_2H_5.OH = 2C_{14}H_{13}(OH) + C_{18}H_{18}O_2 + H_2O$ (L., SCH.). Obgleich sich kein Natriumsalz des Desoxybenzoïns darstellen lässt, so erhält man doch aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und Alkyljodiden Alkylderivate des Desoxybenzoïns. Ebenso resultirt aus Desoxybenzoïn, C_2H_5ONa und Chloressigester der Ester $C_{16}H_{13}O_3.C_2H_5$. Aus Desoxybenzoïn, $C_2H_5.ONa$ und salpetriger Säure entsteht Benziloxim $C_6H_5.C(N.OH).CO.C_6H_5$. Aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und $CSCl_2$ entsteht Thiocarbonyldesoxybenzoïn $C_{14}H_{10}O.CS$. Aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und Brommalonsäureester (oder Bromdesoxybenzoïn) entsteht das Diketonbidesyl $C_{28}H_{22}O_2$. Aus Desoxybenzoïn, C_2H_5ONa und Jod resultirt Isobidesyl $C_{28}H_{22}O_2$.

Desoxybenzoïnoxim $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CH_2.C(N.OH).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Desoxybenzoïn und NH_3O (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1298). — Lange, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°.

Chlordesoxybenzoïn $C_{14}H_{11}ClO = C_6H_5.CHCl.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 1—2 Minuten langem Erwärmen auf 70—80° von je 5 g Dichlordesoxybenzoïn mit verdünnter Essigsäure (3 Thle. Eisessig, 1 Thl. Wasser) und Eisenpulver (LACHOWICZ, *B.* 17, 1163). — Dickes, gelbes Oel, das unter 0° krystallisirt. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Wasser und Alkalien. Zersetzt sich bei der Destillation. Wird durch Essigsäure und Eisen zu Desoxybenzoïn reducirt. Wird von Salpetersäure zu Benzil oxydirt.

Dichlordesoxybenzoïn $C_{14}H_{10}Cl_2O = C_6H_5.CCl_2.CO.C_6H_5$ — s. Benzil $C_{14}H_{10}O_2$.

Chlorobenzil (Dichlordesoxybenzoïn) $C_{14}H_{10}Cl_2O = C_6H_5.CCl_2.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzil mit etwas mehr als der äquivalenten Menge PCl_5 (ZININ, *A.* 119, 177). — Kurze, dicke, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp. 71° (Z.); 61° (LACHOWICZ, *B.* 17, 1162). Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Benzoylchlorid. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. Zerfällt, mit alkoholischer Silberlösung, in AgCl und Benzil. Wird, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Benzoësäure und Bittermandelöl zerlegt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° und leichter beim Erhitzen mit Alkohol tritt Spaltung in Salzsäure und Benzil ein. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, geht es fast glatt in Desoxybenzoïn $C_{14}H_{12}O$ über. Dagegen wird es, in essigsaurer Lösung, von Zinkstaub zuerst zu Desoxybenzoïn und endlich zu Stilben reducirt (ZININ, *J.* 1880, 614). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200° wird Tolantetrachlorid $C_{14}H_{10}Cl_4$ gebildet (ZININ, *A.* 149, 374).

Bromdesoxybenzoïn $C_{14}H_{11}BrO = C_6H_5.CO.CHBr.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Desoxybenzoïn (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 68). — Warzen. Schmelzp.: 50° (L., SCHW.); 54—55° (KNÖVENAGEL, *B.* 21, 1355). Leicht löslich in Aether und in heifsem Weingeist. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 160°, in Benzil $C_{14}H_{10}O_2$, Desoxybenzoïn und HBr. Auch beim Vermischen mit alkoholischer Silberlösung wird alles Brom (als AgBr) abgeschieden.

Dibromdesoxybenzoïn $C_{14}H_{10}Br_2O = C_6H_5.CO.CBr_2.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf eine ätherische Desoxybenzoïnlösung (L., SCH.; ZININ, *A.* 126, 221). — Prismen. Schmelzp.: 110—112° (L., SCH.). Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol. Löslich in 8 Thln. kochendem Alkohol (von 85 %) (Z.). Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 160°, in Benzil und HBr. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in Desoxybenzoïn und Toluylenhydrat $C_{14}H_{14}O$ über. Durch alkoholische Silberlösung wird alles Brom ausgefällt und Benzil gebildet.

Isonitrosodesoxybenzoïn $C_6H_5.CO.C(N.OH).C_6H_5$ s. Benzil.

Nitrodesoxybenzoïn $C_{14}H_{11}(NO_2)O$. *Darstellung.* Man trägt in kleinen Antheilen (zu 1/3 g) Desoxybenzoïn in (5 Thle.) durch Eis abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,475) ein und fällt die Lösung mit Wasser. Der Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit Aether gewaschen und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt (GOLUBEW, Ж. 11, 99). — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 140—142°. Löst sich in 597 Thln. kaltem und 22,5 Thln. kochendem Alkohol (von 95 %). Sehr schwer löslich in kochendem Aether, ziemlich löslich in kochendem Eisessig oder Toluol. Giebt mit alkoholischem Kali eine violette Färbung. Wird von CrO_3 zu Benzoësäure und p-(?) Nitrobenzoësäure oxydirt.

Dinitrodesoxybenzoïn $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$. *Bildung.* Entsteht in drei isomeren Modifikationen beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Desoxybenzoïn in 5 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) bei 0° (GOLUBEW, Ж. 13, 23). Man giefst die Lösung in Eiswasser, wäscht den Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn, um beigemengtes Harz zu entfernen, zunächst aus Aether und dann aus einem Gemisch von Alkohol und

Benzol um. Dann löst man das Gemenge in kochendem, mit wenig Essigsäure angesäuertem Alkohol und erhält, durch Abkühlen, zunächst grofse, gelbe Nadeln der γ-Modifikation. Man giefst ab und sammelt die später sich ausscheidenden kleinen Nadeln der α- und β-Modifikation, welche durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden. Die β- und γ-Modifikation entstehen nur in sehr kleiner Menge. — Dieselben drei Dinitrodesoxybenzoïne entstehen beim Auflösen des harzigen Nebenproduktes von der Darstellung des Mononitrodesoxybenzoïns in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48).

α-Modifikation. Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 112—114°. Löslich in 565 Thln. kalten und in 12 Thln. kochenden Alkohols (von 95 %); leicht löslich in kochendem Benzol oder Eisessig, sehr wenig in kochendem Aether. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure Isodinitrobenzil, m- und p-Nitrobenzoësäure.

β-Modifikation. Grofse, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 124—125°. Löslich in 780 Thln. kalten und in 24 Thln. kochenden Alkohols (von 95 %). In kochendem Benzol oder Eisessig weniger löslich als die α-Modifikation. Giebt mit Sn und HCl eine krystallisirte, bei 280° schmelzende Base, deren krystallisirtes Platinsalz der Formel $C_{14}H_{10}(NH_2)_2$. 2HCl.$PtCl_4$ entspricht. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure m-Nitrobenzoësäure, aber kein Isodinitrobenzil.

γ-Modifikation. Grofse, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 154—155°. Löslich in 1497 Thln. kalten und in 53 Thln. kochenden Alkohols. Giebt mit Sn und HCl eine krystallisirte, oberhalb 280° schmelzende Base. Bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure wird nur Isodinitrobenzil erhalten.

Amidodesoxybenzoïn $C_{14}H_{11}(NH_2)O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrobenzil $C_{14}H_9(NO_2)O_2$ (Golubew, Ж. 6, 114) oder von Nitrodesoxybenzoïn (Golubew, Ж. 11, 101) mit Zinn und Salzsäure. — Dünne Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 95°. Löslich in 302 Thln. kochenden Wassers, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. — $C_{14}H_{13}NO.HCl$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Ziemlich löslich in heifsem Wasser, schwerer in Alkohol. 1 Thl. löst sich in 396 Thln. kalten Wassers. — $(C_{14}H_{13}NO.HCl)_2$. $PtCl_4$. — $(C_{14}H_{13}NO)_2.H_2SO_4$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt nicht bei 230°.

Diamidodesoxybenzoïn — s. β- und γ-Dinitrodesoxybenzoïn.

Thiocarbonyldesoxybenzoïn $C_{15}H_{10}SO = C_6H_5.C(CS).CO.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und $CSCl_2$ (gelöst in Aether) (Bergreen, *B.* 21, 350). — Goldgelbe Nadeln. Erweicht bei 279° und schmilzt bei 285—286°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn, leichter in heifsem $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit tief blauvioletter Färbung.

Benzamaron $C_{70}H_{56}O_4$. *Bildung.* Eine Lösung von 100 g Desoxybenzoïn und 100 g Aetzkali in 1 l Alkohol (von 90 %) bleibt 14 Tage lang an der Luft stehen (Zinin, *Z.* 1871, 127). — Nadeln. Schmelzp.: 225°. 1 Thl. löst sich in 157 Thln. kochendem und in 1130 Thln. kaltem Alkohol (von 97 %), in 35 Thln. kochender Essigsäure. Unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Natron und Alkohol, in Benzoësäure, Desoxybenzoïn und Amarsäure $C_{46}H_{42}O_6$. Beim Kochen mit Natron und homologen Alkoholen entstehen Homologe der Amarsäure, z. B. bei Anwendung von Isobutylalkohol Isobutylamarsäure $C_{50}H_{50}O_6$.

Oxyphenybenzylketon (Benzoïn) $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$. *Bildung.* Bittermandelöl, mit Cyankalium in Berührung, wandelt sich bald in das isomere Benzoïn um (Liebig, Wöhler, *A.* 3, 276). Entsteht bei der Reduktion von Benzil mit Eisen und Essigsäure, Zink und Salzsäure oder mit Kaliumsulfid. $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + H_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$. Bei der Oxydation von Hydrobenzoïn $C_{14}H_{12}(OH)_2$. — *Darstellung.* Man versetzt reines Bittermandelöl mit schwacher, alkoholischer Cyankaliumlösung (Zinin, *A.* 34, 186). Nach Zincke (*A.* 198, 151) erhitzt man 200 g reines (blausäurefreies) Bittermandelöl mit der Lösung von 20 g KCN (von 94—95 %) in 800 g Weingeist (von 50 %) kurze Zeit am Kühler und lässt erkalten. Das ausgeschiedene Benzoïn wird abgesogen und das Filtrat abermals mit etwas KCN erhitzt. — Sechsseitige Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137° (Limpricht, Jena, *A.* 155, 89). Zersetzt sich etwas bei der Destillation; liefert bei dreimal wiederholter Destillation viel Bittermandelöl und daneben Benzil, Desoxybenzoïn und Wasser. $3C_{14}H_{12}O_2 = 2C_7H_6O + C_{14}H_{10}O_2$ (Benzil) $+ C_{14}H_{12}O$ (Desoxybenzoïn) $+ H_2O$. Dieselben Produkte entstehen, wenn Benzoïn dampfförmig durch eine glühende Röhre geleitet wird (Zinin, *B.* 6, 1207). Limpricht und Jena beobachteten, in letzterem Falle, nur die Bildung von Bittermandelöl und Benzol. Benzoïn ist in kaltem Wasser unlöslich, es löst sich sehr wenig in kochendem Wasser, in kochendem Alkohol viel leichter als in kaltem. Benzoïn, über erhitztes Bleioxyd geleitet, liefert Benzil und Benzophenon (Wittenberg, V. Meyer, *B.* 16, 502). Wird von Chlor (Laurent, *A.* 17, 88) oder Salpetersäure in Benzil $C_{14}H_{22}O$ übergeführt (Zinin). Chromsäuregemisch oder Chamäleonlösung oxydiren zu Bittermandelöl und Benzoësäure (Zincke,

B. 4, 839). Benzoïn reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung (E. FISCHER, *A.* 211, 215). Wird beim Schmelzen mit Aetzkali in Benzoësäure übergeführt (LIEBIG, WÖHLER). Beim Glühen von Benzoïn mit Natronkalk wird Benzol gebildet. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Desoxybenzoïn $C_{14}H_{12}O$, Stilben $C_{14}H_{12}$ und ein öliger Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$ (LIMPRICHT, JENA). Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, entstehen Desoxybenzoïn (ZININ, *A.* 126, 218) und daneben Desoxybenzoïnpinakon $C_{28}H_{24}(OH)_2$ und Hydrobenzoïn (GOLDENBERG, *A.* 174, 332). Natriumamalgam reducirt zu Hydrobenzoïn; lässt man Natriumamalgam auf eine stets sauer gehaltene Lösung einwirken, so entsteht daneben Desoxybenzoïnpinakon (GOLDENBERG); ZAGUMENNY (*Ж.* 7, 47) erhielt in letzterem Falle nur Hydrobenzoïn. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 130° wird Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ gebildet (GOLDENBERG). Zerfällt, beim Erhitzen mit Aethylalkohol und etwas Blausäure auf 200°, in Benzaldehyd und Benzoësäureäthylester (MICHAEL, PALMER, *Am.* 6, 193). Erhitzt man Benzoïn mit alkoholischem Kali an der Luft, so entstehen Benzoësäure, wenig Benzilsäure, Benzoïnäther $C_{28}H_{22}O_3$ (LIMPRICHT, JENA) und Aethylenbenzoïn $C_{30}H_{26}O_4$ (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 336). Erhitzt man mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, so werden Benzoësäure, Hydrobenzoïn und Aethylbenzilsäure $C_{16}H_{16}O_3$ gebildet. Wirkt sehr koncentrirtes, alkoholisches Kali bei 160° ein, so resultiren Benzoësäure, Stilben, ein Körper $C_{28}H_{26}O_2$ (Benzoïnpinakon ?) und wenig Aethylbenzilsäure (L., J.). Benzoïn zersetzt sich, beim Kochen mit verdünnter, wässeriger Kalilauge, im Wasserstoffstrome, sehr langsam. Kocht man im Luftstrome, so wird die Lösung tiefviolett und wird später farblos, indem das Benzoïn in Benzil und schliefslich in Benzilsäure übergeht (KLINGER, *B.* 19, 1868). Verwandelt sich, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130°, in ein Gemenge von Lepiden $C_{28}H_{20}O$, Benzil und einem Oel (ZININ). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Oxylepiden $C_{28}H_{20}O_2$ gebildet (LIMPRICHT, SCHWANERT). 5procentige Schwefelsäure wirkt erst bei höherer Temperatur in zugeschmolzenen Röhren ein und liefert Benzil, neben sehr wenig Lepiden (ZININ, *J.* 1880, 613). Vitriolöl wandelt Benzoïn in Benzil um (ZININ). Benzoïn verbindet sich mit alkoholischem Ammoniak zu Benzoïnam $C_{28}H_{24}N_2O$, Tetraphenylazin $C_{28}H_{20}N_2$, Lophin u. a. Beim Erhitzen von Benzoïn und Bittermandelöl, in alkoholischer Lösung, mit NH_3 entstehen Amarin $C_{21}H_{18}N_2$ (s. S. 6) und andere Körper. Verbindet sich, bei 200°, mit primären, aromatischen Basen, unter Wasseraustritt. Mit Anilin z. B. entsteht bei 200° Anilbenzoïn $C_{20}H_{17}NO$ (S. 111), das durch Natriumamalgam in Hydrobenzoïnanilid $C_{20}H_{19}NO$ umgewandelt wird.

Aethyläther $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH(OC_2H_5).CO.C_6H_5$. *Darstellung.* Man erhitzt 2—3 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 150° je 1 g Natrium mit 4 g Benzoïn und 20 ccm Alkohol (von 92 %). Der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt und nach 12 Stunden filtrirt. In das Filtrat geht nur Aethylbenzilsäure $C_{16}H_{16}O_3$ über. Den Filterinhalt löst man in Alkohol und erhält zunächst Krystalle von Hydrobenzoïn, dann von Benzoïnäthyläther und zuletzt von dem Körper $C_{28}H_{26}O_2$ (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 96). — Prismen. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, nicht angegriffen.

Benzoïnäther $C_{28}H_{22}O_3$. *Bildung.* Bei 3stündigem Kochen von Benzoïn mit alkoholischem Kali im Wasserbade, am Kühler (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 94). $2C_{14}H_{12}O_2 = C_{28}H_{22}O_3 + H_2O$. — Kleine, warzenförmig vereinigte Krystalle. Schmelzp.: 157°.

Benzoïnacetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_2$. *Bildung.* Aus Benzoïn und Acetylchlorid (ZININ, *A.* 104, 120). — Monokline Prismen oder Tafeln (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 92). Schmelzp.: 83° (PÄPCKE, *B.* 21, 1336). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung, in Essigsäure, Benzoësäure, Benzilsäure und Aethyldibenzoïn. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt zwei Nitroprodukte. Mit Natriumamalgam entsteht Hydrobenzoïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit Anilin auf 200°, in Anilbenzoïn und Essigsäure, resp. Acetanilid (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 10).

Phenylcarbamat $C_{21}H_{17}NO_3 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{14}H_{11}O$. *Bildung.* Aus Benzoïn und Phenylcarbimid (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 280). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 163°.

Succinat $C_{32}H_{26}O_6 = (C_{14}H_{11}O_2)_2.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzoïn mit Succinylchlorid auf 100° (LUKANIN, *B.* 5, 331; vgl. JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 92). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2.

Benzoat $C_{21}H_{16}O_3 = C_{14}H_{11}(C_7H_5O)O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzoïn mit Benzoylchlorid (ZININ). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in 6 Thln. kochendem Alkohol (von 80 %), leicht in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Benzoësäure und Benzilsäure.

Nitrobenzoïnbenzoat $C_{21}H_{15}(NO_2)O_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. Benzoïnbenzoat in $1^1/_2$ Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ZININ). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Löslich in 12 Thln. kochenden Alkohols.

Ammoniakderivate des Benzoïns (ERDMANN, *A.* 135, 181). a. **Benzoïnam** $C_{28}H_{24}N_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzoïn mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 26, 666). Der Röhreninhalt wird abfiltrirt; im Filtrate befindet sich Benzoïnimid. Das Ausgeschiedene kocht man mit Alkohol aus, wobei etwas Lophin in Lösung geht. $2C_{14}H_{12}O_2 + 2NH_3 = C_{28}H_{24}N_2O + 3H_2O$. — Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen (JAPP, WILSON, *Soc.* 49, 825). Unlöslich in Wasser und Aether. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in kochendem Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen über 120°, in Bittermandelöl und Amarin. Benzoïnam löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol und wird daraus durch NH_3 gefällt. Die saure, alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das auf Zusatz von Wasser ausfällt.

Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak suf Benzoïn erhielt LAURENT (*Berz. Jahresb.* 18, 354) einen krystallisirten Körper, den er als Benzoïnamid $C_{21}H_{18}N_2$ bezeichnete. Derselbe scheint nur Benzoïnam gewesen zu sein.

b. **Tetraphenylazin** (Ditolanazotid, Benzoïnimid) $C_{28}H_{20}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.C.C_6H_5 \\ C_6H_5.C.N.C.C_6H_5 \end{matrix}$ *Bildung.* Ist in der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des Benzoïnams enthalten (ERDMANN; JAPP, WILSON, *Soc.* 49, 826). — *Darstellung.* Man neutralisirt 100 g erwärmten Eisessig durch festes Ammoniumcarbonat, giebt 100 g Benzoïn hinzu und kocht, unter beständigem Umschütteln, bis alles Ammoniumacetat verdampft ist. Das warme Produkt wird in überschüssigen Alkohol gegossen, zerrieben, abfiltrirt und mit Alkohol ausgekocht. Man löst es dann in gesättigter, alkoholischer Salzsäure und fällt die Lösung durch siedenden Alkohol (J., W.) — Glänzende, flache Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 246° (J., W.). Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in kochendem Fuselöl, sehr leicht in kochendem Benzol. Unlöslich in Wasser und Aether. Löst sich leicht in gesättigter, alkoholischer Salzsäure und wird daraus, durch Alkohol, gefällt. Sublimirt unzersetzt. Wird durch Vitriolöl roth gefärbt. Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Diphenanthrylenazotid $C_{28}H_{16}N_2$ (s. Phenanthrenchinon).

c. **Benzoïnidam** $C_{28}H_{23}NO_2$ (?). *Bildung.* Aus Benzoïn und NH_3 (ERDMANN). Entsteht besonders bei mehrwöchentlichem Stehen von Benzoïn mit alkoholischem NH_3, in der Kälte, bei Luftabschluss (JAPP, WILSON). Wird von den anderen, gleichzeitig entstandenen Produkten, durch Schlämmen getrennt. — Kleine Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 199°. Etwas leichter in Alkohol löslich als Ditolanazotid. Wird durch Vitriolöl nicht gefärbt.

Anilbenzoïn $C_{20}H_{17}NO = C_6H_5.CH(OH).C(N.C_6H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 200° von je 10 g Benzoïn mit 5 g Anilin (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 2). $C_{14}H_{12}O_2 + C_6H_5.NH_2 = C_{20}H_{17}NO + H_2O$. Man reibt das Produkt mit Alkohol an, filtrirt und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol um. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$ und Benzol, wenig in kaltem Alkohol. Liefert mit HNO_2 ein Nitrosoderivat. Liefert ein Acetylderivat. Zerfällt, beim Kochen mit Mineralsäuren, nur theilweise, unter Abspaltung von Anilin. Mit Sn + HCl oder mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Desoxybenzoïn. Beim Glühen mit Zinkstaub werden Anilin, Benzaldehyd und wenig Desoxybenzoïn gebildet. Natriumamalgam erzeugt Hydrobenzoïnanilid (s. u.). Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali färbt sich die Lösung purpurviolett. Bildet mit Säuren wenig beständige Salze.

Nitrosoderivat $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.CH(OH).C[N.C_6H_4(NO)].C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Anilbenzoïn mit $NaNO_2$ und dann tropfenweise mit HCl (VOIGT). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 140° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in Aceton und Benzol. Giebt die Nitrosoreaktion.

Acetylderivat $C_{22}H_{10}NO_2 = C_6H_5.CH.(O.C_2H_3O).C(N.C_6H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Aufkochen von Anilbenzoïn mit Essigsäureanhydrid (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 9). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 153°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in Aceton.

Bromanilbenzoïn $C_{20}H_{16}BrNO = C_6H_5.CH(OH).C(N.C_6H_4Br).C_6H_5$ (?). *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine ätherische Lösung von Anilbenzoïn (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 10). — Kleine, gelbliche Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 167—168°.

Hydrobenzoïnanilid $C_{20}H_{19}NO = C_6H_5.CH(OH).CH(NH.C_6H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine auf 70° gehaltene Lösung von Anilbenzoïn in Alkohol (von 90 %) (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 13). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 119°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in Aether und Benzol, sehr wenig in heifsem Wasser. Liefert ein ziemlich beständiges, bei 177° schmelzendes Sulfat.

p-Tolilbenzoïn $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5.CH(OH).C(N.C_7H_7).C_6H_9$. *Bildung.* Aus Benzoïn

und p-Toluidin bei 200—210° (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 16). — Lange, gelbe, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Bei der Einwirkung von $KMnO_4$ entstehen Benzoësäure und p-Toluidin. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird Benzoësäure gebildet.

Nitrotolilbenzoïn $C_{21}H_{18}N_2O_3 = C_6H_5.CH(OH).C[N.C_7H_6(NO_2)].C_6H_5$ (?). *Bildung.* Man erwärmt 1 Thl. p-Tolilbenzoïn mit 30 Thln. Salpetersäure, bis die aufschwimmende ziegelrothe Masse anfängt flüssig zu werden (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 18). Man gießt die Masse sofort in Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag wiederholt aus Alkohol und dann aus alkoholhaltigem Aceton um. — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 153°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton.

Dinitrotolilbenzoïn $C_{21}H_{17}N_3O_5 = C_6H_5.CH(OH).C[N.C_7H_5(NO_2)_2].C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. p-Tolilbenzoïn mit 30 Thln. Salpetersäure (1,2), bis die aufschwimmende Masse braun geworden ist (VOIGT). Man gießt das Produkt sofort in kaltes Wasser, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus und krystallisirt ihn dann aus Aceton um. — Goldgelbe Schuppen (aus Aceton). Schmelzp.: 195°. Ziemlich leicht löslich in Aceton.

Hydrobenzoïntoluidid $C_{21}H_{21}NO = C_6H_5.CH(OH).CH(NH.C_7H_7).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in ein warmes Gemisch aus p-Tolilbenzoïn und Alkohol (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 21). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

β-Naphtilbenzoïn $C_{24}H_{19}NO = C_6H_5.CH(OH).C(N.C_{10}H_7).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzil und β-Naphtylamin bei 210—220° (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 22). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas leichter in Aether und Benzol.

Benzoïnoxim $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).CH(OH).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Hydroxylamin und Benzoïnlösung (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* 16, 504). — *Darstellung.* Man kocht 1 Stunde lang 5 g Benzoïn mit 20 ccm Weingeist und der wässerigen Lösung von 4 g $NH_3O.HCl$ und 2,2 g NaOH und fällt die Lösung durch Wasser (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 492). — Mikroskopische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 151—152°.

Lepiden $C_{28}H_{20}O$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzil und einem Oele, bei 7 bis 8 stündigem Erhitzen von (1 Thl.) Benzoïn mit ($1^1/_2$ Thl.) bei + 8° gesättigter Salzsäure auf 130° (ZININ, *Z.* 1867, 313). Das Produkt der Einwirkung wird vom Oele und von Benzil durch Waschen mit Aether befreit. — Schuppen. Schmelzp.: 175°. Verdampft bei 220°. Unlöslich in Wasser. Löslich in 170 Thln. kochendem Alkohol, in 52 Thln. Aether bei 17°, in 28 Thln. kochendem Eisessig, in 8 Thln. kaltem Benzol. Wird von kochendem, alkoholischem Kali nicht angegriffen. Salpetersäure oder Chromsäure oxydiren zu Oxylepiden $C_{28}H_{20}O_2$. Ebenso wirkt Chlor; Brom erzeugt Dibromlepiden. Mit PCl_5 wird Dichlorlepiden erhalten.

Isolepiden $C_{28}H_{20}O$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Oxylepiden (ZININ, *Ж.* 5, 20). Das Produkt wird mit Aether gewaschen, erst aus alkoholischem Kali und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der Aether nimmt Isooxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ auf. — Tafeln. Schmelzp.: 150°. Nicht unzersetzt flüchtig. Löslich in 18 Thln. kochendem Alkohol (von 95%). Löslich in 2 Thln. kochender Essigsäure (ZININ, *J.* 1877, 394). Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Dihydroisolepiden $C_{28}H_{22}O$ und von Natriumamalgam zu Tetrahydroisolepiden reducirt. Oxydationsmittel erzeugen Oxyisolepiden und zuletzt Benzophenon.

Dihydroisolepiden $C_{28}H_{22}O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von 1 Thl. Isolepiden in 5—6 Thln. Eisessig mit Zinkstaub. Das Produkt wird in Wasser gegossen, der Niederschlag mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (ZININ, *J.* 1877, 394). — Kleine, rechtwinkelige Prismen. Schmelzp.: 182°. Löslich in 12,5 Thln. kochendem Alkohol (von 95%). Sehr wenig löslich in Aether. Wird von Chromsäure und PCl_5 schwerer angegriffen als Isolepiden.

Tetrahydroisolepiden. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine kochende, alkoholische Lösung von Isolepiden (ZININ). — Scheidet sich aus der ätherischen Lösung als weiche, harzige Masse ab, die sich bald zu krystallinischen Klümpchen umbildet. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, etwas weniger in Aether. Wird von Chromsäure, in essigsaurer Lösung, schon in der Kälte, in Dihydroisolepiden übergeführt.

Chlorlepiden $C_{28}H_{19}ClO$. *Bildung.* Bei 24 stündiger Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Dichlorlepiden (DORN, *A.* 153, 355). — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 143—146°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Dichlorlepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine kochende Lösung von Lepiden in Essigsäure wird nadelförmiges Oxylepiden gebildet (ZININ, *Ж.* 7, 333). Dichlorlepiden entsteht nur beim Erhitzen gleicher Theile Lepiden und PCl_5

(ZININ, *Ж.* 5, 22). — Nadeln. Schmelzp.: 169°. 1 Thl. löst sich in 20 Thln. kochender Essigsäure, in 66 Thln. kochendem Alkohol (von 95 %), leicht in Aether.

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Lepiden oder Oxylepiden und beim Behandeln von Dichloroxylepiden mit Essigsäure und Zink entsteht nach DORN (*A.* 153, 355) ein Dichlorlepiden, das in Nadeln oder Spiefsen krystallisirt, bei 156° schmilzt und sich ziemlich leicht in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Aether löst. Von Natriumamalgam wird es in Chlorlepiden übergeführt. Es ist wahrscheinlich identisch mit dem Dichlorlepiden von ZININ.

Isodichlorlepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrodichloroxylepiden, beim Kochen einer Lösung von nadelförmigem Dichloroxylepiden (Schmelzp.: 202° (ZININ, *Ж.* 7, 331) oder von schwer löslichem Dichloroxylepiden in Essigsäure mit Zink (ZININ, *Ж.* 7, 194). — Nadeln. Schmelzp.: 166°. Löslich in 174 Thln. Alkohol (von 95 %) und in 12,5 Thln. kochender Essigsäure. Löslich in Aether. Geht bei der Oxydation in nadelförmiges Dichloroxylepiden über.

Pentachlorlepiden $C_{28}H_{15}Cl_5O$. *Bildung.* Aus Oxylepiden und überschüssigem PCl_5 bei 200° (DORN, *A.* 153, 355). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 186°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, leicht in Benzol.

Hexachlorlepiden $C_{28}H_{14}Cl_6O$. *Bildung.* Aus Dichloroxylepiden und PCl_5 bei 200° (DORN). — Gelb, amorph. Schmelzp.: 80—90°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Oktochlorlepidin $C_{28}H_{12}Cl_8O$. *Darstellung.* Aus Dichlorlepiden und PCl_5 bei 200° (DORN). — Orangegelb, amorph. Schmelzp.: 97°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dibromlepiden $C_{28}H_{18}Br_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer Lösung von Lepiden in Essigsäure mit Brom (ZININ, *Z.* 1867, 315). Entsteht, neben Hydrodibromoxylepiden, beim Behandeln von nadelförmigem Dibromoxylepiden mit Zink und Essigsäure (ZININ, *Ж.* 7, 330). — Blättchen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 190° (ZININ), 185° (BERLIN, *A.* 153, 131). Löslich in 410 Thln. Alkohol (von 94 %), in 44 Thln. kochender und in 66 Thln. kalter Essigsäure (spec. Gew. = 1,0659), in 50 Thln. Aether.

Oxylepiden $C_{28}H_{20}O_2$. Nadelförmiges Oxylepiden. *Bildung.* Bei der Oxydation von Lepiden mit Salpetersäure (ZININ, *Z.* 1867, 314). Beim Behandeln von Thionessal (BERLIN, *A.* 153, 131) oder von Tolallylsulfür (DORN, *A.* 153, 352) mit HCl und $KClO_3$. Beim Digeriren von Benzoïn mit verdünnter Schwefelsäure (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 337). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Lepiden in 10 Thln. kochender Essigsäure und fügt dann ein Gemisch von 1 Thl. Essigsäure und 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) hinzu (ZININ). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich Aether. Löslich in 200 Thln. kochendem Alkohol (von 94 %) und 22 Thln. kochender Essigsäure. Leicht löslich in Benzol. Geht beim Erhitzen auf 340° über in oktaëdrisches und in tafelförmiges Oxylepiden; letzteres entsteht in überwiegender Menge. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Dioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$ oxydirt. Beim Behandeln mit Zink und Essigsäure wird es zu Lepiden reducirt. Ebenso wirken Jodwasserstoff (BERLIN) und Zinkstaub, während Natriumamalgam ohne Wirkung ist (DORN). In essigsaurer Lösung entsteht aber durch Natriumamalgam Hydrooxylepiden $C_{28}H_{22}O_2$ (ZININ). PCl_5 erzeugt Dichlorlepiden. Beim Erhitzen von Oxylepiden mit Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ und Wasser auf 150° werden Lepiden und Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ gebildet (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 338).

Tafelförmiges Oxylepiden. *Bildung.* Beim Erhitzen von nadelförmigem Oxylepiden auf 340°. Das Produkt wird zunächst aus Aether und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei krystallisiren erst Tafeln und dann mikroskopische Oktaëder (ZININ, *Ж.* 5, 16). — Tafeln. Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser, löslich in 14,5 Thln. kochendem Alkohol (von 95 %), in 1 Thl. kochender Essigsäure. Leicht löslich in heifser alkoholischer Kalilösung (Unterschied von oktaëdrischem Oxylepiden); das Oxylepiden geht hierbei in Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ über. Zink ist ohne Wirkung auf eine essigsaure Lösung von tafelförmigem Oxylepiden. Mit PCl_5 entsteht, bei 200°, Chloroxylepiden.

Oktaëdrisches Oxylepiden. *Bildung.* Beim Erhitzen von nadelförmigen Oxylepiden auf 340° entstehen nur 2% oktaëdrisches Oxylepiden. In gröfserer Menge erhält man es beim Kochen von nadelförmigen Oxylepiden mit alkoholischem Kali. Es ist die beständigste Form des Oxylepidens (ZININ, *Ж.* 5, 16). — *Darstellung.* Man kocht (12—15 Stunden lang) 20 Thle. nadelförmiges Oxylepiden mit 300 Thln. Alkohol (von 95 %) und 15 Thln. Aetznatron am Kühler, wäscht das Produkt mit Alkohol, Wasser und Aether und krystallisirt es aus Essigsäure um (ZININ, *Ж.* 7, 186; *J.* 1875, 409). — Gelbliche, mikroskopische Oktaëder. Schmelzp.: 232°. Löslich in 76 Thln. kochender Essigsäure. Fast unlöslich in Alkohol. Geht, beim Erhitzen bis zum beginnenden Sieden,

völlig in tafelförmiges Oxylepiden über. Beim Kochen mit Essigsäure und Zink wird es zu Hydrooxylepiden und Lepiden reducirt. Von einer Lösung von CrO_3 in Essigsäure wird es zu Isodioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$ oxydirt. Alkoholische Kalilösung ist ohne Wirkung.

Alle drei isomeren Oxylepidene liefern bei der trockenen Destillation dasselbe Isolepiden und daneben Isooxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ (S. 115).

Oxyisolepiden. *Bildung.* Bei der Oxydation von (3 Thln.) Isolepiden, gelöst in (40 Thln.) Essigsäure, mit einer Lösung von (3 Thln.) CrO_3 in (30 Thln.) Essigsäure (ZININ, *J.* 1877, 395). — Kurze, feine Nadeln. Schmelzp.: 161°. Löslich in 40 Thln. kochendem und in 600 Thln. kaltem Alkohol, in 4 Thln. kochender Essigsäure. Wird beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Verwandelt sich mit Zink und Essigsäure in Dihydroisolepiden. Bei der Oxydation mit Chromsäure, in essigsaurer Lösung, entsteht wesentlich Benzophenon, neben Benzoësäure und Benzil $C_{14}H_{10}O_2$.

Isomere Oxyisolepidene. Beim Kochen von Oxyisolepiden mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Alkohol oder alkoholischem Kali entsteht „keilförmiges Oxyisolepiden," das bei 162° schmilzt. Erhitzt man dasselbe über seinen Schmelzpunkt, oder destillirt man gewöhnliches Oxyisolepiden, so entsteht ein drittes Oxyisolepiden, das aus Eisessig in rhombischen Tafeln krystallisirt. Es schmilzt bei 152,5°, löst sich in 13,5 Thln. kochender Essigsäure und in 80 Thln. kochendem Alkohol.

Chloroxylepiden $C_{28}H_{19}ClO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von tafelförmigem Oxylepiden mit (1 Thl.) PCl_5 und ($^1/_2$ Thl.) PCl_3 auf 180—200° (ZININ, *Ж.* 5, 21). — Krystalle. Schmelzp.: 185°. 1 Thl. löst sich in 22,8 Thln. kochender Essigsäure.

Dichloroxylepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Lepiden mit 4 Thln. PCl_5 auf 100—120° und Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser (ZININ, *Ж.* 5, 23). Bei der Oxydation von nadelförmigem Dichlorlepiden (Schmelzp.: 169°) (ZININ, *J.* 1876, 426; *Ж.* 7, 332). — Nadeln. Schmelzp.: 202°. 1 Thl. löst sich in 146 Thln. kalter und in 13,7 Thln. kochender Essigsäure, in 90 Thln. kochendem Aether. Geht, beim Kochen mit Zink und Essigsäure, in ein Gemenge von Dichlorlepiden und Hydrodichlorlepiden über.

Wird Dichloroxylepiden nahe zum Sieden erhitzt, so geht es in zwei isomere Modifikationen über, die man durch Aether trennt. Die in Aether „leicht lösliche" Modifikation bildet das Hauptprodukt. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure und scheidet sich aus diesen Lösungen als weiches Harz aus. Beim Auflösen in alkoholischer Kalilauge geht sie in Dichloroxylepidensäure $C_{28}H_{20}Cl_2O_3$ über. — Das „wenig lösliche" Dichloroxylepiden stellt man am besten dar durch (20—24stündiges) Kochen von (20 Thln.) nadelförmigem Dichloroxylepiden mit (15 Thln.) Aetznatron und (200 Thln. Alkohol). Es bildet ein körniges Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend, ist fast unlöslich in Alkohol und Aether und löst sich in 36 Thln. kochender Essigsäure. Schmelzp.: 230°. Beim Kochen mit Essigsäure und Zink geht es in Dichlorlepiden über (ZININ, *Ж.* 7, 191).

Beim Behandeln von Dichlorthionessal $C_{28}H_{18}Cl_2S$ mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhielt DORN (*A.* 153, 353) ein Dichloroxylepiden, das in kleinen Nadeln krystallisirte, bei 178° schmolz und sich ziemlich leicht in Weingeist, Benzol und Eisessig löste. Von alkoholischem Kali wurde es bei 150° nicht angegriffen; auch Natriumamalgam war, auf die alkoholische Lösung, ohne Wirkung. Mit Essigsäure und Zink entstand Dichlorlepiden (Schmelzp.: 156°) und mit Jodwasserstoffsäure bei 100° Dichlorlepiden, Lepiden und Oxylepiden.

Dibromoxylepiden $C_{28}H_{18}Br_2O_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf eine essigsaure Lösung von Dibromlepiden oder beim Behandeln von nadelförmigem Oxylepiden mit Brom (ZININ, *Ж.* 7, 329; *J.* 1876, 425). — Nadeln. Schmelzp.: 222°. Löslich in 40 Thln. kochender Essigsäure. Wird es über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht es in zwei isomere Dibromoxylepidene über, von denen das eine harzartig ist, sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löst und durch alkoholisches Kali in Dibromoxylepidensäure übergeht. Das andere „wenig lösliche Dibromoxylepiden" ensteht auch beim Kochen von nadelförmigem Dibromoxylepiden mit einer zur völligen Lösung unzulänglichen Menge alkoholischen Kalis. Es krystallisirt aus Alkohol in citronengelben, rhombischen Tafeln, die bei 239° schmelzen und, darüber erhitzt, in das harzige Isomere übergehen. Das „wenig lösliche" Dibromoxylepiden ist in Aether fast unlöslich, es löst sich in 66 Thln. Essigsäure und in 1000 Thln. kochenden Alkohols (von 95%).

Bei der Einwirkung von Zink und Essigsäure auf das nadelförmige oder wenig lösliche Dibromoxylepiden werden Dibromlepiden (Schmelzp.: 190°) und Hydrodibromoxylepiden gebildet.

Hydrooxylepiden $C_{28}H_{22}O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Lepiden, beim Kochen von oktaëdrischem Oxylepiden mit Essigsäure und Zink. Man fällt mit Wasser und

behandelt den Niederschlag mit Aether, der nur das Lepiden aufnimmt. Dieselben Produkte werden gebildet bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von nadelförmigem Oxylepiden (ZININ, Ж. 7, 188; J. 1875, 409). — Lange, flache Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 251°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Löslich in 112 Thln. kochender Essigsäure.

Hydrodichloroxylepiden $C_{28}H_{20}Cl_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dichlorlepiden bei längerem Kochen von „wenig löslichem" Dichloroxylepiden mit Zink und Essigsäure. Leichter gewinnt man diese Körper beim Kochen von 1 Thl. nadelförmigem Dichloroxylepiden mit 20 Thln. Alkohol und Natriumamalgam, unter beständigem Zusatz von Essigsäure (ZININ, Ж. 7, 195; J. 1875, 413). — Flache Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 261°. Vollkommen unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in 205 Thln. kochender Essigsäure.

Hydrodibromoxylepdin $C_{28}H_{20}Br_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromlepiden, beim Behandeln von nadelförmigem oder wenig löslichem Dibromoxylepiden mit Zink und Essigsäure (ZININ, Ж. 7, 330; J. 1876, 425). — Feine Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether; löslich in 172 Thln. kochender Essigsäure.

Dioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemenges von 25 Thln. nadelförmigem Oxylepiden und 20 Thln. Essigsäure mit einer Lösung von 12—15 Thln. CrO_3 in 150 Thln. Eisessig (ZININ, Z. 1871, 483). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 157°. 1 Thl. löst sich in 24 Thln. siedenden Alkohols (von 95°/₀). Wird von Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Chromsäure oxydirt zu Benzoësäure und Benzil. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Desoxybenzoïn und Benzoësäure: $C_{28}H_{20}O_3 + 2KHO = C_{14}H_{12}O + 2C_7H_5O_2.K$.

Isodioxilepiden $C_{28}H_{20}O_3$. *Bildung.* Beim Kochen von oktaëdrischem Oxylepiden mit einer Lösung von CrO_3 in Essigsäure (ZININ, Ж. 7, 190; J. 1875, 410). — Blättchen. Schmelzp.: 164°. Löslich in 10 Thln. kochendem Alkohol, in 4 Thln. kochender Essigsäure. Löst sich in Aether schwerer als in Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit alkoholischem Kali (Unterschied von der isomeren Verbindung).

Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von tafelförmigem Oxylepiden in heifser, alkoholischer Kalilauge (ZININ, Ж. 5, 18). — Die Säure fällt aus der alkoholischen Lösung harzartig aus. Sie löst sich leicht in Aether, viel weniger in Alkohol (in 3,5 Thln. kochendem Alkohol von 95°/₀) und krystallisirt daraus in Blättchen. Unlöslich in Wasser. Schmilzt bei 196°, dabei in harziges Oxylepiden übergehend: aus der Lösung dieses Harzes in Alkohol oder Aether krystallisirt nur tafelförmiges Oxylepiden.

Isooxylepidensäure. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Oxylepiden. Man zieht das Destillationsprodukt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und kocht den Rückstand mit alkoholischem Kali. Aus der alkalischen Lösung wird die Säure durch Essigsäure gefällt (ZININ, J. 1877, 397). — Krystalle. Schmelzp.: 166°. Löslich in 2 Thln. kochender Essigsäure.

Dichloroxylepidensäure $C_{28}H_{20}Cl_2O_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von harzigem, leicht löslichem Dichloroxylepiden in kochendem, alkoholischem Kali (ZININ, Ж. 7, 191; J. 1875, 411). — Rhombische Blättchen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 182°. 1 Thl. löst sich in 16 Thln. kochender Essigsäure. Verliert bei 200° 1 Mol. H_2O und geht dann in harziges Dichloroxylepiden über.

Dibromoxylepidensäure $C_{28}H_{20}Br_2O_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von harzartigem Dibromoxylepiden in alkoholischem Kali (ZININ, Ж. 7, 330; J. 1876, 425). — Hexagonale Blättchen (aus Essigsäure).

Thionessal (Thiolepiden) $C_{28}H_{20}S$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Thiobenzaldehyd (LAURENT, A. 52, 354), von Benzylsulfid und Benzyldisulfid (MÄRCKER, A. 136, 94), von Benzylidensulfid (aus $C_6H_5.CHCl_2$ und Schwefelkalium) (FLEISCHER, A. 140, 239). Entsteht, neben Stilben und wenig Tolallylsulfür, bei der Destillation von 5 Thln. α-toluylsaurem Baryum mit 1 Thl. Schwefel (FORST, A. 178, 380). — *Darstellung.* Man destillirt Benzylsulfid und fängt das bei 360—460° Siedende getrennt auf. Es wird rektificirt und das bei 440—460° Uebergehende zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (FORST, A. 178, 376). — Nadeln. Schmelzp.: 184° (FORST). Sublimirt unverändert. Ziemlich leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in Ligroïn, sehr schwer in Weingeist. Wird von kochender alkoholischer Kalilauge nicht verändert. Chromsäuremischung oxydirt zu Benzoësäure. Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Oxylepiden (FLEISCHER; DORN, A. 153, 352). PCl_5 erzeugt Dichlorthionessal. Rauchende Salpetersäure wirkt zunächt substituirend, dann oxydirend: man erhält einen Nitrokörper $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$ und schliefslich p-Nitrobenzoësäure (FLEISCHER). Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure $C_7H_8SO_4$.

Dichlorthionessal $C_{28}H_{18}Cl_2S$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thionessal mit 2 Mol. PCl_5 (DORN, *A.* 153, 350). Daneben entsteht $C_{28}H_{19}Cl$. Man krystallisirt das Produkt wiederholt aus einer Mischung von Benzol und Alkohol um. — Körnig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 219°. So gut wie unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol. Verwandelt sich, beim Behandeln mit HCl und $KClO_3$, in Dichloroxylepiden.

Tetrachlorthionessal $C_{28}H_{16}Cl_4S$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thionessal mit überschüssigem PCl_5, im Rohr, auf 150—165° (DORN). — Krystallinisch.

Tribromthionessal $C_{28}H_{17}Br_3S$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Thionessal mit Bromwasser (FLEISCHER, *A.* 144, 194). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 265—270°. Wird von kochender, alkoholischer Kalilösung nicht angegriffen.

Tetrabromthionessal $C_{28}H_{16}Br_4S$. *Bildung.* Aus Tribromthionessal und Brom (FLEISCHER). — Völlig unlöslich in Alkohol, Aether und Petroleum.

Tetranitrothionessal $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$. *Bildung.* Beim Auflösen von Thionessal in rauchender Salpetersäure (LAURENT; FLEISCHER, *A.* 144, 197). — Amorphes Pulver. Schmilzt über 250°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in viel siedendem Petroleum.

Nitroverbindung $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von Thionessal mit rauchender Salpetersäure (FLEISCHER). Es entstehen mehrere, anscheinend isomere, Verbindungen, die unlöslich in Soda sind und sich in Alkohol oder Aether in verschiedenem Mafse lösen.

Bromnitroderivate. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Tribromthionessal mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei Bromnitroderivate. Wasser fällt aus der Lösung ein schwefelgelbes Pulver $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_6$, das sich schwer in heifsem Alkohol löst und daraus kaum krystallinisch wieder ausscheidet. In der salpetersauren Flüssigkeit bleibt eine Säure $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_4$ gelöst, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und bei 180° schmilzt. Ihr Baryumsalz $C_{28}H_{15}Br_3(NO_2)_4O_4.Ba_2 + 8H_2O$ bildet kleine gelblich Warzen (FLEISCHER).

Sulfonsäure $C_7H_6SO_4$. *Bildung.* Beim Auflösen von Thionessal in rauchender Schwefelsäure (FLEISCHER, *A.* 144, 202). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Zerfliefslich in absolutem Alkohol. — $Ba(C_7H_5SO_4)_2$. Krusten, leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 140°). Nadeln oder Blättchen, äufserst löslich in Wasser.

Tolallylsulfür (Dithiooxylepiden) $C_{28}H_{20}S_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Stilben und Thionessal, bei der trockenen Destillation von Benzylsulfid, Benzyldisulfid (MÄRCKER, *A.* 136, 94) oder von Benzylidensulfid (FLEISCHER, *A.* 140, 239). — *Darstellung.* Man destillirt Benzylsulfid, fängt das bei 330—360° Siedende getrennt auf und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol (FORST, *A.* 178, 374) oder aus Essigäther (DORN, *A.* 153, 352) um. — Blättchen. Schmelzp.: 172—173°; Siedep.: 350—360° (i. D.) (FORST). In heifsem Alkohol schwerer löslich als Stilben, etwas leichter löslich in Ligroïn, noch leichter in $CHCl_3$ und Aether. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure (FORST; vgl. BARBIER, *B.* 7, 1036). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Benzoësäure. Von Salzsäure und Kaliumchlorat wird Tolallylsulfür in Oxylepiden übergeführt (DORN).

Sulfid $C_{14}H_8S_2$ oder $C_{28}H_{14}S_4$ (?). *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Chlorbenzylsulfid $(C_6H_4Cl.CH_2)_2S$ (PAULY, *A.* 167, 187). $2C_{14}H_{12}Cl_2S = C_{14}H_8S_2 + 2C_6H_4Cl.CH_3 + 2HCl$. — Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 208°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Eisessig; sehr leicht in Aether, Benzol und CS_2.

Pikrat $C_{14}H_8S_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 146°.

Trichlorsulfid $C_{14}H_5Cl_3S_2$. *Bildung.* Beim Behandeln des Sulfids $C_{14}H_8S_2$ mit HCl und $KClO_3$ (PAULY). — Rothe Flocken aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Dibromsulfid $C_{14}H_6Br_2S_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Sulfids $C_{14}H_8S_2$ mit Brom und Wasser auf 180° (P.). — Krystallinische Krusten, schmilzt nicht bei 250°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Aether, leicht in siedendem Benzol.

Dinitrosulfid $C_{14}H_6(NO_2)_2S_2$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen des Sulfids $C_{14}H_8S_2$ mit koncentrirter Salpetersäure (P.). — Gelbes Pulver, kaum löslich in heifsem Alkohol und Aether.

Monosulfid $C_{14}H_6S$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Sulfids $C_{14}H_8S_2$ mit metallischem Natrium (P.). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Weingeist.

Hydrosulfid $C_{14}H_{10}S$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Benzollösung des Sulfids $C_{14}H_8S_2$, unter Zusatz von Salzsäure (P.). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Ist Tolallylsulfür (?).

Trioxyphenylbenzylketon $C_{14}H_{12}O_4$. **p-Dimethyläther** (*Anisoïn*) $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anisaldehyd mit alkoholischem Cyankalium (ROSSEL, *A.* 151, 33). — *Darstellung.* Man kocht 2 Stunden lang 10 g Anisaldehyd mit 8 g Wasser, 12 g Alkohol und 2 g KCN, fügt dann 2 g KCN hinzu und kocht noch $1^1/_2$—2 Stunden lang. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol (von 50%) umkrystallisirt (BOESLER, *B.* 14, 327). — Nadeln. Schmelzp.: 109—110°. Kaum löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl zur blassgrünen Flüssigkeit, die beim Erwärmen gelb und dann purpurroth wird (charakteristisch). Liefert, bei der Oxydation mit FEHLING'scher Lösung, Anisil und mit Salpetersäure Anissäure.

3. Ketone $C_{15}H_{14}O$.

1. **Dibenzylketon** $CO(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von α-toluylsaurem Calcium (POPOW, *B.* 6, 560). — Schmelzp.: 30°; Siedep.: 320—321°. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Benzoësäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° entsteht Dibenzylmethan $CH_2(CH_2.C_6H_5)_2$ (?) (GRAEBE, *B.* 7, 1627).

Dibenzylacetoxim $C_{15}H_{15}NO = (C_6H_5.CH_2)_2.C:N.OH$. Krystalle. Schmelzp.: 119,5° (RATTNER, *B.* 21, 1316).

2. **Benzyl-p-Tolylketon** (*p-Methyldesoxybenzoïn*) $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemisches von α-Toluylsäurechlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid (MANN, *B.* 14, 1646). — Feine Blättchen. Schmelzp.: 107,5°; siedet unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, p-Toluylsäure und Terephtalsäure. Wird von Natrium (und Alkohol) zu Benzyltolylcarbinol $C_{15}H_{15}.OH$ reducirt; gleichzeitig wird eine Säure $C_{19}H_{20}O_2$ gebildet. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht (bei 160°) Benzyl-p-Tolylmethan $C_{15}H_{16}$.

3. **Methyldesoxybenzoïn** $C_6H_5.CO.CH(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Man übergiefst 1 Thl. (1 Atom) Natrium mit 10 Thln. absolutem Alkohol, fügt dann (1 Mol.) feingepulvertes Desoxybenzoïn hinzu und erwärmt 2 Minuten lang. Man lässt die klare Lösung erkalten; fügt (1 Mol.) CH_3J hinzu und erhitzt $^1/_4$ Stunde lang (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1297). — Feine, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58°; Siedep.: 317,5—318,5° (kor.). Leicht löslich in Alkohol.

Hydroxylaminderivat $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_8H_9$. Schmelzp.: 120° (MEYER, OELKERS).

4. **Di-p-Tolylketon** $CO(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von p-toluylsaurem Calcium (FUCHS, *B.* 6, 1255). — Wird von 10procentiger Chromsäurelösung nicht angegriffen. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht die Säure $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. — Offenbar identisch mit Dimethylbenzophenon (s. u.).

5. s-(p-)**Dimethylbenzophenon** $CO(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dimethylphenylmethan $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$ mit Chromsäuregemisch (WEILER, *B.* 7, 1183); ebenso aus Dimethylphenyläthan $CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$ (O. FISCHER, *B.* 7, 1195) und aus Ditolyläthylen $CH_2:C(C_6H_4.CH_3)_2$ (HEPP, *B.* 7, 1414). Aus Toluol, Chlorkohlenoxyd und Chloraluminium (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2174). — *Darstellung.* Man erwärmt gelinde ein Gemisch aus 60—70 ccm Toluol, 50 ccm CS_2, 50 g $AlCl_3$ und 10—12 ccm CS_2, bei 0° mit $COCl_2$, gesättigt. Nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde wird die gebildete Salzsäure herausgelassen und dem Gemisch eine neue Menge $COCl_2$, in CS_2 gelöst, hinzugesetzt u. s. f. (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 466). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°; Siedep.: 333—333,5° bei 725 mm (A., C.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Holzgeist, absolutem Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Aceton, Vitriolöl. Beim Erhitzen mit verdünnter HNO_3 auf 250° wird Benzoylterephtalsäure gebildet. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam(und Wasser) in den Alkohol $C_{15}H_{16}O$ über. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch zwei Säuren: $C_{15}H_{12}O_3$ und $C_{15}H_{10}O_5$. Liefert, beim Kochen mit festem Aetzkali, p-Toluylsäure. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in Dimethylphenylmethan $C_{15}H_{16}$ über (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2303).

Dioxydimethylbenzophenon $C_{15}H_{14}O_3 = CO[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Erhitzen von p-Kresolphtaleïn (Anhydrid der Säure $C_{22}H_{20}O_5$) mit Kali oberhalb 200° (DREWSEN, *A.* 212, 344). $O\langle{C_6H_3(CH_3) \atop C_6H_3(CH_3)}\rangle C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + CO[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104—105°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien.

6. **o-Phenylxylylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid, o-Xylol und $AlCl_3$ (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 467). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 47—48°; Siedep.: 340,2° (i. D.) bei 744 mm. Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Eisessig.

7. **a-Phenyl-m-Xylylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus m-Xylol, Benzoylchlorid und frisch bereitetem $AlCl_3$ (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1682; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 469). — Flüssig. Siedep.: 321,2° (i. D.) bei 744 mm (E.). Giebt mit HJ (und Phosphor) einen bei 290° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{16}$. Bei anhaltendem Sieden entsteht Methylanthracen (Schmelzp.: 170—172°).

8. **Phenyl-p-Xylylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von 50 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 36 g p-Xylol, 47 g Benzoylchlorid und 80—100 g CS_2 (ELBS, LARSEN, *B.* 17, 2847; *J. pr.* [2] 35, 472). Man lässt 1 Tag lang stehen, erwärmt dann ½ Tag auf dem Wasserbade und destillirt hierauf mit Wasser. — Grofse, wasserhelle Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 36°; Siedep.: 317,2° (i. D.) bei 744 mm. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich schwer löslich in Eisessig, leichter in Benzol und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel; mit verdünnter HNO_3 entsteht bei 170° Benzoylterephtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird Benzoësäure abgespalten. Liefert, bei längerem Kochen, Methylanthracen $C_{15}H_{12}$.

Disulfonsäure $C_{15}H_{14}S_2O_7$. *Bildung.* Aus Phenyl-p-Xylylketon und $H_2S_2O_7$ (CLAUS, *B.* 19, 2881; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 478). — $Ba.C_{15}H_{12}S_2O_7 + 2H_2O$. Warzen.

9. **p-Aethylbenzophenon** (**p-Aethylbenzoylbenzol**) $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylbenzol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1682). — Flüssig. Siedet oberhalb 300°. Liefert bei der Oxydation p-Benzoylbenzoësäure. Wird von HJ (und Phosphor) in den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{16}$ übergeführt.

10. **Benzylacetophenon** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine eisessigsaure Lösung von Benzalacetophenon $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$ (SCHNEIDEWIND, *B.* 21, 1325). Man kocht einige Stunden lang, fällt dann mit Wasser, zieht den Niederschlag mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72—73°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Aeufserst löslich in Alkohol und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu Benzoësäure und CO_2 oxydirt.

Hydroxylaminderivat $C_{15}H_{15}NO = C_8H_9.C(N.OH).C_6H_5$. Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 87° (SCHNEIDEWIND). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Isonitrosobenzylacetophenon $C_{15}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.C(N.OH).C_6H_5$. *Bildung.* Bei 2tägigem Stehen eines Gemisches aus Benzylacetophenon C_2H_5ONa und Isoamylnitrit (SCHNEIDEWIND, *B.* 21, 1326). Man fällt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und verdunstet die ätherische Lösung. Aus der wässerigen Lösung wird durch Essigsäure eine weitere Portion des Isonitrosoderivates gefällt. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 125—126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien.

11. **Keton** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. Derivate $C_{15}H_{13}ClO$ und $C_{15}H_{12}Br_2O$ s. Ketone $C_{15}H_{12}O$ S. 126.

4. Ketone $C_{16}H_{16}O$.

1. **Methyldiphenylaceton** $\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_5)_2}{CH_3}\!\!>C.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Behandeln einer alkoholischen Lösung von Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ mit Zink und Salzsäure, neben isomeren Ketonen (?) (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 1989). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 41—41,5°; Siedep.: 310—311° (i. D.). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether und in heifsem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in Essigsäure und den Kohlenwasserstoff $(C_6H_5)_2.C(CH_3)(C_2H_5)$. Bei der Oxydation entstehen Methyldiphenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2$, Benzophenon und etwas Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Methyläthyldiphenylmethan $C_{16}H_{18}$ gebildet.

2. **Dimethyldiphenylketon** $C_6H_5.CO.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup (CH_3)_2}{\diagdown C_6H_5}$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3}\!\!>CH.CH_2.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130—150° (GRAEBE, *B.* 7, 1625). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°; Siedep.: 340—345° (i. D.). Sehr leicht löslich in Aether, CS_2 und heifsem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit überschüssigem Jodwasserstoff und Phosphor, in den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ über. Wird von Säurechloriden nicht angegriffen; verbindet sich nicht mit Brom. Liefert, bei der Oxydation

mit Chromsäuregemisch, 2 Mol. Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 400° entstehen Benzoësäure und ein Oel ($C_6H_5.C_3H_7$?) (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 13, 642).

3. α-**Dimethyldesoxybenzoïn** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben viel eines isomeren Ketons, beim Behandeln eines Gemenges von m-Xylol und α-Toluylsäurechlorid mit $AlCl_3$ (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1681). — Krystalle. Schmelzp.: 92,5—93°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

4. β-**Dimethyldesoxybenzoïn** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ ($CO : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von m-Xylol und α-Toluylsäurechlorid (SÖLLSCHER). — Flüssig. Siedep.: 350°. Liefert bei der Oxydation α-Xylidinsäure ($CO_2H : CO_2H : CH_3 = 1 : 4 : 3$).

5. p-**Aethyldesoxybenzoïn** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylbenzol, α-Toluylsäurechlorid und $AlCl_3$ (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1681). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 64°. Destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol. Wird von HJ in p-Aethyldibenzyl $C_{16}H_{18}$ umgewandelt. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, den Alkohol $C_{16}H_{17}(OH)$. Bei der Oxydation wird Terephtalsäure gebildet.

Dibromderivat $C_{16}H_{14}Br_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Aethyldesoxybenzoïn (SÖLLSCHER). — Tafeln. Schmelzp.: 113°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Scheidet mit $AgNO_3$ alles Brom ab.

6. **Aethyldesoxybenzoïn** $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Desoxybenzoïn, Nhtriumäthylat und C_2H_5J (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1299). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 58°; Siedep.: 323—324° (kor.).

Hydroxylaminderivat $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.C(NOH).C_9H_{11}$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—130° (M., O.).

7. **Diphenylmethyläthylketon** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemenges der Kalksalze der α-Toluylsäure und der Zimmtsäure (SPIEGEL, *A.* 219, 34). Beim Glühen von Hydrocornicularsäure mit Kalk (SPIEGEL). $C_{17}H_{16}O_3 = CO_2 + C_{16}H_{16}O$. — Flüssig. Siedep.: 324—336°.

8. **Benzoylmesitylen** (Phenylmesitylketon) $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von $AlCl_3$ in ein, auf 105° erwärmtes, Gemisch aus Benzoylchlorid und Mesitylen (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 202; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 486). — Monokline Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 35,5°; Siedep.: 318—320°. Leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$, Ligroïn u. s. w. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali oder beim Behandeln mit P_2O_5, in Mesitylen und Benzoësäure. Liefert mit Natriumamalgam Phenylmesitylcarbinol $C_6H_5.CH(OH).C_9H_{11}$. Mit HJ und Phosphor entstehen bei 160—180° Benzylmesitylen $C_7H_7.C_6H_2(CH_3)_3$, Toluol und Mesitylen. Wird von Chromsäuregemisch zu o- und p-Benzoylmesitylensäure $C_{16}H_{14}O_3$ oxydirt (LOUISE). Mit $KMnO_4$ oder beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 200° entstehen zwei Benzoyluvitinsäuren $C_{16}H_{12}O_5$ (ELBS). Wird, durch Erwärmen mit Vitriolöl, in Benzoësäure und Mesitylensulfonsäure zerlegt (CLAUS, *B.* 19, 2879; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 488).

Trinitrobenzoylmesitylen $C_{16}H_{13}N_3O_7 = C_{16}H_{13}(NO_2)_3O$. *Bildung.* Beim Eintragen von 2 g Benzoylmesitylen in ein kaltes Gemisch aus 30 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) und 10 ccm $H_2S_2O_7$ entstehen zwei Trinitroderivate, die sich durch Alkohol trennen lassen (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 488).

α-Derivat. Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 188°. Fast unlöslich in Alkohol.

β-Derivat. Nadeln. Schmelzp.: 145°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Sulfonsäure $C_{16}H_{16}SO_4$. *Bildung.* Aus Benzoylmesitylen und $H_2S_2O_7$, in der Kälte (CLAUS, *B.* 19, 2881; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 488). — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr leicht lösliches Pulver.

9. **Benzoylpseudocumol** $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Aus Pseudocumol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 19, 2881; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 491). — Siedep.: 328—329°. Wird von Vitriolöl, bei 100°, zerlegt in Benzoësäure und s-Pseudocumolsulfonsäure. Bei der Einwirkung von $KMnO_4$ entstehen die Säuren $C_{16}H_{12}O_5$ und $C_{16}H_{10}O_7$.

Trinitrobenzoylpseudocumol $C_{16}H_{13}(NO_2)_3O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoylpseudocumol mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei Trinitroderivate, die beide in Nadeln krystallisiren (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 493). — Die eine Verbindung schmilzt bei 185° und löst sich kaum in Alkohol; die andere Verbindung schmilzt bei 155° und löst sich ziemlich leicht in Alkohol.

Benzoylpseudocumidin $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_3.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phtalbenzopseudocumid (S. 120.) mit Vitriolöl auf 160° oder mit koncen-

trirter Salzsäure, im Rohr, auf 140—150° (FRÖHLICH, *B.* 17, 1805). Das ausgeschiedene Produkt wird durch ein Alkali zerlegt. — Citronengelbe, lange Nadeln oder hellgelbe, sehr glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 130°. Destillirt unzersetzt. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. — $(C_{16}H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Trimethylbenzoylpseudocumindiniumjodid $C_{19}H_{24}NOJ + xH_2O = C_7H_5O.C_9H_{10}.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Aus Benzoylpseudocumidin, (3 Mol.) Methyljodid und Holzgeist bei 100° (FRÖHLICH, *B.* 17, 2675). — Breite Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser im Vakuum und schmilzt dann bei 187° unter Zersetzung.

Acetylderivat $C_{18}H_{19}NO_2 = C_7H_5O.C_9H_{10}.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Benzoylpseudocumidin und Acetylchlorid (FRÖHLICH, *B.* 17, 2674). — Grofse, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 170°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und in kaltem Eisessig.

Urethan $C_{19}H_{21}NO_3 = C_7H_5O.C_9H_{10}.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Benzoylpseudocumidin mit Chlorameisensäureäthylester (FRÖHLICH, *B.* 17, 2675). — Seideglänzende, feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzoylderivat $C_{23}H_{21}NO_2 = C_7H_5O.C_9H_{10}.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Benzoylpseudocumidin und Benzoylchlorid (FRÖHLICH, *B.* 17, 1806). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 227°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Eisessig.

Phtalbenzopseudocumid $C_{24}H_{19}NO_3 = C_7H_5O.C_9H_{10}.N.C_8H_4O_2$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen von 75 g Phtalpseudocumid $C_8H_4O_2.N.C_6H_2(CH_3)_3$ mit 40 g Benzoylchlorid, unter zeitweiligem Zusatz von etwas $ZnCl_2$, auf 175—180° (FRÖHLICH, *B.* 17, 1803). Das Produkt wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Kleine, glänzende Rhomboëder (aus Eisessig). Schmelzp.: 181°. Destillirt unzersetzt, bei raschem Erhitzen kleiner Mengen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und CS_2, leicht in heifsem Eisessig.

Phtalbenzopseudocumidsäure $C_{24}H_{21}NO_4 + H_2O = C_7H_5O.C_9H_{10}.NH.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phtalbenzopseudocumid mit alkoholischem Kali (FRÖHLICH, *B.* 17, 2673). Man fällt die Lösung mit HCl und wäscht die gefällte Säure sehr genau mit Wasser aus. — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Wasserabspaltung bei 195°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich schon beim Erwärmen mit ganz verdünnten Säuren in Phtalsäure und Benzocumidin.

Benzoylpseudocumenol $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von schwefelsaurem Benzoylpseudocumidin $C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_3.NH_2$ mit (1 Mol.) $NaNO_2$, in der Kälte (FRÖHLICH, *B.* 17, 1806). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 187°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

10. **Keton** $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.C_2H_5$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben p-Benzoylbenzoësäure u. a. Körpern, bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{18} = C_6H_5.C_2H_4.C_6H_4.C_2H_5$ (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 811). — Rhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 120°.

5. Ketone $C_{17}H_{18}O$.

1. m-(?)**Dixylylketon** $[(CH_3)_2.C_6H_3]_2.CO$. *Bildung.* Aus Xylol, $COCl_2$ und Chloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 11, 399). — Erstarrt nicht bei —60°. Siedep.: 340°. Zerfällt, bei längerem Kochen, in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{16}$. Bei mehrstündigem Kochen mit Kali entsteht eine Säure $C_9H_{10}O_2$.

2. **Di-p-Xylylketon** $CO[C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus p-Xylol, $COCl_2$ und $AlCl_3$ (ELBS, OLBERG, *J. pr.* [2] 35, 481). — Dickflüssig. Siedep.: 325—327°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Zerfällt, bei anhaltendem Sieden, in Trimethylanthracen und Wasser.

3. **Phenylcymylketon** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3,C_3H_7)$ ($CO:CH_3:C_3H_7 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Erhitzen von Cymol mit Benzoësäure und P_2O_5 (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 546); beim Kochen von Cymol mit Benzoylchlorid und etwas Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1244). Aus Cymol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 19, 2880; ELBS, *J. pr.* [2] 35. 494). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 340°. Siedep.: 223—224° bei 35 bis 40 mm (ELBS). Beim Erhitzen mit Brom und Eisen auf 130° entstehen Benzoësäure und Bromcymol ($CH_3:Br:C_3H_7 = 1:2:4$). Mit Vitriolöl und Salpeter entsteht ein pulveriges **Dinitroderivat** $C_{17}H_{16}(NO_2)_2O$ (ELBS). Beim Erhitzen mit verdünntel HNO_3 auf 250° wird Benzoylterephtalsäure gebildet. Zerfällt, beim Erhitzen mit Vitriolör auf dem Wasserbade, in α-Cymolsulfonsäure und Benzoësäure.

Disulfonsäure $C_{17}H_{18}S_2O_7$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Phenylcymylketon mit $H_2S_2O_7$ auf 60° (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 501). — Ba.Ā. Amorphes Pulver.

4. **Benzoyldurol** $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln von Durol $C_6H_2(CH_3)_4$ mit überschüssigem Benzoylchlorid und Chloraluminium bei 120° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 511). — Schmelzp.: 119°; Siedep.: 343—343,5° bei 725 mm. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol. Zersetzt sich, beim Schmelzen mit Kali, in Durol und Benzoësäure. Mit Brom entstehen: Benzoylbromid, Dibromdurol und Pentabromdurylbenzoyl. Wird von HJ zu Durylbenzyl $C_{17}H_{20}$ reducirt. Giebt beim Behandeln mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, eine zweibasische Säure $C_{11}H_{12}O_4$, eine zähflüssige Säure $C_{11}H_{14}O_{10}$ (?) und eine in Wasser fast unlösliche, destillirbare, bei 180° schmelzende Säure, die aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. Mit verdünnter Salpetersäure entstehen Benzoylcumidinsäure $C_{17}H_{14}O_5$ und zwei in Wasser lösliche Säuren, die bei 174° und 280° schmelzen (FR. MEYER, ADOR, *J.* 1879, 562).

Pentabrombenzoyldurol $C_{17}H_{13}Br_5O$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromdurol, beim Zusammenbringen von Benzoyldurol mit Brom (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 515). — Nadeln. Schmelzp.: 224—225°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol.

5. **Benzoylisodurol** $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch von Isodurol (dargestellt aus Toluol, CH_3Cl und $AlCl_3$) und Benzoylchlorid (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* 42, 171). — Krystalle. Schmelzp.: 62—63°; Siedep.: 300°. Wird von Kali in Benzoësäure und Isodurol gespalten. Mit $KMnO_4$ entsteht eine Säure $C_6H_5.CO.C_6H(CO_2H)_4$ (?). Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 250° in Benzyltetramethylbenzol $C_6H_5.CH_2.C_6H(CH_3)_4$ (?) übergeführt.

6. Isobutyldesoxybenzoïn $C_{18}H_{20}O = C_6H_5.CO.CH(C_4H_9).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Desoxybenzoïn, $C_2H_5.ONa$ und Isobutylbromid (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1299). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°; Siedep.: 329,5—330,5° (kor.).

Hydroxylaminderivat $C_{18}H_{21}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_{11}H_{15}$. Längliche Prismen. Schmelzp.: 118° (M., O.).

7. Keton $C_{20}H_{24}O$.

Desoxycuminoïn $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cuminol mit alkoholischer Salzsäure und Zinn (BOESLER, *B.* 14, 325). — Feine Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 58°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Cuminoïn $C_{20}H_{24}O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Bei 1½ stündigem Kochen von 10 g Cuminol mit 10 g H_2O, 2 g reinem Cyankalium und 20 g Alkohol (BOESLER, *B.* 14, 324). Die Mutterlauge vom abgeschiedenen Cuminoïn giebt, beim Kochen mit 3 g KCN, noch Cuminoïn. — Nadeln. Schmelzp.: 98° (B.); 101° (WIDMAN, *B.* 14, 609). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Natronlauge blauviolett gefärbt. Reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung. Wird von trockenem Chlor zu Cuminil oxydirt. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entstehen Hydrocuminoïn und bei 186—194° schmelzende Krystalle (eines Pinakons?).

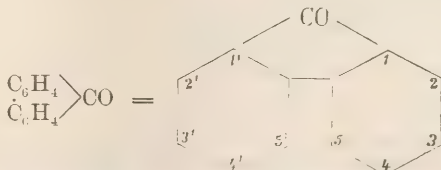
Nach RAAB (*B.* 10, 55) entstehen bei der Oxydation von Hydrocuminoïn bei 138° schmelzende Krystalle eines Cuminoïns $C_{20}H_{24}O_2$ (?).

Acetat $C_{22}H_{26}O_3 = C_{20}H_{23}(C_2H_3O)O_2$. Glänzende, schiefe, vierseitige Prismen oder Tafeln (aus verdünnter, alkoholischer Lösung). Schmelzp.: 75° (WIDMAN). Aeufserst leicht löslich in Alkohol.

F. Ketone $C_nH_{2n-18}O$.

1. Ketone $C_{13}H_8O$.

1. **Diphenylenketon** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert \\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>CO$ =



. *Bildung.* Beim Glühen von Diphensäure mit Kalk (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* 166, 373). $CO_2H.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H = (C_6H_4)_2CO + CO_2 + H_2O$. Bei der Oxydation von Fluorenalkohol

$(C_6H_4)_2$.CH.OH (BARBIER). Bei der Oxydation von Phenanthrenchinon durch alkalische Chamäleonlösung (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* 11, 212). Beim Glühen von Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ (s. Bd. II. S. 1103). Beim Erhitzen von diphenylenketondicarbonsaurem Silber $Ag_2.C_{15}H_6O_5$ (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 156). — *Darstellung.* Man erhitzt in einer leicht knieförmig gebogenen Röhre 1 Thl. Diphensäure mit 2 Thln. CaO, bei sehr langsam gesteigerter Temperatur. Das Produkt wird aus Alkohol (von etwa 45 $^0/_0$) umkrystallisirt (SCHMITZ, *A.* 193, 117). — Grofse, gelbe Tafeln des rhombischen Systems (aus Alkohol); Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 83,5—84°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und H_2O verbrannt. Alkalische Chamäleonlösung oxydirt sehr langsam zu Phtalsäure (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* 11, 213). Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Phenylbenzoësäure $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ über. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Diphenylenmethan $C_{13}H_{10}$. Wird von Natriumamalgam zu Fluorenalkohol reducirt.

Dichlordiphenylenketon $C_{13}H_6Cl_2O = (C_6H_3Cl)_2.CO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dichlorfluoren $(C_6H_3Cl)_2.CH_2$ mit Chromsäure (HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* 43, 170). — Schmelzp.: 158°. Destillirt unzersetzt.

Bromdiphenylenketon $C_{13}H_7BrO = C_{12}H_7Br.CO$. a. *α*-Verbindung. *Bildung.* Bei der Oxydation von Bromfluoren mit CrO_3 und Essigsäure (HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* 43, 165). — Dunkelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 104°.

b. *β*-Verbindung. *Bildung.* Durch Erhitzen von Bromdiphensäure $C_{14}H_9BrO_4$ mit Kalkhydrat (CLAUS, ERLER, *B.* 19, 3155). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Sublimirt unzersetzt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Fluoren.

Dibromdiphenylenketon $C_{13}H_6Br_2O = C_{12}H_6Br_2.CO$. a. *α*-Verbindung. *Bildung.* Bei der Oxydation von *α*-Dibromfluoren mit der theoretischen Menge CrO_3 und Essigsäure (HOLM, *B.* 16, 1081). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142,5°. Leicht löslich in Aether und Benzol.

b. *β*-Verbindung. *Bildung.* Bei der Oxydation von *α*-Dibromfluoren mit etwas mehr als der theoretischen Menge CrO_3 und Eisessig (HOLM, *B.* 16, 1081; HODGKINSON, MATTHEWS). Bei der Oxydation von Tribromfluoren mit CrO_3 (HOLM). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 197—198°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Benzol. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Dibromphenylbenzoësäure $C_{13}H_8Br_2O_2$.

c. *γ*-Verbindung. *Bildung.* Beim Erhitzen von *α*-Dibromdiphensäure (Schmelzp.: 245°) mit Kalkhydrat (CLAUS, ERLER, *B.* 19, 3156). — Dünne, hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Sublimirt sehr leicht und unzersetzt in langen Nadeln.

Nitrodiphenylenketon $C_{13}H_7NO_3 = \left\langle\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_3(NO_2) \end{matrix}\right\rangle CO(NO_2 = 3)$. *Bildung.* Durch Eintragen von Diphenylenketon in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (SCHULTZ, *A.* 203, 103). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dinitrodiphenylenketon $C_{13}H_6N_2O_5 = (C_6H_3.NO_2)_2.CO$ ($NO_2 : NO_2 = 3 : 3^1$). *Bildung.* Durch Erwärmen von Diphenylenketon mit rauchender Salpetersäure. Bei der Oxydation von Dinitrofluoren $(C_6H_3NO_2)_2.CH_2$; beim Behandeln von Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2$.CH(OH) mit koncentrirter Salpetersäure; bei der Oxydation von Dinitrodiphenylenglykolsäure $(C_6H_3.NO_2)_2.C(OH).CO_2H$ mit Chromsäuregemisch (SCHULTZ). — Lange, feine, hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 290°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Xylol. Liefert, bei der Reduktion (mit Sn und HCl), eine krystallisirte Base.

Disulfonsäure $C_{13}H_8S_2O_7 = (C_6H_3.SO_3H)_2.CO$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Diphenylenketon mit Vitriolöl auf 250—260° (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 345). — Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Dioxyphenylbenzoësäure $C_{13}H_{10}O_4$. — $Ca.C_{13}H_6S_2O_7$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als ein gelbes, amorphes Pulver gefällt.

Diphenylenacetoxim $C_{13}H_9NO = (C_6H_4)_2$.C.N:OH. *Bildung.* Aus Diphenylenketon und salzsaurem Hydroxylamin (SPIEGLER, *M.* 5, 195). — Blassgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. — $C_{13}H_9NO.HCl$. Fällt als gelber Niederschlag aus, beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Diphenylenacetoxim.

Oxydiphenylenketon $C_{13}H_8O_2 = \begin{matrix} C_6H_4.O \\ | \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$ s. S. 101.

Hexaoxydiphenylenketon $C_{13}H_8O_7 = [(OH)_3.C_6H]_2.CO$. *Bildung.* Beim Kochen (5 Minuten lang) von Ellagsäure mit sehr koncentrirter Kalilauge (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1247). $C_{14}H_6O_8 + H_2O = C_{13}H_8O_7 + CO_2$. Man säuert das Produkt mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). Schwärzt sich

bei 250°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, schwer in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, sehr leicht in Alkohol. In ganz verdünnten Lösungen entsteht durch Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung und in koncentrirten Lösungen ein blauschwarzer Niederschlag. Eisenvitriol bewirkt eine blaue Färbung. Eine wässerige Lösung färbt sich, auf Zusatz von sehr wenig Aetzkali, gelbbraun; beim Schütteln geht die Färbung in Carmin über. In alkoholischer Lösung entsteht durch Kali ein grüner Niederschlag, der sich auf Zusatz von Wasser mit rother Farbe löst. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Fluoren.

2. **Isodiphenylenketon.** *Bildung.* Beim Eintröpfeln eines Gemisches aus Phenol und CS_2 auf glühende Kupferspäne (CARNELLEY, DUNN, *B.* 21, 2005). $2C_6H_5.OH + CS_2 + 4Cu = C_{13}H_8O + 2Cu_2S + H_2O + H_2$. — Federartige Nadeln oder Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°; Siedep.: 235—250°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Eisessig. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Wird durch Schmelzen mit Kali nicht verändert. — Brom erzeugt ein Derivat $C_{13}H_7BrO$, das (aus Alkohol) in silberglänzenden Schuppen krystallisirt und bei 104° schmilzt. — Natriumamalgam erzeugt einen bei 79—80° schmelzenden Körper $C_{45}H_{32}O_2$ (?).

3. **Pyrenketon** $CO\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C_{10}H_6(CH:CH = 1:1')$. *Bildung.* Bei der Destillation von Pyrensäure $C_{15}H_8O_5$ mit gelöschtem Kalk (BAMBERGER, PHILIP, *A.* 240, 178). — Goldgelbe, atlasglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol u. s. w. Löst sich unzersetzt mit tiefpurpurrother Farbe in rauchender Salzsäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Wird von $KMnO_4$ zu Naphtalsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ oxydirt.

2. Ketone $C_{14}H_{10}O$.

1. **Anthranol** $C_{14}H_{10}O$. **Oxanthranol** (Anthrahydrochinon) $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH(OH)}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen eines Gemisches von Anthrachinon und Zinkstaub mit Natronlauge (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 126). — *Darstellung.* Man wendet auf 1 Thl. Anthrachinon 2 Thle. Zinkstaub und 30 Thle. Natronlauge (von 50 %) an. Das Anthrachinon wird vorher mit möglichst wenig 50procentigem Alkohol angerieben. Man kocht ½—1 Stunde lang und filtrirt dann. Auf dem Filter bleibt unangegriffenes Anthrachinon; das Filtrat wird, bei möglichstem Luftabschluss, durch eine Säure gefällt (LIEBERMANN, *A.* 212, 65). — Kanariengelb. Löst sich in Alkalien mit tiefbluthrother Farbe. Sehr unbeständig. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, an der Luft rasch zu Anthrachinon.

Derivate: LIEBERMANN *A.* 212, 65.

Acetat $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_9O.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Oxanthranol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (L.). — Glänzende Nadeln. — Bei einem anderen Versuche wurde ein **Diacetat** $C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$ von gleichen Eigenschaften erhalten.

Die Alkylderivate des Oxanthranols stellt man dar durch mehrtägiges Stehenlassen und Schütteln von, in Wasser vertheiltem, Oxanthranol mit 1,5 Thln. Alkylbromid (auf 1 Thl. des ursprünglich angewendeten Anthrachinons), 1 Thl. KHO und 5 Thln. Wasser, in verschlossenen Flaschen, aus denen vorher die Luft durch Wasserstoff vertrieben worden ist. Man destillirt das überschüssige Alkylbromid ab, filtrirt dann die Masse, presst das Abfiltrirte und digerirt es mit nicht zu viel Alkohol (von 40 %), welcher das Alkylderivat sehr leicht löst und Anthrachinon zurücklässt. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser und etwas HCl gefällt, der Niederschlag in wenig Benzol gelöst und die Lösung mit dem 6—8fachen Volumen Ligroïn versetzt. Die Alkylderivate des Oxyanthranols sind in Alkohol sehr leicht löslich, leicht in Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Sie sind farblos, unlöslich in Alkalien; sie verbinden sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin (LIEBERMANN, *B.* 18, 2150)). Beim Kochen mit (3 Thln.) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und (2 Thln.) rothem Phosphor werden sie — das Methylderivat ausgenommen — in Alkylanthrahydrüre C_nH_{2n-16} reducirt. Umgekehrt werden die Alkylanthrahydrüre, durch Behandeln mit Eisessig und CrO_3 in der Kälte, fast quantitativ in Alkyloxanthranole übergeführt. Kocht man hierbei, so gehen die Alkyloxanthranole glatt in Anthrachinon über. Mit PCl_5 entstehen aus den Alkyloxanthranolen Chloride $C_nH_{2n-19}ClO$, die man am besten aus Ligroïn umkrystallisirt. Sie sind fest und verlieren sehr leicht das Chlor, schon beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, dabei in HCl und Alkyloxanthranole zerfallend. Verbindungen der Alkyloxanthranole mit organischen Säuren herzustellen, gelingt nicht. Acetylchlorid z. B. wirkt blos wasserentziehend. Noch leichter erfolgt die Wasserentziehung durch Vitriolöl, in welchem sich die Alkyloxanthranole mit rothgelber Farbe lösen.

Methyloxanthranol $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4\langle{C(CH_3) \atop C(OH)}\rangle O \rangle C_6H_4$ (?). Gelbliche Blättchen und Prismen. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Schmelzp.: 187°. In Alkohol u. s. w. schwerer löslich als die homologen Alkylderivate. Die Lösungen fluoresciren blau. Liefert, beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Anthracendihydrür. Wird von PCl_5 nicht angegriffen und durch Zinkstaub und Alkali weder gelöst, noch angegriffen.

Ein isomeres **Methyloxanthranol** $C_6H_4\langle{CO(CH_3) \atop C(OH)}\rangle C_6H_4$ entsteht zuweilen bei längerem Stehen von Oxanthranol mit Natronlauge und CH_3J (LIEBERMANN, *B.* 21, 1175). Man trennt diese Verbindung von der isomeren (Schmelzp.: 187°) durch Auslesen. — Nadeln (aus benzolhaltigem Ligroïn). Schmelzp.: 98°. Sehr leicht löslich in Benzol und Ligroïn.

Aethyloxanthranol $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_9O_2.C_2H_5$. Rhombische Nadeln oder trimetrische Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 107°. Destillirt zum Theil unzersetzt. Sehr leicht löslich in Eisessig. Unlöslich in Alkalien; geht aber beim Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak in Aethylhydroanthranol $C_{16}H_{16}O$ über. Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, glatt Aethylanthracenhydrür $C_{16}H_{16}$. Die Darstellung eines Acetylderivates gelingt nicht. Salpetersäure wirkt nitrirend; mit Eisessig und Brom entsteht ein krystallisirter Körper $C_{16}H_{12}Br_2O$, der bei 123° schmilzt und, beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure, Anthrachinon liefert.

Anhydrid (Aethylenanthron) $C_{16}H_{12}O$. *Bildung.* Wurde einmal erhalten bei der Destillation von öligem Oxanthranol, das nicht zum Erstarren zu bringen war (L.). — Lange Nadeln (aus Essigsäure).

Chlorid $C_{16}H_{13}ClO = C_6H_4\langle{C(C_2H_5)Cl \atop CO}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Aus dem Aethylderivat und PCl_5. Man versetzt das Produkt mit dem 3—4fachen Volumen Ligroïn, verdunstet die Lösung in der Kälte und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Ligroïn um (LIEBERMANN). — Rhombische, wasserklare Krystalle (aus Ligroïn). Schmilzt unter Zersetzung bei 88—89°.

Acetat $C_{20}H_{18}O_4$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von 2 Thln. Aethyloxanthranol mit 1 Thl. Acetylchlorid auf 50—60° (L.). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84°.

Isobutyloxanthranol $C_{18}H_{18}O_2 = C_{14}H_9(C_4H_9)O_2$. Derbe Prismen (aus Alkohol). Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 130°.

Chlorid $C_{18}H_{17}OCl$. Krystalltafeln. Schmelzp.: 78°.

Isoamyloxanthranol $C_{19}H_{20}O_2 = C_{14}H_9(C_5H_{11})O_2$. *Darstellung.* 120 g mit Alkohol (von 25 %) schwach durchfeuchtetes Anthrachinon werden 12 Stunden lang mit 180 g KOH, 5 l Wasser, 250 g Zinkstaub und 100 g Isoamylbromid gekocht. Dann destillirt man das Isoamylbromid ab, entfärbt den Rückstand durch Schütteln mit Luft, filtrirt und zieht den Niederschlag mit möglichst wenig lauem Alkohol aus. Ungelöst bleibt Anthrachinon. Die alkoholische Lösung fällt man mit Wasser, löst den Niederschlag in Benzol und giebt Ligroïn hinzu (LIEBERMANN). — Monokline Tafeln (aus einem Gemisch von 1 Thl. Benzol und 9 Thln. Ligroïn). Schmelzp.: 125°. Geht, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in den Körper $C_{19}H_{14}O$ über. Liefert mit Eisessig und Brom das Bromid $C_{19}H_{18}Br_2O$ (s. u.).

Isoamylenanthron $C_{19}H_{18}O = C_6H_4\langle{C : C_5H_{10} \atop CO}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen, in der Kälte, einer Lösung von Isoamyloxanthranol in Vitriolöl (LIEBERMANN). Wird aus der Lösung durch Alkohol gefällt. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 71 bis 72°. Ziemlich löslich in Alkohol und Ligroïn. Leicht zersetzlich. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3, glatt Anthrachinon. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf und liefert das **Bromid** $C_{19}H_{18}Br_2O$, welches auch bei der Einwirkung von Brom auf eine eisessigsaure Lösung von Isoamyloxanthranol entsteht. Das Bromid krystallisirt aus Alkohol in Prismen, schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 120° und zersetzt sich schon beim Kochen mit Alkohol.

Verbindung $C_{19}H_{14}O$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Isoamyloxanthranol mit 3 Thln. Vitriolöl rasch auf 140°, kühlt dann sogleich auf 110—120° ab und hält das Gemisch etwa ¼ Stunde lang bei dieser Temperatur, bis eine Probe der rein rothen Lösung mit Alkohol einen reichlichen Niederschlag gelber Nadeln giebt. Man fällt dann mit dem 2—3fachen Volumen Alkohol, wäscht den Niederschlag mit verdünntem Alkohol und krystallisirt ihn aus Eisessig um (LIEBERMANN). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 206°. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün. Die Lösung in Vitriolöl ist kirschroth und fluorescirt zinnoberroth. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinoncarbonsäure und in NH_3 unlösliche Krystalle $C_{19}H_{12}O_4$. Wird von HJ in den Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{18}$ übergeführt.

Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$. *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von (2—2½ Thln.) CrO_3 auf eine Lösung von (1 Thl.) der Verbindung $C_{19}H_{14}O$ in (12 Thln.) Eisessig (L.). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Sublimirt in langen Nadeln. Unlöslich in verdünntem NH_3, löslich in kochender Natronlauge mit gelber Farbe und daraus durch Säuren fällbar. Die alkoholische Lösung wird durch wenig NH_3 grün und dann bei Luftzutritt blau. Wird von CrO_3 zu Anthrachinoncarbonsäure oxydirt.

Chlorid $C_{19}H_{19}ClO$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 85° (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 14, 459). Liefert beim Erhitzen mit Natriumacetat ein Acetat. Beim Erhitzen des Chlorids, für sich, auf 110°, entweicht HCl (und Wasserstoff ?), und man erhält einen aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirenden Körper $C_{19}H_{16}O$ (?), der bei etwa 170° schmilzt (LIEBERMANN).

Acetat $C_{21}H_{22}O_3 = C_2H_3O_2.C_{19}H_{19}O$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_{19}H_{19}ClO$ und Natriumacetat bei 150° (LIEBERMANN). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73°.

Diacetyloxanthranol $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_3O_2)\\ \dot{C}(C_2H_3O_2)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Aus Oxanthranol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, *A.* 212, 66). Bei kurzem Kochen von Anthrachinon mit 10—15 Thln. Essigsäureanhydrid, 2 Thln. Natriumacetat und 3 Thln. Zinkstaub (L., *B.* 21, 1172). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Die Lösungen in Alkohol oder Eisessig fluoresciren bläulich.

Tetracetyltrioxanthranol $C_{22}H_{18}O_8 = C_{14}H_6(C_2H_3O_2)_4$. a. Derivat der Anthraflavinsäure. *Bildung.* Beim Kochen von Anthraflavinsäure mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN, *B.* 21, 1173). Man behandelt das Produkt mit Alkohol von 50% und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 274°.

b. Derivat der Isoanthraflavinsäure. *Bildung.* Aus Isoanthraflavinsäure, Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN). Man krystallisirt das Produkt erst aus Essigsäure von 50% und dann aus Alkohol um. — Nadeln. Schmelzp.: 235—240°.

c. Derivat des Flavopurpurins. Schmelzp.: 250—260° (L., *B.* 21, 1174).

Pentacetyltetroxyanthranol $C_{24}H_{20}O_{10} = C_{14}H_5(OC_2H_3O)_5$. *Bildung.* Aus Anthragallol, Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN, *B.* 21, 1172). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 203°.

Diacetylmethyloxanthranol $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_3O_2)\\ \dot{C}(C_2H_3O_2)\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Methylanthrachinon (Schmelzp.: 177°) mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN, *B.* 21, 1172). — Blättchen. Schmelzp.: 217°.

Nitrosooxanthranol s. Bd. II, S. 189.

Dinitroäthyloxanthranol $C_{16}H_{12}N_2O_6 = C_{14}H_7(C_2H_5)(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer kalten, essigsauren Lösung von Aethyloxanthranol mit abgeblasener, rauchender Salpetersäure (L.). — Kleine Nadeln.

Benzyloxanthranol $C_{21}H_{16}O_2 = C_{14}H_9O_2.C_7H_7$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von 5 Thln. Anthrachinon mit 5 Thln. Zinkstaub, 7,5 Thln. KOH, 100 Thln. H_2O und 5 Thln. Benzylbromid (LEVI, *B.* 18, 2152). — Tafeln. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Dehydrobenzyloxanthranol $C_{21}H_{14}O$. *Bildung.* Man erwärmt 1 Thl. Benzyloxanthranol mit 3 Thln. Vitriolöl 10 Minuten lang auf 70°, lässt erkalten, gießt in wenig Alkohol und fällt mit Wasser (LEVI, *B.* 18, 2153). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Liefert mit CrO_3 und Eisessig Anthrachinon.

Desoxyisoanthraflavinsäure $C_{14}H_{10}O_3 = OH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO\\ CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_3(OH)$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Isoanthraflavinsäure $C_{14}H_8O_4$ mit Zinkstaub und Ammoniak (ROEMER, SCHWARZER, *B.* 15, 1041). Die fast farblos gewordene Lösung wird rasch in HCl filtrirt und der gebildete Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Goldgelbe, stark glänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 330° Unlöslich in Benzol und Wasser; ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in Aceton und verdünntem Alkohol mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz. Diese Lösungen oxydiren sich nicht an der Luft. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe und starker, grünblauer Fluorescenz, aber ohne Absorptionsstreifen. Löslich in verdünnten Alkalien mit schwach gelbrother Farbe und stark grünblauer Fluorescenz; die Lösungen oxydiren sich rasch an der Luft und enthalten dann Isoanthraflavinsäure. Verkohlt beim Erhitzen und liefert ein Sublimat von Anthraflavinsäure. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_5 = C_{14}H_8O(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Aus Desoxyisoanthraflavinsäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (R., SCH.). — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 173°. Unlöslich in verdünnten Alkalien. Die Lösung in Alkohol ist farblos und fluorescirt blau.

2. **Oxyketon** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.OH$. **Nitrosoanthron** des Nitroanthrols $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CH(NO)\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(NO_2).OH$ s. Anthrol Bd. II, S. 577.

Verbindung $(OH)_3.C_6H\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H(OH)_3$ s. Anthrachinon.

3. **Phenanthron** $C_{14}H_{10}O$ s. Phenanthrachinon.

4. **Verbindung** $C_{14}H_{10}O$ s. Bd. II, S. 1210.

3. Ketone $C_{15}H_{12}O$.

1. **Benzylidenacetophenon** (Zimmtsäurephenylketon $C_6H_5.CH:CH:CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches von Bittermandelöl und Acetophenon mit Salzsäuregas oder beim Erhitzen dieses Gemisches mit Essigsäureanhydrid auf 160°; beim Eintröpfeln von Vitriolöl in ein Gemisch von Bittermandelöl, Acetophenon und Eisessig (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2463). $C_6H_5.CHO + CH_3.CO.C_6H_5 = C_{15}H_{12}O + H_2O$. — *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch aus 12 g Acetophenon und 10,5 g Benzaldehyd mit 3 ccm Natriummethylatlösung (von 20 %) einige Tage bei Winterkälte stehen (CLAISEN, *B.* 20, 657). — Grofse, durchsichtige, hellgelbe, rhombische Prismen (aus Ligroïn), die beim Aufbewahren matt werden. Schmelzp.: 57—58°. Siedet fast unzersetzt bei 345—348°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, weniger in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Benzoësäure und wenig Benzoylameisensäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) auf 200°, zum Theil in Bittermandelöl und Acetophenon. Wird von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 190° zu Dibenzylmethan $C_{15}H_{16}$ reducirt.

Hydrochlorid $C_{15}H_{13}ClO = C_6H_5.CHCl.CH_2.CO.C_6H_5$ (?). *Darstellung.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Moleküle Bittermandelöl und Acetophenon (CL., CL.). — Rhombische Blättchen (aus Aether). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 119—120°, bei langsamem Erhitzen bei 110—112°, unter Bildung von Benzylidenacetophenon. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Bromid $C_{15}H_{12}Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung des Ketons $C_{15}H_{12}O$ in $CHCl_3$ (CL., CL.). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 156—157°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

2. **Furfuralbenzalaceton** $C_{15}H_{12}O_2 = C_4H_3O.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen eines mit 200 Thln. Wasser, 130 Thln. Alkohol und 10 Thln. Natronlauge (von 10 %) versetzten Gemenges von 10 Thln. Furfuralaceton $C_4H_3O.CH:CH.CO.CH_3$ und 8 Thln. Benzaldehyd oder von 10 Thln. Benzylidenaceton $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$ und 7 Thln. Furfurol (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 147). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Ligroïn umkrystallisirt. — Strohgelbe Blättchen oder flache Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit tief dunkelrother Farbe.

4. Retenketon $C_{17}H_{16}O$ = [Strukturformel: $CH_3.C$ — C — CO — C — CH; CH ⟨ ⟩ C — C ⟨ ⟩ CH; CH — C.CH(CH_3)_2 — CH — CH]. *Bildung.* Beim Glühen von Retenchinon mit $Ba(OH)_2$ (EKSTRAND, *B.* 17, 692). Beim Behandeln von Retenglykolsäure $C_{16}H_{16}.C(OH).CO_2H$ mit Chromsäuregemisch (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 136). Entsteht, in sehr kleiner Menge, beim Behandeln von Retenchinon mit alkalischer Chamäleonlösung (B., H.). — *Darstellung.* Man erhitzt möglichst gelinde, in einer schräg gestellten und vorn mit etwas PbO beschickten Röhre, 1 Thl. Retenchinon mit 9 Thln. gelbem Bleioxyd. Das Destillat wird abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. — Schwefelgelbe, glasglänzende, flache Prismen oder trimetrische (OEBBECKE, *A.* 229, 139), dünne Tafeln. Schmelzp.: 90°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn und Eisessig. Unlöslich in $NaHSO_3$. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin, wohl aber mit Phenylhydrazin. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Retenfluoren $C_{17}H_{16}$. Wird von Natriumamalgam zu Retenfluorenalkohol $C_{17}H_{18}O$ reducirt.

5. Diäthylanthron $C_{18}H_{18}O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(C_2H_5)_2}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Anthranoläthyläther, durch mehrtägiges Kochen von Anthranol $C_{14}H_{10}O$ (s. Bd. II, S. 685) mit überschüssiger konc. Kalilauge und C_2H_5J (GOLDMANN, *B.* 21, 1180). Wird durch kaltes Ligroïn vom flüssigen Anthranoläthyläther getrennt. Entsteht auch beim Uebergiefsen von Diäthylanthracenhydrür $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{C(C_2H_5)_2}\rangle C_6H_4$ mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig (G.). — Wasserklare Krystalle (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 136°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Unlöslich in Alkalien. Wird von CrO_3 (und Eisessig) langsam zu Anthrachinon oxydirt. Brom wirkt nicht ein. Wird von HCl bei 180° nicht angegriffen. Wird von HJ (mit Phosphor) bei 200° zu Diäthylanthracenhydrür $C_{18}H_{20}$ reducirt.

G. Ketone $C_nH_{2n-20}O$.

1. Keton $C_{16}H_{12}O_4$ s. **Benzoïndialdehyd** S. 68.

2. Ketone $C_{17}H_{14}O$.

1. **Dibenzylidenaceton** $(C_6H_5.CH:CH)_2.CO$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge von 2 Mol. Bittermandelöl und 1 Mol. Aceton (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 350, 2461; vgl. BAEYER, *A. Spl.* 5, 82; G. SCHMIDT, *B.* 14, 1460). Entsteht, neben viel Benzylidenaceton $CH_3.CO.C_8H_7$, beim Versetzen eines Gemisches von Bittermandelöl und Aceton mit Natronlauge (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 141). $2C_7H_6O + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O + 2H_2O$. Benzylidenaceton (7 Thle.), gelöst in (150 Thln.) Alkohol und (200 Thln.) Wasser, verbindet sich mit (5 Thln.) Benzaldehyd, auf Zusatz von (20 Thln. 10 procentiger) Natronlauge quantitativ zu Dibenzylidenaceton (CLAISEN). — *Darstellung.* Man tröpfelt in ein stark abgekühltes Gemisch von 20 Thln. Benzaldehyd, 6 Thln. Aceton und 40 Thln. Essigsäure 30 Thle. H_2SO_4, lässt 6—8 Stunden in Eiswasser stehen, giefst dann in Wasser und krystallisirt den, mit Natron gewaschenen, Niederschlag aus Aether um (CL., CL., *B.* 14, 2460). Man lässt ein Gemenge von 7 Thln. Benzylidenaceton $C_{10}H_{10}O$, 5 Thln. Benzaldehyd, 200 Thln. Wasser, 150 Thln. Alkohol und 20 Thln. Natronlauge (von 10 %) 2—3 Tage stehen (CLAISEN, PONDER). — Monokline Tafeln oder Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 112—112,5°. Zersetzt sich gröfstentheils bei der Destillation. Leicht löslich in $CHCl_3$, viel schwerer in Aether und noch schwerer in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit tieforangerother Farbe. Färbt sich, beim Uebergiefsen mit rauchender Salzsäure, dunkel zinnoberroth, ohne sich zu lösen, unter Bildung eines unbeständigen Additionsproduktes. Nimmt direkt Brom auf.

Bromid $C_{17}H_{14}Br_4O = (C_6H_5.CHBr.CHBr)_2.CO$. *Darstellung.* Man giefst Brom in eine Lösung des Ketons in $CHCl_3$ (CL., CL., *B.* 14, 2461). — Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 208—211° (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 143). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

2. **Di-o-Cumarketon** $C_{17}H_{14}O_3 = (OH.C_6H_4.CH:CH)_2.CO$. *Bildung.* Diglyko-o-Cumarketon zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 2 %), im Rohr, auf 100° in Glykose und Dicumarketon (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1968). $(C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:CH)_2.CO + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{14}O_3$. — Gelbbraunes Pulver. Schmelzp.: 160°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

3. Dicuminalaceton $C_{23}H_{26}O = C_9H_{11}.CH:CH.CO.CH:CH.C_9H_{11}$. *Bildung.* Bei 3—4 tägigem Stehen eines Gemenges aus 20 Thln. Cuminol, 4 Thln. Aceton, 300 Thln. Wasser, 250 Thln. Alkohol und 20 Thln. Natronlauge (von 10 %) (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 148). Aus 20 Thln. Cuminol, 4 Thln. Aceton, 40 Thln. Eisessig und 30 Thln. H_2SO_4 bei 0° (WIDMAN, Cuminreihe, Upsala [1885], 113). — Hellgelbe, glänzende, lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—107°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether. Löslich in Vitriolöl mit orangerother Farbe.

H. Ketone $C_nH_{2n-22}O$.

1. Phenylnaphtylketone $C_{17}H_{12}O = C_6H_5.CO.C_{10}H_7$. a. *α*-Verbindung. *Bildung.* Entsteht, neben *β*-Phenylnaphtylketon, beim Eintragen von Zinkstückchen in ein siedendes Gemenge von Benzoylchlorid und Naphtalin (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1238). $C_6H_5.COCl$

$+ C_{10}H_8 = C_6H_5.CO.C_{10}H_7 + HCl$. Das Produkt wird destillirt und das oberhalb 300° Siedende aus Aetheralkohol umkrystallisirt. Entsteht, ebenfalls neben β-$C_6H_5.CO.C_{10}H_7$, beim Erhitzen eines Gemenges von Benzoësäure und Naphtalin mit P_2O_5 auf 200—220°; beim Erhitzen von α-Naphtoësäure mit Benzol und P_2O_5 auf 200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 541) oder beim Erhitzen von Naphtalin mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ (ROUX, *A. ch.* [6] 12, 338). Bei der Oxydation von α-Benzylnaphtalin $C_6H_5.CH_2.C_{10}H_7$ mit verdünnter HNO_3 (VINCENT, ROUX, *Bl.* 40, 166). — Trimetrische (ROUX, *A. ch.* [6] 12, 340) Prismen. Schmelzp.: 75,5°. Löslich in 41 Thln. absolutem Alkohol bei 12° (K., M.). Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350°, in Naphtalin und Benzoësäure (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1246). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Benzoësäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit H_2SO_4, in Benzoësäure und β-Naphtalinsulfonsäure (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 508). Mit Zink und alkoholischer Salzsäure entsteht das Pinakolin $(C_{10}H_7)_2.C(C_6H_5).CO.C_6H_5$.

α-**Penylnaphtylacetoxim** $C_{17}H_{13}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus α-Phenylnaphtylketon und Hydroxylamin (SPIEGLER, *M.* 5, 200). — Gelbes Oel.

Bromphenylnaphtylketon $C_{17}H_{11}BrO = C_{10}H_6Br.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von α-Phenylnaphtylketon in CS_2 mit etwas mehr als 1 Mol. Brom und Aussetzen des Gemisches an die Sonne (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 508). — Blättchen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 98°. Liefert, beim Erwärmen mit Schwefelsäure, eine Sulfonsäure.

Bromdinitrophenylnaphtylketon $C_{17}H_9BrN_2O_5 = C_{17}H_9Br(NO_2)_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Bromphenylnaphtylketon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 509). — Kleine, glänzende, tiefgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung gegen 90°.

Bromphenylnaphtylketonsulfonsäure $C_{17}H_{10}BrO.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Bromphenylnaphtylketon mit Schwefelsäure (ELBS, STEINIKE, *B.* 19, 1967). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 116°. — $Pb.\bar{A}_2$.

b. β-Verbindung. Entsteht, neben α-Phenylnaphtylketon, beim Erhitzen eines Gemenges von Naphtalin und Benzoësäure mit P_2O_5 (KOLLARITS, MERZ), beim Behandeln eines Gemenges von Naphtalin und Benzoylchlorid mit Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1239) oder mit $AlCl_3$ (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 503; ROUX, *A. ch.* [6] 12, 341). Beim Erhitzen eines Gemenges von β-Naphtoësäure und Benzol mit P_2O_5 (KOLLARITS, MERZ). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 82°. Löslich in 49 Thln. absolutem Alkohol bei 12° (K., M.). Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in Naphtalin und Benzoësäure.

Phenylennaphtylenketonoxyde $C_{17}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{O}\rangle C_{10}H_6$. a. α-Derivat. *Bildung.* Bei längerem Kochen von α-Naphtolsalicylat (GRAEBE, FEER, *B.* 19, 2612). — Schmelzp.: 155°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem Toluol.

b. β-Derivat. *Bildung.* Bei längerem Kochen von β-Naphtolsalicylat (GRÄBE, FEER). — Nadeln. Schmelzp.: 140°.

2. Benzylnaphtylketon $C_{18}H_{14}O = C_6H_5.CH_2.CO.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von α-Toluylsäurechlorid und Naphtalin mit Chloraluminium (GRAEBE, BUNGENER, *B.* 12, 1078). $C_6H_5.CH_2.COCl + C_{10}H_8 = C_{18}H_{14}O + HCl$. — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von HJ zu Benzylnaphtylmethan $C_{18}H_{16}$ reducirt.

I. Ketone $C_nH_{2n-24}O$.

1. Chrysoketon $C_{17}H_{10}O = C_{16}H_{10}.CO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Chrysoglykolsäure $C_{16}H_{10}.C(OH).CO_2H$ mit Chromsäuregemisch oder besser beim Glühen von Chrysochinon mit PbO (BAMBERGER, KRANZFELD, *B.* 18, 1933). — Hellziegelrothe Nadeln. Schmelzp.: 130°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich. Liefert, mit Zink und Salzsäure, Chrysofluorenalkohol $C_{17}H_{12}O$. Mit KJ entsteht Chrysofluoren $C_{17}H_{12}$.

2. Ketone $C_{19}H_{14}O$.

1. **Benzoyldiphenyl** $C_{12}H_9.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzoyldiphenyl, beim Behandeln eines Gemenges von Diphenyl $C_{12}H_{10}$ und Benzoylchlorid mit Chloraluminium (WOLF, *B.* 14, 2032). — Krystalle. Schmelzp.: 106°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und in heifsem Alkohol (Unterschied vom Dibenzoyldiphenyl).

2. **p-Phenylbenzophenon** $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Stehenlassen der essigsauren Lösungen von p-Benzyldiphenyl $C_{19}H_{16}$ und (der theoretischen Menge) CrO_3

(GOLDSCHMIDT, *M.* 2, 437). — Atlasglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in kaltem Chloroform und Benzol. Wird von Natriumamalgam leicht zu p-Benzyldiphenyl reducirt. Liefert, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, p-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$.

3. Ketone $C_{20}H_{16}O$.

1. **Diphenylbenzylketon** $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Diphenyl, Phenylessigsäurechlorid und $AlCl_3$ (PÄPCKE, *B.* 21, 1339). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Siedet oberhalb 360°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aether. Liefert mit C_2H_5ONa und Benzylchlorid das Benzylderivat $C_{12}H_9.CO.CH(C_7H_7).C_6H_5$.

2. **Benzylacenaphtylketon** $C_{12}H_9.CO.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Acenaphten, Phenylessigsäurechlorid und $ACCl_3$ (PÄPCKE, *B.* 21, 1342). — Lange Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in heifsem Alkohol. Liefert mit Benzylchlorid und C_2H_5ONa ein Benzylderivat.

4. Ketone $C_{21}H_{18}O$.

1. **Dicinnamenylvinylketon** $CO(CH:CH.CH:CH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Zimmtaldehyd, Aceton und Natronlauge oder besser durch Versetzen einer Lösung von 7 Thln. Methylcinnamenylvinylketon $C_{12}H_{12}O$ und 5,2 Thln. Zimmtaldehyd in 150 Thln. absoluten Alkohols mit 200 Thln. Wasser und dann mit 20 Thln. Natronlauge (von 10%) (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2325). $2C_6H_5.CH:CH.CHO + CO(CH_3)_2 = C_{12}H_{12}O + C_6H_5.CH:CH.CHO + H_2O = C_{21}H_{18}O + 2H_2O$. — Goldgelbe Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Löslich in Vitriolöl mit violetter Farbe.

2. **Benzyldesoxybenzoïn** $C_6H_5.CO.CH(CH_2.C_6H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Desoxybenzoïn, C_2H_5ONa und Benzylchlorid (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1300). — Feine, kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Aeufserst schwer löslich in kaltem Alkohol.

Hydroxylaminderivat $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_{14}H_{13}$. Silberglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 208°. (M., OE.). Ziemlich schwer löslich in verdünntem Alkohol.

o-Nitrodicinnamenylvinylketon $C_{21}H_{17}NO_3 = C_6H_5.C_4H_4.CO.C_4H_4.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung gleicher Theile o-Nitrozimmtaldehyd und Methylcinnamenylvinylketon $C_{12}H_{12}O$ in der 20fachen Menge absoluten Alkohols mit Natronlauge (von 2%) bis zur alkalischen Reaktion (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2329). — Goldgelbe Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 136,5°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Aceton und Benzol.

o-Dinitrocinnamenylvinylketon $C_{21}H_{16}N_2O_5 = CO(C_4H_4.C_6H_4.NO_2)_2$. *Bildung.* Aus o-Nitrozimmtaldehyd, Aceton und Natronlauge (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2328). — *Darstellung.* Siehe Methylcinnamenylvinylketon (S. 90). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 208,5°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heifsem Eisessig, in Aceton und $CHCl_3$.

K. Ketone $C_nH_{2n-26}O$.

1. Keton $C_{20}H_{14}O$.

Phenyloxanthranol $C_{20}H_{14}O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C(OH).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylanthranol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5)\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$ (BAEYER, *A.* 202, 58). — *Darstellung.* Man fällt die Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in heifsem Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser. Das gefällte Phenoxylxanthranol wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Spitze, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 208°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv purpurrother Farbe. Wird, beim Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäure, zu Phenylanthranol reducirt.

Acetat $C_{22}H_{16}O_3 = C_{20}H_{13}(C_2H_3O)O_2$. Krystalle. Schmelzp.: 194—196° (BAEYER).

Benzolderivat $C_{26}H_{18}O$. *Bildung.* Beim Versetzen der Lösung von Phenyloxanthranol in Vitriolöl mit Benzol und Fällen mit Wasser (BAEYER). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol).

Tetramethyldiamidophenyloxanthranol s. Säuren $C_{20}H_{16}O_3$ Bd. II, S. 1106.

Oxyphenyloxanthranol $C_{20}H_{14}O_3 = CO\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{smallmatrix}\rangle C\langle\begin{smallmatrix}OH\\C_6H_4.OH\end{smallmatrix}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Oxyphenylanthranol $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C(OH)\\C.C_6H_4(OH)\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$ mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (PECHMANN, *B.* 13, 1617). — Gelbliche Krystalle. Erweicht bei 175° und schmilzt unter Bräunung bei 194°. Die Lösung in Alkalien ist gelb, jene in Vitriolöl intensiv rothviolett. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Anthrachinon.

Acetat $C_{22}H_{16}O_4 = CO(C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_4.C_2H_3O_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207° (PECHMANN).

Phenolphtalideïn (Dioxyphenyloxanthranol) $C_{20}H_{14}O_4 = CO\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_3(OH)\end{smallmatrix}\rangle C(OH).C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Phenolphtalidin $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C(C_6H_4.OH)\\C(OH)\end{smallmatrix}\rangle C_6H_3(OH)$ wird durch Oxydation, in saurer oder alkalischer Lösung, in Phenolphtalideïn übergeführt. $C_{20}H_{14}O_3 + O = C_{20}H_{14}O_4$ (BAEYER, *A.* 202, 100). — *Darstellung.* Das aus 20 Thln. Phenolphtalin bereitete Phenolphtalidin löst man in verdünnter Natronlauge, setzt K_2MnO_4 hinzu (gebildet durch Zusatz von Alkohol zu einer alkalischen Lösung von 24 Thln. $KMnO_4$), zerstört nach ½ stündigem Stehen das überschüssige Kaliummanganat durch Alkohol und fällt die filtrirte Lösung mit verdünnter H_2SO_4. Der Niederschlag wird erst aus Essigsäure und dann aus (5 Thln.) Alkohol umkrystallisirt (unter Zusatz von Thierkohle). — Farblose Blättchen (aus Alkohol); kleine, monokline (GROTH, *A.* 202, 102) Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 212°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Eisessig und Aether, fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Löst sich in Alkalien mit schwach gelblicher, in Vitriolöl mit intensiv violetter Farbe. Die Lösung in Vitriolöl zeigt drei charakteristische Absorptionsstreifen (empfindliche Reaktion auf Phenolphtalideïn). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen Oxyanthrachinon und Phtalsäure. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Wird durch Zinkstaub und Natronlauge sehr leicht zu Phenolphtalidin reducirt. Beim Schmelzen mit Kali wird Dioxybenzophenon gebildet. PCl_5 erzeugt das **Chlorid** $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$.

Verbindung mit Phenol *Darstellung.* Man bringt Phenol in die Lösung von Phenolphtalideïn in Vitriolöl und fällt mit Wasser (BAEYER). — Ziegelrothes, amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol mit rothgelber Farbe; unlöslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe. Erhitzt man 1 Thl. der Verbindung mit 10 Thln. wässerigem Ammoniak und 10 Thln. Alkohol 6 Stunden lang auf 150—160° und verdampft die Lösung, so krystallisiren hellgelbe Nadeln der

Verbindung $C_{20}H_{15}NO_3$. Dieselbe schmilzt bei 260°; ist in Alkohol und Aceton leicht löslich, sehr schwer in $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Löst sich in Alkalien farblos, in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Phenolphtalideïnchlorid $C_{20}H_{12}Cl_2O_2 = CO\langle\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_3Cl\end{smallmatrix}\rangle C(OH).C_6H_4Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenolphtalideïn mit (5 Thln.) PCl_5 auf 120—125° (BAEYER). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und in warmem Alkohol. Wird durch Kochen mit Kali nicht verändert. Essigsäureanhydrid wirkt bei 180—200° nicht ein. Löst sich unzersetzt in warmem Vitriolöl.

Phenolphtalideïndiacetat $C_{24}H_{18}O_6 = C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$. *Darstellung.* Durch einstündiges Kochen von (1 Thl.) Phenolphtalideïn mit (2 Thln.) Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 109°. Sehr leicht löslich in Aceton, Aether, $CHCl_3$, Benzol; ziemlich leicht in Alkohol, CS_2 und Eisessig.

Tetrabromphenolphtalideïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von (1 Thl.) Phenolphtalideïn in (5 Thln.) kochendem Alkohol mit (2 Thln.) Brom; durch Stehenlassen einer Lösung von (2 Thln.) Tetrabromphenolphtalidin in verdünnter Natronlauge mit einer Lösung von K_2MnO_4 dargestellt aus 3,5 Thln. $KMnO_4$) (BAEYER). — Kleine Krystalle. Schmilzt oberhalb 280°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. Wird durch Reduktionsmittel (auch durch alkoholisches Kali) leicht zu Tetrabromphenolphtalideïn reducirt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl wird Dibromoxyanthrachinon gebildet. Wässeriges Ammoniak wirkt erst über 200° ein und scheidet dann Bromphenol ab. Auf Zusatz von Phenol zur Schwefelsäurelösung des Tetrabromphenolphtalideïns entsteht eine Phenolverbindung des Letzteren.

Diacetat $C_{24}H_{14}Br_4O_6 = C_{20}H_8Br_4(C_2H_3O)_2O_4$. Farblose Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 182—183° (B.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig, Aceton und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

2. Ketone $C_{21}H_{16}O$.

1. **Benzylfluorylketon** $C_{13}H_9.CO.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Fluoren, Phenylessigsäure-

chlorid und $AlCl_3$ (Päpcke, *B.* 21, 1341). — Kleine Tafeln. Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Liefert mit C_2H_5ONa und Benzylchlorid ein Benzylderivat.

2. **Methylphenyloxanthranol** $C_{21}H_{16}O_2 = CO\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3(CH_3)}\rangle C(OH).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung von Methylphenylanthranol $CH_3.C_6H_3\langle{C(C_6H_5) \atop C(OH)}\rangle C_6H_4$ (aus Diphenyl-p-Xylylmethan) mit $K_2Cr_2O_7$ (Hemilian, *B.* 16, 2366). Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Soda und krystallisirt ihn erst aus Eisessig und dann aus Alkohol um. — Stark perlmutterglänzende, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, Aether und Eisessig; unlöslich in kochenden Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit purpurrother Farbe, die beim Erwärmen dunkelviolett wird. Wird durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in Methylphenylanthranol zurück verwandelt. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel.

Methylphenyloxanthranol $CO\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3(CH_3)}\rangle C(OH).C_6H_5$ ($C : CO : CH_3 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Beim Kochen von Methylphenylanthranol [aus Methyltriphenylmethancarbonsäure $C_{21}H_{18}O_2$ ($CH : CO_2H : CH_3 = 1:2:5$ und H_2SO_4)] mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (Hemilian, *B.* 19, 3065). — Grofse Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 213°.

L. Ketone $C_nH_{2n-28}O$.

Ketone $C_{21}H_{14}O$.

1. **Dinaphtylketone** $(C_{10}H_7)_2.CO$. 1. $\alpha\beta$-Dinaphtylketon. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Naphtoësäure mit Naphtalin und P_2O_5 auf 200—220° (Kollarits, Merz, *B.* 6, 544); beim Behandeln eines Gemenges von α-Naphtoylchlorid $C_{10}H_7.COCl$ und Naphtalin mit Zink (Grucarevic, Merz, *B.* 6, 1241); beim Erhitzen von β-Naphtoylchlorid mit Quecksilbernaphtyl auf 170—180° (Grucarevic, Merz, *B.* 6, 1248). — Spiefsige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in 77 Thln. absoluten Alkohols bei 14°; leichter löslich in kochendem Aether, leicht in Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350°, in Naphtalin, α- und β-Naphtoësäure.

2. $\beta\beta$-Dinaphtylketon. *Bildung.* Entsteht in zwei isomeren Formen beim Erhitzen von β-Naphtoësäure mit Naphtalin und P_2O_5 auf 200° (Kollarits, Merz, *B.* 6, 545), oder durch Erhitzen von Naphtalin mit β-Naphtoylchlorid und Zink (Grucarevic, Merz, *B.* 6, 1242). Man trennt beide Formen durch Krystallisation aus Aether + $CHCl_3$; zuerst krystallisiren Nadeln (Schmelzp.: 125,5°).

a. Nadeln. Schmelzp.: 125,5°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in 267 Thln. absoluten Alkohols bei 19°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk, in Naphtalin und β-Naphtoësäure (G., M., *B.* 6, 1249).

b. Blätter. Wird in den angeführten Reaktionen nur in kleiner Menge gebildet. Entsteht in gröfserer Menge bei der Destillation von β-Calciumnaphtoat $(C_{10}H_7.CO_2)_2Ca$ (Hausamann, *B.* 9, 1515). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 164—164,5° (Hausamann). Löslich in 1250 Thln. absoluten Alkohols bei 19°. Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr wenig in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk, in Naphtalin und β-Naphtoësäure.

Ein bei 140° schmelzendes Dinaphtylketon entsteht bei der Destillation einer Mischung von β-Kaliumsulfonaphtalat $C_{10}H_7.SO_3K$ und Monokaliumoxalat (Giusseppe *B.* 6, 546).

2. **Keton** $C_{21}H_{14}OS = C_6H_5.C_6H_4.CO.C(CS).C_6H_5$. *Bildung.* Aus dem Keton $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_5$, Natriumäthylat und $CSCl_2$ (Päpcke, *B.* 21, 1340). — Gelbe, krystallinische Flocken (aus $CHCl_3$). Schmilzt oberhalb 320°. Unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv grüner Farbe.

M. Ketone $C_nH_{2n-32}O$.

1. **Diphenylphenylketon** (Diphenylbenzophenon) $C_{25}H_{18}O = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CO$. *Bildung.* Beim Kochen von Diphenylphenylmethan $(C_6H_5.C_6H_4)_2.CO$ mit Chromsäuregemisch (Weiler, *B.* 7, 1189). Beim allmählichen Uebergiefsen von 15 Thln. $AlCl_3$ mit einem Gemisch aus 15 Thln. Diphenyl, 10 Thln. $COCl_2$ und 20 Thln. CS_2 (Adam, *Bl.*

47, 687). — Körnige Aggregate. Schmelzp.: 226°. (W.); 229° (A.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, schwerer in Aceton und Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzol und p-Phenylbenzoësaure $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ (ADAM, *Bl.* 49, 102).

2. Benzpinakoline $C_{26}H_{20}O$. 1. **α-Benzpinakolin** $\begin{matrix}(C_6H_5)_2.C\\ |\\ (C_6H_5)_2.C\end{matrix}\!\!>O$ (?) *Bildung.* Entsteht, neben β-Benzpinakolin, beim Behandeln von Benzpinakon $(C_6H_5)_2.C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$ mit Zink und Salzsäure (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 11, 68); neben Benzpinakon, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzophenon mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 11, 1396). Entsteht beim Eintragen von Acetylchlorid (4,2 g) in eine, mit Zinkstaub versetzte, ätherische Lösung von (10 g) Benzophenon (PAAL, *B.* 17, 911). Bei der Oxydation von Tetraphenyläthylen $(C_6H_5)_4C_2$ mit Chromsäuregemisch (BEHR, *B.* 5, 277). — *Darstellung.* Aus Benzophenon. Man erhitzt das rohe Pinakolin auf 190—200°, entfernt durch Ligroïn die Spaltungsprodukte des Pinakons (Benzophenon und Benzhydrol) und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Nadeln. Schmelzp.: 204—205° (Z., TH.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger leicht in Aether. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Benzophenon oxydirt. Bleibt beim Erhitzen auf 350° unverändert. Geht beim Behandeln mit Acetylchlorid sehr leicht in β-Benzpinakolin über, ebenso beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150°. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350 bis 380° entstehen Benzoësäure und ein Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10}$ (oder Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$?).

2. **β-Benzpinakolin** $(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Benzpinakon mit Benzoylchlorid (LINNEMANN, *A.* 133, 28) oder mit Acetylchlorid (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1475). Beim Erhitzen von Benzpinakon mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf 200° (THÖRNER, ZINCKE). Entsteht, neben α-Benzpinakolin, beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Benzophenon mit Zink und Salzsäure (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 65). Beim Eintragen von (18 Thln.) Acetylchlorid in eine, mit Zinkstaub versetzte, ätherische Lösung von (10 Thln.) Benzophenon (PAAL, *B.* 17, 911). α-Benzpinakolin geht, beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid, leicht in β-Benzpinakolin über (THÖRNER, ZINCKE). — *Darstellung.* Man setzt zur Lösung von 1 Thl. Benzpinakon in 14 Thln. kochendem Eisessig tropfenweise 1/4 Volumen rauchender Salzsäure hinzu, fällt dann mit dem gleichen oder 1½ fachen Volumen Wasser und filtrirt nach einstündigem Stehen (ZAGUMENNY, *Ж.* 12, 429). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178—179° (TH., Z.), 181° (ZAGUMENNY). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger leicht in Aether, fast gar nicht in Ligroïn. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Triphenylcarbinol und Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° werden Benzoësäure und Triphenylmethan gebildet. $C_{26}H_{20}O + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{19}H_{16}$. Die Zersetzung erfolgt quantitativ beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge (ZAGUMENNY). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$.

Benzpinakonäther $C_{26}H_{20}O = \begin{matrix}(C_6H_5)_2.C\\ |\\ (C_6H_5)_2.C\end{matrix}\!\!>O$ siehe Benzhydrol Bd. II, S. 682.

3. Ketone $C_{27}H_{22}O$.

1. **Benzyldiphenylbenzylketon** $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH(CH_2.C_6H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Diphenylbenzylketon $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_5$, C_2H_5ONa und Benzylchlorid (PÄPCKE, *B.* 21, 1339). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Hydroxylaminderivat $C_{27}H_{23}NO = C_{12}H_9.C(N.OH).C_{14}H_{13}$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 175° (PÄPCKE). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

2. **Dibenzylacenaphtylketon** $C_{12}H_9.CO.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzylacenaphtylketon $C_{12}H_9.CO.CH_2.C_6H_5$, Benzylchlorid und C_2H_5ONa (PÄPCKE, *B.* 21, 1343). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°.

4. Phenyltolylpinakoline $C_{28}H_{24}O$. 1. **α-Verbindung** $\begin{matrix}CH_3.C_6H_4\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>C.C\!\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4.CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}$ (?) (with O bridging the two C)

Bildung. Entsteht, neben dem isomeren β-Pinakolin, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Phenyltolylketon mit Zink und Salzsäure (THÖRNER, *A.* 189, 104). Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phenyltolylketon und Phenyltolylcarbinol mit $ZnCl_2$ oder HCl (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 71). $C_{14}H_{12}O + C_{14}H_{14}O = C_{28}H_{24}O + H_2O$. Beim Stehenlassen einer alkoholischen, mit etwas HCl versetzten Lösung von

Phenyltolylpinakon (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1477). — *Darstellung.* In ein Gemisch von Zink und koncentrirter Salzsäure giefst man die Lösung von je 10 g Phenyltolylketon in 500 ccm Alkohol (von 75%), erhitzt rasch zum Kochen, hält 2½—3 Stunden im Kochen und filtrirt das α-Pinakolin ab. Es wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das ursprüngliche Filtrat giebt, bei weiterem Kochen mit Zn und HCl, noch etwas β-Pinakolin (THÖRNER). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Toluol, kochendem Eisessig, ziemlich schwer in kochendem Alkohol und Aether. Geht, beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 100°, mit koncentrirter HCl auf 150°, und mit Eisessig auf 170° in β-Pinakolin über. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, nur p-Phenyltolylketon. Mit HJ und Phosphor entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{26}$. Liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk, einen bei 186—187° schmelzenden Körper.

2. β-**Verbindung** $(CH_3.C_6H_4)_2.C(C_6H_5)CO.C_6H_5$. *Bildung.* Siehe α-Phenyltolylpinakolin; dieser Körper geht sehr leicht (durch Acetylchlorid, HCl . . .) in die β-Modifikation über. Phenyltolylpinakon $C_{28}H_{26}O_2$ wird von Acetylchlorid und Benzoylchlorid sehr leicht in β-Pinakolin übergeführt (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1477). — *Darstellung.* Je 10 g p-Phenyltolylketon werden mit einer zur völligen Lösung nicht genügenden Menge kochenden Alkohols (von 90%) versetzt, Zink und koncentrirte Salzsäure hinzugegeben und 4—5 Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das ausgeschiedene β-Pinakolin wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (THÖRNER, *A.* 189, 110). — Kleine, quadratische Tafeln. Schmelzp.: 136—137°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Toluol, heifsem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Benzoësäure und Phenylditolylessigsäure $C_{22}H_{20}O_2$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor auf 220° entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{26}$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300°, in Benzoësäure und Phenylditolylmethan $C_{21}H_{20}$.

α-Phenyltolylpinakolin geht leicht in β-Pinakolin über, eine Ueberführung von β-Pinakolin in α-Pinakolin ist aber bis jetzt nicht gelungen.

5. p-**Phenylxylylpinakolin** $C_{30}H_{28}O = C_6H_5.CO.C(C_6H_5)[C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenyl- p-Xylylketon mit Zink und Salzsäure (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 477). — Kleine Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 146°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 320°, Phenyl-p-Dixylylmethan $C_{23}H_{24}$.

N. Ketone $C_nH_{2n-34}O$.

Dibenzylfluorylketon $C_{28}H_{22}O = C_{13}H_9.CO.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzylfluorylketon $C_{13}H_9.CO.CH_2.C_6H_5$, Benzylchlorid und C_2H_5ONa (PÄPCKE, *B.* 21, 1342). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Aeufserst schwer löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

O. Keton $C_nH_{2n-44}O$.

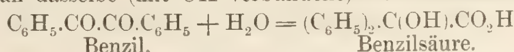
Phenylnaphtylpinakolin $C_{34}H_{24}O = (\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2.C(C_6H_5).CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenyl-α-Naphtylketon mit Zink und alkoholischer Salzsäure (ELBS, [2] 35, 505). — Kleine Körner (aus Aetheralkohol). Schmilzt gegen 130°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Aceton, weniger in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Benzaldehyd und Phenyldinaphtylcarbinol.

VII. Diketone und Oxydiketone.

Die beiden Carbonylgruppen in den Diketonen: $\overset{II}{R}\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle\overset{I}{R}$ können an Alkyle gebunden oder unter sich verbunden sein: R.CO.CO.R. Eine solche Bindungsweise ist in einigen Chinonen (Phenanthrenchinon, Anthrachinon) nachgewiesen, und ist daher die Bezeichnung derselben als Chinone eine ungenaue.

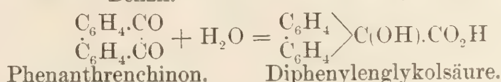
Diketone (und Ketonsäuren) von der Formel $R.CO.CH_2.CO.R$ entstehen beim Behandeln eines Gemisches aus Ketonen $R.CO.CH_3$ und Säureestern mit alkoholfreiem Natriumäthylat (CLAISEN, *B.* 20, 655). $C_6H_5.CO.OC_2H_5 + CH_3.CO.CH_3 + C_2H_5ONa = C_6H_5.C(OC_2H_5)_2(ONa) + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.C(ONa):CH.CO.CH_3 + 2C_2H_5.OH$ und $C_6H_5.C(ONa):CH.CO.CH_3 + H_2O = C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3 + NaOH$ oder $C_6H_5.CO.CH_3 + CH_3.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3 + C_2H_5.OH$.

Beim Erhitzen mit koncentrirtem Alkali nehmen die Diketone 1 Mol. Wasser auf und bilden Säuren. Hierbei tritt aber eine molekulare Umlagerung ein, indem beide aromatische Kerne an dasselbe (mit OH verbundene) Kohlenstoffatom gehen.



$$C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + H_2O = (C_6H_5)_2.C(OH).CO_2H$$

Benzil. Benzilsäure.



$$\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ C_6H_4.CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle C(OH).CO_2H$$

Phenanthrenchinon. Diphenylenglykolsäure.

o-Diketone verbinden sich leicht mit o-Diaminen zu Chinoxalinen. $R\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} + R_1(NH_2)_2 = R\langle\begin{matrix} C:N \\ C:N \end{matrix}\rangle R_1 + 2H_2O$. Versetzt man eine heifse alkoholische Lösung eines o-Diketons (Benzil, Phenanthrenchinon u. s. w.), bei möglichstem Luftabschluss, mit einem Tropfen Natronlauge, so tritt eine dunkelrothe, bei koncentrirten Lösungen fast schwarze Färbung ein, die beim Schütteln mit Luft verschwindet (BAMBERGER, *B.* 18, 865, 1932).

Als ein Triketon ist das **Tribenzoylenbenzol** $(C_6H_4.CO)_3.C_6$ (s. Säuren $C_nH_{2n-}O_6$ Bd. II, S. 1300) anzusprechen.

A. Diketone $C_nH_{2n-10}O_2$.

Diketone R.CO.CO.R' entstehen durch Destillation der Isonitrosoketone $R.CO.C(N.OH).R_1$ mit verdünnten Säuren (PECHMANN, MÜLLER, *B.* 21, 2119) $CH_3.C(N.OH).CO.C_6H_5 + H_2O = CH_3.CO.CO.C_6H_5 + NH_3O$ und beim Erwärmen derselben mit Isoamylnitrit (MANASSE, *B.* 21, 2176). $C_6H_5.CO.C(N.OH).CH_3 + C_5H_{11}O.NO = C_6H_5.CO CO.CH_3 + C_5H_{11}.OH + N_2O$.

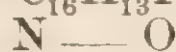
1. Acetylbenzoyl (Methylphenyldiketon) $C_9H_8O_2 = CH_3.CO.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von α-Isonitrosopropiophenon $C_6H_5.CO.C(N.OH).CH_3$ mit verdünnten Säuren (PECHMANN, MÜLLER, *B.* 21, 2119). Beim Erwärmen von Isonitrosoäthylphenylketon mit (1½ Mol.) Isoamylnitrit (MANASSE, *B.* 21, 2176). — Gelbes, stechend riechendes Oel. Schmelzp.: 214°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

2. Benzoylaceton $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei 2stündigem Kochen von 50 g Benzoylacetessigester mit 600 Thln. Wasser (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 2239). $CH_3.CO.CH(CO.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_{10}H_{10}O_2 + C_2H_6O + CO_2$. Man lässt völlig erkalten, kocht dann wieder 2½ Stunden lang und destillirt hierauf im Dampfstrome. Hierbei geht zunächst Acetophenon und dann (bei 0° erstarrendes) Benzoylaceton über. Das Destillat wird mit einprocentiger Natronlauge behandelt und die von ungelöstem Acetophenon abfiltrirte Lösung, bei 0°, mit CO_2 gefällt (FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2132). Beim Versetzen eines Gemisches aus Aceton und Aethylbenzoat mit alkoholfreiem Natriumäthylat (CLAISEN, *B.* 20, 655). Man übergiefst alkoholfreies Natriumäthylat (1 Mol.) mit (2 Mol.) Aethylacetat und setzt der durch Eis abgekühlten Mischung (1 Mol.) Acetophenon hinzu (BEYER, CLAISEN, *B.* 20, 2180). Das mit Aether verriebene Produkt wird abgesogen, in Wasser gelöst und durch Essigsäure gefällt. — Kleine Prismen. Schmelzp.: 60—61°. Siedet fast unzersetzt bei 262—264° (CLAISEN, LOWMAN, *B.* 21, 1150). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Natronlauge, schwerer in Soda, unlöslich in $NaHCO_3$. Wird von Eisenchlorid intensiv bordeauxroth gefärbt. Spaltet, beim Erwärmen mit Vitriolöl oder beim Kochen mit Alkalien, Acetophenon ab. Verhält sich vielfach der Acetessigsäure analog. Liefert mit Natrium ein Natriumsalz $C_{10}H_9NaO_2$, aus welchem, durch Jod, Diacetyldibenzoyläthan $C_{20}H_{18}O_4$ hervorgeht. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Alkohol auf 150° entstehen $CH_3.CO.C_6H_5$, Aethylacetat, Aethylbenzoat und Natriumbenzoat. Verbindet sich mit NH_3 zu Benzoylacetonamin $C_{10}H_{11}NO$. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Methyldiphenylpyrrazol $C_{16}H_{14}N_2$. Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_{10}H_{11}NO_2$ (siehe S. 135). —

$Cu(C_{10}H_9O_2)_2$. Fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von $C_{10}H_{10}O_2$ und Kupferacetat als blaſsgrüner, krystallinischer Niederschlag aus, der sich ziemlich leicht in heiſsem Alkohol und Benzol löst und aus Benzol in hellgrünen Nadeln krystallisirt (B., CL.). — $Ag.C_{10}H_9O_2$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

Benzoylacetonamin $C_{10}H_{11}NO$. *Bildung.* Aus Benzoylaceton und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2134; BEYER, CLAISEN, *B.* 20, 2180). $C_{10}H_{10}H_2 + NH_3 = C_{10}H_{11}NO + H_2O$. — Monokline (MUTHMANN, *B.* 20, 2180) Spieſse. Schmelzp.: 143°. Destillirt unzersetzt. Löslich in heiſsem Wasser. Leicht löslich in kalten, verdünnten Mineralsäuren. Wird beim Erhitzen mit Säuren rasch in NH_3 und Benzoylaceton gespalten.

Anilid $C_{16}H_{15}NO = C_6H_5.NH.C(CH_3):CH.CO.C_6H_5$ oder $C_6H_5.N:C(CH_3).CH_2.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Benzoylaceton mit (1 Mol.) Anilin auf 150° (BEYER, *B.* 20, 1770, 2180). — Blättchen (aus verdünnten Alkohol). Schmelzp.: 110°. Geht durch Erwärmen mit Vitriolöl in Py-4-Phenylchinaldin $C_{16}H_{13}N$ über.



Oximidobenzoylaceton $C_{10}H_9NO = C_6H_5.\dot{C}.CH:\dot{C}.CH_3$ (?). *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzoylaceton mit salzsaurem Hydroxylamin (CERESOLE, *B.* 17, 812). — Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 67—68° (CLAISEN, LOWMAN, *B.* 21, 1150). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton, Benzol und CS_2, schwerer in Ligroïn. Unlöslich in Säuren und Alkalien. Bei der Zersetzung durch Alkalien wird Essigsäure abgeschieden.

Isonitrosobenzoylaceton $C_{10}H_9NO_3 = C_6H_5.CO.C(N.OH).CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure (bis zu neutraler Reaktion) in eine, mit (1 Atom) Natrium versetzte, alkoholische Lösung von Benzoylaceton (CERESOLE, *B.* 17, 815). Man fällt die Lösung mit Wasser, nimmt den Niederschlag in verdünnter Natronlauge auf, fällt die alkalische Lösung mit CO_2 und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 123,5—124°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, sehr leicht in Aceton. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Spaltet, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl, Hydroxylamin ab. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu $C_{10}H_{10}N_2O_3$.

Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.CO.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$. *Bildung.* Bei 24stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Isonitrosobenzoylaceton mit einer wässerigen Lösung von (2 Mol.) Hydroxylamin und (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin (CERESOLE, *B.* 17, 815). Man erwärmt schlieſslich, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand aus heiſsem Wasser umkrystallisirt, dann in wenig Natron gelöst und daraus mit Ammoniumcarbonat ausgefällt. — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 178° und zersetzt sich bei 179°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Natronlauge mit gelber Farbe, löst sich aber nur in starkem Ammoniak.

o-Nitrobenzoylaceton $C_{10}H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei 4stündigem Kochen von 25 g o-Nitrobenzoylacetessigester mit 125 g Schwefelsäure (von 30%) (GEVEKOHT, *A.* 221, 332). $CH_3.CO.\dot{C}H[CO.C_6H_4(NO_2)].CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_2H_5.OH + CO_2 + C_{10}H_9NO_4$. — *Darstellung.* Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Man hebt die Natronlösung ab, säuert sie an und schüttelt mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit $CHCl_3$ behandelt, welches Nitrobenzoylaceton löst und o-Nitrobenzoësäure ungelöst lässt. Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand wiederholt aus Ligroïn umkrystallisirt. — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 55°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien.

Nitromethyldiphenylpyrazol $C_{16}H_{13}(NO_2)N_2$ (?) *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. o-Nitrobenzoylaceton mit 2 Thln. Phenylhydrazin auf 100° (GEVEKOHT, *A.* 221, 333; vgl. *B.* 18, 2136). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120°.

3. Ketone $C_{11}H_{12}O_2$.

1. **Acetophenonaceton** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Acetophenonacetylessigsäure mit absolutem Alkohol (PAAL, *B.* 16, 2869; 17, 914). $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH_2.CO.C_6H_5 = CO_2 + C_{11}H_{12}O_2$. — Gelbliches Oel. Schwerer als Wasser. Wenig löslich in kaltem Wasser, ganz unlöslich in Natronlauge. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Liefert mit P_2S_5 Methylphenylthiophen $C_{11}H_{10}S$ und mit alkoholischem Ammoniak bei 150° Methylphenylpyrrol $C_{11}H_{11}N$. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Verharzt beim Behandeln

mit Natriumamalgam. Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindungen $C_{17}H_{16}N_2$ und $C_{17}H_{18}N_2O$. Wasserentziehende Mittel erzeugen 2 isomere Körper $C_{11}H_{10}O$.

Isonitrosoderivat $C_{11}H_{13}NO_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der theoretischen Mengen Hydroxylamin, Acetophenonaceton und Soda in verdünnter, alkoholischer Lösung (PAAL, *B.* 16, 2868). — Lange, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 122—123°. Löslich in Säuren und Alkalien.

Verbindungen $C_{11}H_{10}O$. Bei mehrstündigem Erwärmen von Acetophenonaceton mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid auf 100° entstehen 2 Körper $C_{11}H_{10}O$ (PAAL, *B.* 17, 915). Man läfst das Gemisch längere Zeit stehen, übersättigt dann schwach mit Kalilauge und destillirt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich zunächst Methylphenylfurfuran und später Dehydroacetophenonaceton.

a. Methylphenylfurfuran $\begin{matrix} CH.CH \\ C_6H_5.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CH_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Acetophenon. Entsteht auch beim Erhitzen von Methylphenylfurfurancarbonsäure mit Zinkstaub oder mit Wasser auf 240—250° (PAAL, *B.* 17, 2762). — *Darstellung.* Man erwärmt Acetophenonaceton kurze Zeit mit rauchender Salzsäure, verdünnt dann mit Wasser und destillirt (PAAL, *B.* 17, 2760). — Lange, glänzende Nadeln (aus kalter, alkoholischer Lösung). Schmelzp.: 41—42°; Siedep.: 235—240°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfliefslich in Ligroïn und CS_2. Wird von Natriumamalgam, Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht verändert. Wandelt sich bei längerem Stehen in ein gelbes Oel um. Mit CrO_3 entsteht glatt Benzoësäure. Ebenso wirkt alkalische Chamäleonlösung. Bleibt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unverändert. Mit Brom entsteht das in bronzeglänzenden Blättchen krystallisirende Derivat $C_{11}H_9Br_5O$, das bei 208—210° schmilzt, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist und sich beim Erwärmen mit diesen zersetzt (P., *B.* 17, 2760). Nimmt, mit Alkohol und Natrium, 4 Atome Wasserstoff auf.

Tetrahydromethylphenylfurfuran (Methylphenyltetramethylenoxyd) $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ \dot{C}H.O.\dot{C}H.CH_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine alkoholische Lösung von Methylphenylfurfuran (PAAL, *B.* 17, 2760). Man übersäuert mit verdünnter H_2SO_4, schüttelt mit Aether aus und rektificirt die, in den Aether übergegangene, Verbindung über Natrium. — Flüssig. Siedep.: 260°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

b. Dehydroacetophenonaceton. Entsteht nur in kleiner Menge. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—83°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, schwer in CS_2 (Trennung von Methylphenylfurfuran). Nimmt, in CS_2 gelöst, direkt Brom auf. Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{17}H_{16}N_2$.

Verbindung $C_{17}H_{16}N_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Acetophenonaceton oder von Dehydroacetophenonaceton $C_{11}H_{10}O$ mit Phenylhydrazin (PAAL, *B.* 17 914). $C_{11}H_{12}O_2 + C_6H_8N_2 = C_{17}H_{16}N_2 + 2H_2O$. — Gelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 154—155°. Aeufserst schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in Benzol.

Verbindung $C_{17}H_{18}N_2O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Phenylhydrazin in eine Lösung von 1 Mol. Acetophenonaceton in 2—3 Vol. Aether (PAAL, *B.* 17, 2763). — Prismen. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Aether und Benzol. Fast unlöslich in Ligroïn. Verharzt sehr bald.

2. **Phenylacetylaceton** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei 6stündigem Kochen von (50 g) Phenylacetylacetessigester $C_6H_5.CH_2.CO.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$ mit 500 g Wasser (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2137). — Flüssig. Siedep.: 266—269° bei 748 mm. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und in verdünnten wässerigen Alkalien. Bildet mit HJ ein durch Wasser zersetzbares Hydrojodid, das in langen Nadeln krystallisirt. — $Ag.C_{11}H_{11}O_2$. Flockiger Niederschlag.

3. **Propionylacetophenon** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_2H_5$. *Bildung.* Aus $C_6H_5.CO.CH_3$, $C_3H_5O_2.C_2H_5$ und $C_2H_5.ONa$ (STYLOS, *B.* 20, 2181). — Flüssig. Siedep.: 276—277°; 170 bis 172° bei 30—31 mm; spec. Gew. = 1,081 bei 15°.

4. Ketone $C_{12}H_{14}O_2$.

1. **Butyrylacetophenon** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Acetophenon, Aethylbutyrat und $C_2H_5O.Na$ (STYLOS, *B.* 20, 2181). — Flüssig. Siedep. 174° bei 24 mm; spec. Gew. = 1,061 bei 15°.

2. **Isobutyrylacetophenon** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Acetophenon, Aethylisobutyrat und C_2H_5ONa (STYLOS). — Flüssig. Siedep.: 170° bei 26 mm.

3. **Diäthylphtalylketon** $C_6H_4(CO.C_2H_5)_2$ oder $C_6H_4<\frac{C(C_2H_5)_2}{CO.O}>$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Zinkäthyl in, mit Benzol vermischtes, Phtalylchlorid (WISCHIN, *A.* 143, 260). — Grofse, fruchtartig, riechende, tetragonale (FRIEDLÄNDER, *J.* 1882, 366) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 52°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit $KHSO_3$. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (V. MEYER, *B.* 17, 818).

4. **Diäthylterephtalyl** $C_6H_4(CO.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Terephtalylchlorid und Zinkäthyl, beide gelöst in absolutem Aether (MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1850). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 220°. Verbindet sich mit Phenylhydrazin, aber nicht mit Hydroxylamin.

5. **Aethylbenzoylaceton** $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).CO.CH_3$. *Bildung.* Man löst Natrium in einer Lösung von Benzoylaceton in Benzol und erhitzt das ausgeschiedene Salz mit C_2H_5J (CLAISEN, LOWMAN, *B.* 21, 1152). — Flüssig. Siedep.: 265—270°.

5. **Valerylacetophenon** $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_4H_9$. *Bildung.* Aus Acetophenon, Aethylisovaleriat und C_2H_5ONa (STYLOS, *B.* 20, 2181). — Oelig. Siedep.: 183 bis 184° bei 30 mm.

B. Diketone $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Ketone $C_9H_6O_2$.

1. **Methylenphtalyl** $C_6H_4<\frac{C:CH_2}{CO.O}>$. *Bildung.* Entsteht, neben o-Tribenzoylenbenzol, beim Kochen von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. Malonsäureester und 0,1 Thl. Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 926). $C_6H_4(CO)_2O + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 = C_9H_6O_2 + 2CO_2 + (C_2H_5)_2O$. — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 217—219,5°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

Oxymethylenphtalyl (Methylenphtalidoxyd) $C_9H_6O_3 = C_6H_4<\frac{CO}{CO}>CH_2.OH$ oder $= C_6H_4<\frac{C:CH.OH}{CO.O}>$ (?) s. o-Acetylbenzoësäure $C_9H_8O_9$ Bd. II, S. 1061.

Phenyläther $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2.CH.OC_6H_5$. *Bildung.* Entsteht beim Kochen von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. Phenoxyessigsäure $C_6H_5O.CH_2.CO_2H$ und 0,1 Thl. Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 922). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142 bis 143,5°. Geht, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in die Säure $C_6H_5O.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ über.

p-Kresyläther $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4(CO)_2.CH(O.C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Beim Kochen von Phtalsäureanhydrid mit p-Kresoxylessigsäure und Natriumacetat (GABRIEL). — Gelbliche, perlmutterglänzende Blättchen und flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173 bis 174°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

2. **$\alpha\gamma$-Diketohydrinden** $C_6H_4<\frac{CO}{CO}>CH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diketohydrindencarbonsäureester mit Alkalien (W. WISLICENUS, *A.* 246, 351). $C_6H_4<\frac{CO}{CO}>CH.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_9H_6O_2 + CO_2 + C_2H_5.OH$. — *Darstellung.* Eine wässerige Lösung des Natriumsalzes des Diketohydrindencarbonsäureesters wird mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, mit Aether geschüttelt und stehen gelassen. Nach einiger Zeit wird die Aetherschicht abgehoben und verdunstet. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmilzt bei 129—131° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in heifsem Alkohol und Benzol. Löst sich mit intensiv gelber Farbe in verdünnter Natronlauge oder Soda. Wird durch Alkalien oder durch Kochen mit Wasser in eine Säure $C_{18}H_{10}O_3$ umgewandelt.

Dichlordiketohydrinden $C_9H_4Cl_2O_2 = C_6H_4<\frac{CO}{CO}>CCl_2$. *Bildung.* Man übersättigt eine Lösung von Tetrachlordiketohydronaphtalin $C_6H_4<\frac{CO\,.\,CO}{CCl_2.CCl_2}$ (s. β-Naphtochinon) in Soda mit Essigsäure, giebt HCl hinzu und erwärmt mit CrO_3 (ZINCKE, *B.* 21, 498). Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von Phenylenchloroxyacetylenketon $C_6H_4<\frac{CO}{C(OH)}>CCl$ (siehe S. 89) (ZINCKE). Man fällt

mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Soda und krystallisirt ihn aus verdünntem Alkohol um. — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 124—125°. Unlöslich in Soda, löslich in Natron.

Chlorbromdiketohydrinden $C_9H_4ClBrO_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CClBr$. *Bildung.* Entsteht, neben Chloroxynaphtochinon, beim Kochen der Verbindung $C_{10}H_6ClBrO_4$ (s. Bromoxy-α-Naphtochinon) mit Wasser (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3227). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Ketons $C_6H_4\langle{CO \atop C(OH)}\rangle CCl$ (S. 89) mit Brom (ZINCKE, *B.* 21, 501). — Schmelzp.: 147°.

Dibromdiketohydrinden $C_9H_4Br_2O_2 = C_6H_4(CO)_2CBr_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen einer eisessigsauren Lösung von 1 Thl. Diketohydrinden mit etwas mehr als 2 Thln. Brom (WISLICENUS, *A.* 246, 354). Entsteht, neben dem Körper $C_{10}H_6Br_3NO_3$ (s. α-Naphtochinon), beim Eintragen von überschüssigem Brom in eine warme, wässerige Lösung von salzsaurem Amido-α-Naphtochinonimid (KRONFELD, *B.* 17, 720). Beim Kochen von Dibromtriketonaphtalinhydrat $C_{10}H_6Br_2O_4$ (s. α-Naphtochinon) mit Wasser (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3221). — Tafeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—177°. Unlöslich in Wasser und Soda. Löst sich in Natron mit gelbrother Farbe; die Lösung hält, nach einiger Zeit, Phtalsäure und $CHBr_3$. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol und heifsem Eisessig, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Isonitrosodiketohydrinden $C_9H_5NO_3 = C_6H_4(CO)_2.C:N.OH$. *Bildung.* Eine Lösung von Diketohydrinden in verdünnter Natronlauge wird mit $NaNO_2$ versetzt und dann in verdünnte H_2SO_4 gegossen (WISLICENUS, *A.* 246, 353). — Dreieckige Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 197—198° unter Zersetzung. Löslich in Alkalien.

Phenylhydrazindiketohydrinden $C_{15}H_{12}N_2O = C_6H_4\langle{CO.CH_2 \atop C(N_2H.C_6H_5)}\rangle$. *Bildung.* Aus Diketohydrinden und salzsaurem Phenylhydrazin (WISLICENUS, *A.* 246, 353). — Gelbe, haarfeine Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 162—163°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, sehr leicht löslich in Aether und Benzol. Die Lösung in Vitriolöl wird durch $FeCl_3$ intensiv blaugrün gefärbt.

2. Keton $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C(CH_3)_2$ oder $C_6H_4\langle{C:C(CH_3)_2 \atop CO\ \ O}\rangle$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 10 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 10 Thln. Isobuttersäure und 3 Thln. trockenem Natriumacetat auf 250° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1683). $C_6H_4(CO)_2O + (CH_3)_2.CH.CO_2H = C_{11}H_{10}O_2 + CO_2 + H_2O$. — Hellgelbe Nadeln (aus wässeriger Essigsäure). Schmelzp.: 96°. Fast unlöslich in heifsem Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol oder Eisessig. Geht, beim Erhitzen mit Kalilauge oberhalb 100°, in eine Säure ($C_{11}H_{12}O_3$?) über.

3. Cinnamylaceton $C_{12}H_{12}O_2$.

o-Nitrocinnamylaceton $C_{12}H_{11}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO.CH_2.CO.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei 5stündigem Kochen von (20—30 g) o-Nitrocinnamylacetessigester mit der 5fachen Menge Schwefelsäure (von 30%) (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 35). $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5(OH) + C_{12}H_{11}NO_4$. Man filtrirt, nach dem Erkalten, den Niederschlag ab und übergiefst ihn mit überschüssiger Natronlauge, wobei Methyl-o-Nitrocinnamylketon zurückbleibt. Die alkalische Lösung fällt man mit HCl, trocknet den Niederschlag bei 100° und kocht ihn mit CS_2 aus, wodurch o-Nitrozimmtsäure unlöslich abgeschieden wird. Man verdampft den CS_2 und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Alkohol um. — Feine, schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). Wird gegen 105° weich und schmilzt vollständig bei 112—113°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, CS_2 und Aether. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Liefert, bei längerem Kochen mit verdünnter H_2SO_4, Methyl-o-Nitrocinnamylketon. Wird von $SnCl_2$ zu Acetonylchinolin reducirt.

Acetonylchinolin $C_{12}H_{11}NO = C_6H_4.CH:CH.C.CH_2.CO.CH_3$ (mit N-Brücke von C_6H_4 zu C). *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von o-Nitrocinnamylaceton mit einer koncentrirten Zinnchlorürlösung (FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 164). Man übersättigt das Produkt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in verdünnter HCl gelöst, mit NaOH gefällt und der Niederschlag aus viel heifsem Wasser umkrystallisirt. — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmilzt, nach dem Trocknen im Vakuum, bei 76°. Destillirt theilweise unzersetzt. Mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig.

Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser mit intensiv gelber Farbe. Liefert, beim Erhitzen mit HCl auf 170°, Methylchinolin $C_9H_6(CH_3)N$.

C. Diketone $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. **β-Naphtochinon** $C_{10}H_6O_2$ — s. dieses.
Furil $C_{10}H_6O_4$ — s. Furfurol s. Bd. I, S. 790.

2. **p-Phenylendiakrylmethylketon** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_4(CH:CH.CO.CH_3)_2$. *Bildung.* Man vermischt 1 Thl. Terephtalaldehyd mit 10 Thln. chemisch-reinem Aceton, gelöst in dem gleichen Volumen Wasser, und fügt verdünnte Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu. Das gefällte Produkt wird gewaschen, in Aceton gelöst, die Lösung mit dem halben Volumen Aether versetzt und an der Luft verdunstet (W. Löw, *A.* 231, 379). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in $CHCl_3$ und sehr leicht in Aceton. Löst sich in Vitriolöl mit tiefrother Farbe.

D. Diketone $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. **Benzfuril** $C_{12}H_8O_3 = C_6H_5.CO:CO.C_4H_3O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Benzfuroïn $C_6H_5.C_2H(OH)O.C_4H_3O$ mit alkalischer Kupferlösung (E. Fischer, *A.* 211, 229). — *Darstellung.* Die Lösung von 2 Thln. Benzfuroïn in 50 Thln. heifsem Alkohol wird mit 70 Thln. einer schwach alkalischen Kupferlösung (enthaltend 6 Thle. krystallisirten Kupfervitriol) und so viel Wasser versetzt, dass eine völlige Lösung entsteht. Man hält das Gemisch bei 50°, solange noch CuO reducirt wird. Dann verdünnt man mit Wasser, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit heifsem Wasser versetzt. — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 41°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Brom. Löst sich in Alkalien unter Bildung von Benzfurilsäure $C_{12}H_{10}O_4$.

Tetrabromid $C_{12}H_8O_3.Br_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen von trockenem Benzfuril in 25 Thle. kalten Broms (Fischer). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol. Verliert bei 260° lebhaft Brom und HBr.

2. **Succinophenon** $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_4(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem isomeren Anhydrid $C_{16}H_{16}O_2$ der γ-Diphenyloxybuttersäure, beim allmählichen Eintragen von 40 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 40 g Succinylchlorid und 450 g Benzol bei 25—30° (Auger, *Bl.* 49, 346). Man zerlegt das Produkt durch Wasser und verdunstet die Benzollösung. Der Rückstand wird, durch Sodalösung, von etwas β-Benzoylpropionsäure befreit und dann in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt zunächst das Succinophenon. — Nadeln. Schmelzp.: 134°. Unlöslich in koncentrirter, warmer Kalilauge.

E. Diketone $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. **Benzil** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ mit Chlor (Laurent, *A.* 17, 91) oder mit Salpetersäure (Zinin, *A.* 34, 188). Beim Erhitzen von Stilbenbromid mit Wasser auf 150° (Limpricht, Schwanert, *A.* 145, 338). $3C_{14}H_{12}Br_2 + 2H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + 2C_{14}H_{12}$ (Stilben) $+ 6HBr$. Beim Erhitzen von Tolanbromid mit Wasser auf 200° (Limpricht, Schwanert, *B.* 4, 380). $2C_{14}H_{10}Br_2 + 2H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + C_{14}H_{10}$ (Tolan) $+ 4HBr$. Beim Erwärmen von Tolantetrachlorid $C_{14}H_{10}Cl_4$ mit koncentrirter Schwefelsäure auf 165° oder mit Eisessig auf 230—250° (Liebermann, Homeyer, *B.* 12, 1975). Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Benzoylchlorid mit Natriumamalgam (Klinger, *Kekulé, Lehrb. d. organ. Chem.* 3, 419). — *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Benzoïn mit 2 Thln. starker Salpetersäure, wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um (Zinin). — Sechsseitige Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 95° (Limpricht, Schwanert). Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 346—348° (kor.) (Wittenberg, V. Meyer, *B.* 16, 501). Ist nur im krystallisirten Zustande optisch-aktiv, nicht aber im geschmolzenen oder gelösten (Descloizeaux).

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Bleibt eine ätherische Benzillösung an der Sonne stehen, so scheidet sich Benzilbenzoïn $C_{42}H_{32}O_6$ (S. 147) aus, während die Lösung viel Aldehyd enthält. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in Benzol und Benzophenon (JENA, *A.* 155, 87). Wird beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd zu Benzophenon oxydirt. Wird beim Behandeln mit Eisenfeile und Essigsäure oder mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, zu Benzoïn reducirt (ZININ, *A.* 119, 177). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf 120° entstehen Desoxybenzoïn und Benzoïn (JENA). Schwefelammonium erzeugt Desoxybenzoïn. Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser wird nur Hydrobenzoïn $C_{14}H_{14}O_2$ gebildet (ZINCKE, FORST, *B.* 8, 797). Bleibt bei anhaltendem Kochen mit rauchender Salzsäure unverändert (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 164). Verbindet sich direkt mit Ammoniak und mit (2 Mol.) Blausäure. Mit NH_3 entstehen Imabenzil, Benzilimid und Benzilam; bei längerer Einwirkung von NH_3 wird viel Lophin gebildet (ZINCKE, *B.* 16, 892). Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Benziloxim $C_{14}H_{11}NO_2$. Beim Erhitzen von Benzil mit p-Oxybenzaldehyd und koncentrirtem Ammoniak entsteht Oxylophin (S. 11). Beim Erhitzen eines Gemenges von Benzil und Bittermandelöl mit NH_3 wird Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ (S. 10) gebildet. Mit Salicylaldhyd und NH_3 entsteht das Dibenzoylderivat des Dioxystilbendiamins $(OH)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$ (siehe Basen $C_nH_{2n-12}N_2$). Mit Furfurol und NH_3 wird in gleicher Weise, das Derivat $C_{10}H_8O_2(NH.C_7H_5O)_2$ (s. u.) gebildet. Löst sich in alkoholischem Kali mit intensiv violetter Farbe; beim Kochen verschwindet die Färbung, indem Benzilsäure $C_{14}H_{12}O_3$ entsteht. [Um diese charakteristische Färbung zu beobachten, löse man 4 Thle. Benzil in überschüssigem, absolutem Alkohol, setze 1 Thl. festes Aetzkali hinzu und koche ein (LIEBERMANN, HOMEYER).] Mit sehr verdünntem, alkoholischem Kali entsteht, in der Kälte, Aethyldibenzil $C_{30}H_{24}O_4$ (s. u.). PCl_5 bildet Chlorbenzil. In Gegenwart von etwas Cyankalium wird das Benzil durch Alkohole, in Benzoïn, Bittermandelöl und Benzoësäureester zerlegt. Mit Aethylalkohol entsteht Aethylbenzoat, mit Holzgeist Methylbenzoat u. s. w. Ebenso tritt mit koncentrirter Sodalösung und etwas KCN Zerlegung, aber langsamer, in Bittermandelöl und Benzoësäure ein (JOURDAN, *B.* 16, 658). Aethylalkohol wirkt bei 200° nicht auf Benzil ein, aber in Gegenwart von wenig Blausäure erfolgt Spaltung in Benzaldehyd und Aethylbenzoat (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 191). Verbindet sich, in Gegenwart von KOH, mit Ketonen, unter Wasseraustritt. So entsteht, beim Versetzen eines Gemenges aus Benzil und überschüssigem Aceton mit wenig koncentrirter Kalilauge, Acetonbenzil $C_{17}H_{16}O_3$; nimmt man überschüssige Kalilauge, so resultirt hierbei das Anhydrid $C_{17}H_{14}O_2$. Bei Anwendung von überschüssigem Benzil resultirt Dehydracetondibenzil. Benzil und Nitrile s. S. 137.

Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O$. *Bildung.* Man löst Benzil in genügend Alkohol, fügt überschüssige, wasserfreie Blausäure hinzu und sättigt, bei 0°, mit Salzsäuregas. Das Gemisch bleibt einige Wochen stehen, wird dann mit Wasser vermischt und in Schalen an die Luft gestellt. Die ausgeschiedene, zähe Masse kocht man mit Sodalösung aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um (JAPP, MILLER, *Soc.* 51, 30). — Glänzende, blassgelbe Tafeln oder flache Nadeln. Schmelzp.: 196—197°. Schwer löslich in kochendem Wasser und Benzol, leicht in kochendem Alkohol. Löst sich in warmer, koncentrirter Salzsäure; wird durch diese Säure bei 170° nicht verändert. Auch Kalilauge ist ohne Wirkung.

Säure $C_{16}H_{13}NO_4 = C_6H_5.C(OH,CN).C(C_6H_5,OH).CO_2H$ (?). *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von Benzil in Alkohol mit überschüssiger, wasserfreier Blausäure, sättigt das Gemisch mit Salzsäuregas und lässt sehr lange stehen (JAPP, MILLER, *Soc.* 51, 31). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 196°. Löslich in Soda.

Benzildihydrocyanid $C_{14}H_{10}O_2.(CNH)_2$ — s. Diphenylweinsäure $C_{16}H_{14}O_6$ Bd. II, S. 1285.

Aethyldibenzil $C_{30}H_{24}O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Erhitzen von Benzil (JENA, *A.* 155, 79), Benzoïn (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 336) oder Acetylbenzoïn (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 92) mit alkoholischer Kalilauge. $2C_{14}H_{10}O_2$ (Benzil) $+ C_2H_5.OH = C_{30}H_{24}O_4 + H_2O$. — *Darstellung.* Man trägt 200 g feingepulvertes Benzil in eine Lösung von 10 g KHO in $2^1/_2$ l Alkohol ein, schüttelt gut um und lässt 14 Tage lang bei Luftabschluss stehen. Das ausgeschiedene Pulver wird mit Aether gewaschen und dann aus Benzol und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt (OWENS, JAPP, *B.* 18, 175). — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden, alkoholhaltigen Krystallen $C_{30}H_{24}O_4 . C_2H_6O$, die erst bei 120° allmählich allen Alkohol verlieren. Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in mikroskopischen Platten, die an der Luft verwittern. Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert mit Salpetersäure kein Benzil. Liefert kein Acetylderivat.

Acetyläthyldibenzil $C_{32}H_{28}O_5 = C_{30}H_{25}(C_2H_3O)O_4$. *Bildung.* Aus Aethyldibenzil

und Acetylchlorid (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 337). — Krystalle. Schmelzp.: 145°. Ist nach OWENS und JAPP (*B.* 18, 177) eine Essigsäureverbindung des Aethyldibenzoïns.

Verbindung $C_{31}H_{28}O_4$. *Bildung.* Man trägt 10 g Benzil in die Lösung von 2 g KOH in 100 ccm Isopropylalkohol ein und lässt, bei Luftabschluss, einige Monate stehen (JAPP, RASCHEN, *Soc.* 49, 832). Man wäscht die ausgeschiedenen Krystalle erst mit Aether, dann mit Wasser und krystallisirt sie aus Alkohol um. — Glänzende, rhomboëdrische Krystalle. Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, bei 147—148°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Ammoniakderivate des Benzils (LAURENT, *J. pr.* 35, 461). Beim Einleiten von NH_3 in eine warme, alkoholische Benzillösung entstehen Imabenzil, Benzilam und Benzilimid (LAURENT). Beim Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, auf 100° entstehen Benzilam und Benzilimid. Erhitzt man auf 130°, so wird zunächst Benzilimid gebildet, hierauf Benzilam und bei längerem Erhitzen Lophin. Mit Ammoniak von 30 % entsteht, in der Kälte, wesentlich Imabenzil (HENIUS, *A.* 228, 342).

a. **Imabenzil** $C_{35}H_{28}N_2O_3$. *Bildung.* S. oben (LAURENT). Entsteht, neben wenig Benzilimid und Benzilam, beim Stehen von überschüssigem, 30 procentigem Ammoniak mit einer alkoholischen Benzillösung (HENIUS, A. 228, 343). $3C_{14}H_{10}N_2 + 2NH_3 = C_{35}H_{28}N_2O_3 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) $+ H_2O$ (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 477). Man krystallisirt das Imabenzil aus Holzgeist um. — Glänzende, orthorhombische (FLETCHER, *Soc.* 49, 476) Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 194° (J., W.), dabei in Bittermandelöl, Benzilimid und Benzilam zerfallend. Unlöslich in Aether und kaltem Alkohol. Leicht löslich, unter Zersetzung, in heifser Essigsäure. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Bittermandelöl, Benzoësäure und Benzilimid. Beim Erhitzen für sich werden Bittermandelöl, Benzilimid, Benzilam und Lophin (?) gebildet. Beim Kochen mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid entstehen Benzilimid, Benzilam und Benzil. Aehnlich wirken alkoholisches Kali und alkoholisches Ammoniak; bei längerer Einwirkung von Letzterem entsteht aber Lophin. Zerfällt, beim Kochen von verdünnter H_2SO_4, in NH_3, Benzil und Benzilimid. $C_{35}H_{28}N_2O_3 + H_2O = NH_3 + C_{14}H_{10}O_2 + C_{21}H_{17}NO_2$. Vitriolöl bewirkt Spaltung in NH_3, Benzoësäure, Bittermandelöl und Benzilam. $C_{35}H_{28}N_2O_3 + H_2O = NH_3 + C_7H_6O_2 + C_7H_6O + C_{21}H_{15}NO$. Beim Lösen in kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) entstehen zwei Nitrokörper, von denen der eine bei 275—280° schmilzt (H.).

b. **Benzilimid** $C_{21}H_{17}NO_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C.O \\ C_6H_5.C.NH \end{matrix}\!\!>\!C(OH).C_6H_5$ (?). *Bildung.* Aus Benzil und NH_3; bei vorsichtigem Behandeln von Imabenzil mit alkoholischem Kali (LAURENT). — *Darstellung.* Man erhitzt Benzil mit alkoholischem Ammoniak 3 Stunden lang auf 100° (HENIUS, *A.* 228, 348). — Asbestartige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137 bis 139° (H.). Wird von Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt. Unzersetzt löslich in heifsem Eisessig. Wird beim Erwärmen von Vitriolöl oder bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid in Benzilam übergeführt.

c. **Benzilam** (Azobenzil) $C_{21}H_{15}NO = \begin{matrix} C_6H_5.C.O \\ C_6H_5.C.N \end{matrix}\!\!\geqslant\!C.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzil und NH_3 (LAURENT; ZININ, *A.* 34, 190). Aus Imabenzil oder Benzilam und Vitriolöl (LAURENT). — *Darstellung.* Man zerreibt Imabenzil mit Vitriolöl, fällt die Lösung mit Wasser und löst den gewaschenen Niederschlag in heifsem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt zunächst Benzilam und später Benzil (HENIUS, *A.* 228, 350). Man kocht Benzil mit Ammoniumacetat (dargestellt durch Eintragen von festem Ammoniumcarbonat in erwärmten Eisessig) (JAPP, WILSON, *Soc.* 49, 829). Eine nicht zu koncentrirte, heifse, alkoholische Benzillösung wird mit wässerigem Ammoniak vermischt, 10 Stunden lang bei 70° gehalten und dann filtrirt. Das Ungelöste krystallisirt man aus Alkohol um (ZININ, *A.* 34, 190). — Grofse, rhombische Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 113 bis 114° (H.). Siedet unzersetzt. Dampfdichte = 10,3 (ber. = 10,2) (JAPP, *B.* 16, 2638). Unzersetzt löslich in heifsem Eisessig und Essigsäureanhydrid. Wird von Chromsäuregemisch glatt zu Benzoësäure oxydirt. Mit koncentrirter Salpetersäure entsteht zunächst ein bei 178—182° schmelzendes Mono-p-Nitroderivat und dann dieselbe bei 275—280° schmelzende Dinitroverbindung, welche auch aus Imabenzil und HNO_3 entsteht (HENIUS).

Diphenyldihydropyrazin $C_{16}H_{14}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C:N.CH_2 \\ C_6H_5.C:N.CH_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Bei $^1/_2$stündigem Kochen von Benzil mit Aethylendiamin und Alkohol (MASON, *B.* 20, 268). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—161°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Unlöslich in koncentrirten Mineralsäuren, zerfällt aber, beim Erwärmen mit ihnen, in Benzil und Aethylendiamin.

Benzilmonoguanyl $C_{15}H_{13}N_3O = C_6H_5.CO.C(C_6H_5).N.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen der Lösungen von (1 Mol.) Benzil und (1 Mol.) Guanidin(carbonat) (WENSE,

B. 19, 762). $C_{14}H_{10}O_2 + CH_5N_3 = C_{15}H_{13}N_3O + H_2O$. — Oblonge Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser.

Benzyldiguanyl $C_{16}H_6N_6$. *Bildung.* Aus Benzil und 2 Mol. Guanidin (WENSE, B. 19, 763). — Krystallkörner. Reagirt alkalisch. Zieht CO_2 an. — $C_{16}H_{16}N_6.2HCl.PtCl_4$. Kleine Würfel oder Blätter.

Anilbenzil $C_{20}H_{15}NO = C_6H_5.CO.C(N.C_6H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzil mit überschüssigem Anilin, im Rohr, auf 200° (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 24). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, Aceton und Benzol. Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 tritt theilweise Zerlegung, unter Abspaltung von Anilin, ein.

Benzil, Aldehyde und Ammoniak. **Diphenylglyoxalin** $C_{15}H_{12}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.\ddot{C}\,.\,N \end{matrix}\!\!>CH$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzil und Formaldehyd mit NH_3 (JAPP, *Soc.* 51, 558). — Scheidet sich aus heifser, alkoholischer Lösung in langen, monoklinen (FLETCHER, *Soc.* 51, 559) Krystallen ab. Bleiben die Krystalle mit der Lösung stehen, so wandeln sie sich allmählich in kleine, monokline Krystalle (mit anderem Axenverhältniss, FLETCHER) um. Die letztere Form tritt auch auf beim Verdunsten der alkoholischen Lösung an der Luft. Beide Modifikationen schmelzen bei 227°. — $(C_{15}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag, der sich rasch in mikroskopische Nadeln umwandelt.

Methyldiphenylglyoxalin $C_{16}H_{14}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.\ddot{C}\,.\,N \end{matrix}\!\!>C.CH_3$. *Bildung.* Man löst 20 g Benzil und 8,5 g Acetaldehyd in der kleinsten Menge Alkohol bei 40°, sättigt die Lösung mit Ammoniakgas, lässt 24 Stunden stehen und fällt mit Wasser. Der Niederschlag wird in heifser, verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung durch NH_3 gefällt und die freie Base aus Benzol umkrystallisirt (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 464). — Orthorhombische (FLETCHER, *Soc.* 49, 465) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $(C_{16}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend.

Isobutyldiphenylglyoxalin $C_{19}H_{20}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.\ddot{C}\,.\,N \end{matrix}\!\!>C.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Man sättigt eine 40° warme, alkoholische Lösung von 20 g Benzil und 8,2 g Isovaleraldehyd mit Ammoniakgas (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 467). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 223°. — $(C_{19}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelblichbrauner Niederschlag.

Tetraphenylglykosin $C_{30}H_{22}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.\ddot{C}\,.\,N \end{matrix}\!\!>C.C\!\!<\!\begin{matrix} NH.C.C_6H_5 \\ N\,.\ddot{C}.C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine 40° warme, alkoholische Lösung von Benzil und Glyoxal (JAPP, CLEMINSHAW, *Soc.* 51, 553). Man filtrirt nach 12 Stunden ab und wäscht den Niederschlag mit warmer, verdünnter Salzsäure. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Eisessig; die Lösungen fluoresciren blau.

Verbindungen $C_{24}H_{20}N_2O_4 = \begin{matrix} C_4H_3O.CH.NH.C_7H_5O \\ C_4H_3O.\dot{C}H.NH.C_7H_5O \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Sättigen einer warmen, alkoholischen Lösung von 18 g Furfurol und 20 g Benzil mit Ammoniakgas fallen zwei Verbindungen $C_{24}H_{20}H_2O_4$ aus, die man durch Auskochen mit Alkohol trennt (JAPP, HOOKER, *B.* 17, 2410). $2C_5H_4O_2 + C_{14}H_{10}O + 2NH_3 = C_{24}H_{20}N_2O_4 + 2H_2O$.

a. α-Verbindung. Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in heifsem Phenol. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

b. β-Verbindung. Sehr feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 246°.

Benzil, Zimmtaldehyd und NH_3. a. **Dibenzoyldicinnylendiamin** $C_{32}H_{28}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH:CH.CH.NH.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.CH:CH.\dot{C}H.NH.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Man sättigt eine 40° warme, alkoholische Lösung von 100 g Benzil und 63 g Zimmtaldehyd mit Ammoniakgas (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 468). Hierbei fällt Dibenzoyldicinnylendiamin aus, das man noch warm abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich, beim Stehen, Cinnimabenzil ab. — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 264°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heifsem Phenol. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150°, Benzoësäure und Benzenyldicinnylendiamin.

b. **Benzenyldicinnylendiamin** $C_{25}H_{22}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH:CH.CH.NH \\ C_6H_5.CH:CH.\dot{C}H\,.\,N \end{matrix}\!\!>C.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 150° von Dibenzoyldicinnylendiamin mit einer

10procentigen Lösung von KOH in Holzgeist (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 469). Man verdunstet das Produkt, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt das Ungelöste aus Benzol um. $C_{32}H_{28}N_2O_2 = C_{25}H_{22}N_2 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 207°. — $(C_{25}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, seideglänzende Nadeln.

c. **Cinnimabenzil** $C_{37}H_{30}N_2O_3$. *Bildung.* Siehe Dibenzoyldicinnylendiamin (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 470). $2C_{14}H_{10}O_2 + C_9H_8O + 2NH_3 = C_{37}H_{30}N_2O_3 + 2H_2O$. — Nadeln und kurze Prismen. Schmelzp.: 188°. Löslich in kochendem Alkohol und in kochendem Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Benzoësäure und Cinnidimabenzil. Wird durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Benzilimid $C_{21}H_{17}NO_2$, Benzoësäure, Zimmtaldehyd und NH_3 gespalten.

d. **Cinnidimabenzil** $C_{30}H_{26}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cinnimabenzil mit einer 10procentigen Lösung von KOH in Holzgeist auf 100° (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 471). $C_{37}H_{30}N_2O_3 + H_2O = C_{30}H_{26}N_2O_2 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). — Krystallpulver. Schmelzp.: 283°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in heifsem Phenol.

Dihydroxystilbendiamin $C_{14}H_{16}N_2O_2 = \begin{matrix} OH.C_6H_4.CH.NH_2 \\ OH.C_6H_4.\dot{C}H.NH_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Bei fünfstündigem Erhitzen von Dibenzoyldihydroxystilbendiamin (s. u.) mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. rauchender Salzsäure, 2 Vol. Wasser) auf 210° (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 675). Man fällt die filtrirte Lösung mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Benzol um. Lässt sich leichter darstellen durch Erhitzen von Diacetyldiacetoxystilbendiamin (s. u.) mit koncentrirter Salzsäure, im Rohr, auf 120° (J., H., *Soc.* 45, 682). — Kleine, glänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 180,5°. Sehr wenig löslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in Alkalien, leicht in heifsem Benzol. Liefert mit Essigsäureanhydrid, in der Kälte, Diacetyldihydroxystilbendiamin und bei 150° das Tetracetylderivat $C_{22}H_{24}N_2O_6$. — $C_{14}H_{16}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$. Grofse, orangefarbene, durchsichtige Tafeln. — Das Pikrat ist ein mikrokrystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Diacetyldihydroxystilbendiamin $C_{18}H_{20}N_2O_4 = \begin{matrix} OH.C_6H_4.CH.NH.C_2H_3O \\ OH.C_6H_4.\dot{C}H.NH.C_2H_3O \end{matrix}$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von 8 g Diacetyldiacetoxystilbendiamin (s. u.) mit 15 g KOH und 75 g Wasser (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 680). Man fällt die Lösung mit HCl, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus, löst ihn in kochendem Phenol und fällt mit Alkohol. — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in kochendem Alkohol.

Diacetyldiacetoxystilbendiamin $C_{22}H_{24}N_2O_6 = \begin{matrix} C_2H_3O_2.C_6H_4.CH.NH.C_2H_3O \\ C_2H_3O_2.C_6H_4.\dot{C}H.NH.C_2H_3O \end{matrix}$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Dibenzoylhydroxystilbendiamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 679). — Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol in dünnen Prismen. Schmelzp.: 216—219°. Leicht löslich in heifsem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, erst Diacetyldihydroxystilbendiamin und dann Dihydroxystilbendiamin.

Dibenzoyldihydroxystilbendiamin $C_{28}H_{24}N_2O_4 = \begin{matrix} OH.C_6H_4.CH.NH.C_7H_5O \\ OH.C_6H_4.\dot{C}H.NH.C_7H_5O \end{matrix}$. Scheidet sich aus beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung gleicher Gewichtstheile Benzil und Salicylaldehyd in warmem Alkohol (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 673). $2C_7H_6O_2 + C_{14}H_{10}O_2 + 3NH_3 = C_{28}H_{24}N_2O_4 + 2H_2O$. Man kocht den gebildeten Niederschlag mit Alkohol aus. — Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Bräunt sich gegen 260° und schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w.; ziemlich löslich in kochendem Phenol. Wird durch Kochen mit Natronlauge schwer verseift, leichter durch Erhitzen mit verdünnter HCl auf 210°.

Dibenzoyldiacetoxystilbendiamin $C_{32}H_{28}N_2O_6 = \begin{matrix} C_2H_3O_2.C_6H_4.CH.NH.C_7H_5O \\ C_2H_3O_2.C_6H_4.\dot{C}H.NH.C_7H_5O \end{matrix}$. *Bildung.* Bei 6stündigem Kochen von 1 Thl. Dibenzoylhydroxystilbendiamin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 678). Sowie klare Lösung erfolgt ist, lässt man erkalten, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol und krystallisirt sie aus Eisessig um. — Tafeln. Schmelzp.: 225—227°. Wenig löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, in Essigsäure und Dibenzoyldihydroxystilbendiamin.

Dibenzoyldibenzoxystilbendiamin $C_{42}H_{23}N_2O_6 = \begin{matrix} C_7H_5O_2.C_6H_4.CH.NH.C_7H_5O \\ C_7H_5O_2.C_6H_4.\dot{C}H.NH.C_7H_5O \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibenzoyldihydroxystilbendiamin mit Benzoësäureanhydrid (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 682). — Mikroskopische Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 246—248°. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, Dibenzoyldihydroxystilbendiamin.

Benziloxim $C_{14}H_{11}NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).CO.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzil und Hydroxylamin (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* 16, 503). — *Darstellung.* Man versetzt eine koncentrirte, wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit der äquivalenten Menge Soda und giefst dieselbe dann in eine alkoholische Lösung von 2,5 g Benzil. Nach 5—6tägigem Stehen wird der Alkohol abdestillirt, die aus dem Rückstande sich allmählich ausscheidenden Krystalle abgepresst und aus Alkohol von 30—35 % umkrystallisirt. Entsteht auch beim Uebergiefsen von abgekühltem Natriumäthylat mit einem Gemisch aus Desoxybenzoïn und Isoamylnitrit und zweitägigem Stehen des Gemenges (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1304). — Kleine, quadratische Blättchen. Schmelzp.: 130—131°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin Diphenylglyoxim. Wird von Natriumamalgam (in Gegenwart von Essigsäure) zu Diphenyloxäthylamin $C_6H_5.CH(NH_2).CH(OH).C_6H_5$ reducirt. Mit Sn und HCl und auch mit Natriumamalgam entsteht Tetraphenylaldin $C_4(C_6H_5)_4N_2$.

Diphenylglyoxime (Diphenylacetoximsäure, Benzildioxim) $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OH).C(N.OH).C_6H_5$. a. α-Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5.C:N.OH\\C_6H_5.C:N.OH\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Benziloxim in wenig Holzgeist mit trockenem, salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure und Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade (GOLDSCHMIDT, V. MEYER, *B.* 16, 1616). Alle 2 Stunden filtrirt man das gefällte α-Diphenyloxim ab und erhitzt das Filtrat von neuem mit etwas $NH_3O.HCl$. Im Filtrat befindet sich β-Diphenylglyoxim, das man vom beigemengten Monoxim durch Alkohol trennt. Man digerirt es dann mit Alkohol und überschüssigem $NH_3O.HCl$ und krystallisirt das Produkt aus wenig heifsem, starkem Alkohol um. Jetzt bleibt α-Diphenylglyoxim ungelöst, und das β-Derivat ist im Filtrate enthalten (AUWERS, MEYER, *B.* 21, 793). — Pulver, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Schmilzt unter Zersetzung bei 237°. Unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol lösen bei 17° 0,05 Thle. Fast unlöslich in kaltem Holzgeist, Aether und Eisessig. Löslich in starker Natronlauge und daraus durch Säuren fällbar. Schwer löslich in NH_3; die Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen gelben Niederschlag. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Alkohol auf 180° oder mit Wasser auf 200°, in die β-Verbindung um. Wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Acetylchlorid in β-Diphenylglyoximdiacetat umgewandelt. Beim Erhitzen mit einer Lösung von HCl in Eisessig und Essigsäureanhydrid entsteht β-Diphenylglyoximdiacetat. Mit rothem Blutlaugensalz und Kali entsteht der Körper $C_{14}H_{10}N_2O_2$ (s. S. 145). Geht bei 200° in das Anhydrid $C_{14}H_{10}N_2O$ über. Wird von Vitriolöl bei 100° in eine bei 104° schmelzende Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O$ umgewandelt (GÜNTHER, *B.* 21, 517). PCl_5 erzeugt ein bei 121—122° schmelzendes Chlorid $C_6H_5.C(NCl).C(NCl).C_6H_5$.

b. β-Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5.C.N:OH\\OH.N:C.C_6H_5\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzil mit salzsalzsaurem Hydroxylamin, Weingeist und etwas Salzsäure auf 170° oder beim Erhitzen der α-Verbindung mit 3 Thln. absolutem Alkohol auf 180° (GOLDSCHMIDT, *B.* 16, 2176). Das Diacetat entsteht beim Erwärmen von α-Diphenylglyoxim mit einer Lösung von HCl in Eisessig und Essigsäureanhydrid (GÜNTHER, *B.* 21, 517). — Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 206—207° unter Zersetzung. 100 Thle. Alkohol lösen bei 17° 15,26 Thle. Kann nicht in α-Diphenylglyoxim umgewandelt werden. Wird durch Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr auf 100°, schwerer in NH_3O und Benzil gespalten als α-Diphenylglyoxim. Die Diacetate beider Diphenylglyoxime besitzen das gleiche Molekulargewicht. Leicht löslich in Eisessig und Aether, etwas in heifsem Wasser. Löslich in NH_3 und in starker Natronlauge. Liefert, beim Kochen mit rothem Blutlaugensalz und Kali, die Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O_2$. Wird von Natriumamalgam (und Essigsäure) zu Tetraphenylaldin $C_4(C_6H_5)_4N_2$ reducirt. Liefert mit einer Lösung von HCl in Eisessig (aber nicht mit Vitriolöl) die bei 104° schmelzende Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O$. Verbindet sich direkt mit Phenylhydrazin.

Diacetylderivate $C_{18}H_{16}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_2H_3O)_2$. a. α-Derivat. *Bildung.* Beim Aufkochen von α-Diphenylglyoxim mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, MEYER, *B.* 21, 798). — Kurze, dicke, glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 147—148°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. 100 Thle. Eisessig lösen bei 15° 1,7 Thle. Wird von kalter Kalilauge in Essigsäure und α-Diphenylglyoxim zerlegt.

b. β-Derivat. *Bildung.* Aus β-Diphenylglyoxim und Essigsäureanhydrid (AUWERS, MEYER). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Dipropionylderivate $C_{20}H_{20}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_3H_5O)_2$. a. α-Derivat. Glänzende, dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104° (AUWERS, MEYER). Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig.

b. β-Derivat. Schiefwinkelige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121° (A., M.). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Diisobutyrylderivate $C_{22}H_{24}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_4H_7O)_2$. a. α-Derivat. Glänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121—122° (AUWERS, MEYER). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

b. β-Derivat. Kleine, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89° (A., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Diphenylglyoximanhydrid $C_{14}H_{10}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C:N \\ C_6H_5.C:N \end{matrix}\!\!>O$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° von α- oder β-Diphenylglyoxim auf 200° (AUWERS, MEYER, *B.* 21, 810). Entsteht auch beim Erhitzen von α-Diphenylglyoximdiacetat mit Alkohol auf 170—190° (A., M.). — Flache, federförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Eisessig. Wird durch Kochen mit Alkalien oder Salzsäure nicht verändert. Wird von HJ bei 220° nicht angegriffen, aber bei 230° entsteht langsam Dibenzyl.

Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C:N.O \\ C_6H_5.C:N.O \end{matrix}$. Ist bereits Bd. II, S. 280 als Verbindung C_7H_5NO erwähnt. Entsteht auch beim Eintröpfeln einer mit wenig NaOH alkalisch gemachten Lösung von rothem Blutlaugensalz in eine kalte, sehr verdünnte Lösung von α-Diphenylglyoxim in Natronlauge (AUWERS, MEYER, *B.* 21, 804). — Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, fast unzersetzt. Unlöslich in Alkalien. Wird von Sn + HCl zu dem Anhydrid $C_{14}H_{10}N_2O$ reducirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° erfolgt Reduktion zu Dibenzyl.

Benzil und Ketone. a. **Acetonbenzil** $C_{17}H_{16}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C(OH).CH_2.CO.CH_3 \\ C_6H_5.CO \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Versetzen von 50 g Benzil mit 30 g völlig reinem Aceton und $^1/_4$ ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (JAPP, MILLER, *B.* 18, 179). $C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{16}O_3$. Man lässt mehrere Tage stehen, bis sich Krystalle gebildet haben, kühlt dann ab, filtrirt, wäscht die Krystalle mit wenig alkoholfreiem Aether und krystallisirt sie aus kaltem Aether um. — Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Zerfällt bei 200° glatt in Benzil und Aceton. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure und Essigsäure. Verbindet sich mit NH_3 zu Acetonbenzilimid $C_{17}H_{17}NO_2$. Mit Hydroxylamin entsteht die Verbindung $C_{17}H_{17}NO_3$. Geht durch Aceton und überschüssige, koncentrirte Kalilauge in Anhydroacetonbenzil über. Mit alkoholischem Kali entsteht Anhydroacetondibenzil $C_{31}H_{24}O_4$.

Anhydroacetonbenzil $C_{17}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}$. *Bildung.* Man schüttelt 100 g völlig reinen Acetons mit 150 g Benzil und 1 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) und fügt, sobald klare Lösung erfolgt ist, noch 20—30 ccm derselben Kalilauge hinzu und schüttelt. Nach 24 Stunden wird das abgeschiedene feste Produkt mit heifsem Wasser geschüttelt, dann mit Aether gewaschen und aus heifsem Alkohol oder Benzol umkrystallisirt (JAPP, MILLER, *B.* 18, 182). $C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O_2 + H_2O$. Grofse, kanariengelbe Prismen. Schmelzp.: 147°. Durch Behandeln mit CrO_3 und Eisessig wird Anhydroacetonbenzil in farblosen Prismen erhalten, die bei 149° schmelzen. Liefert mit Brom ein Substitutionsprodukt. Verbindet sich blos mit 1 Mol. Phenylhydrazin. Wird durch Kochen mit HJ in eine Verbindung $C_{17}H_{14}O$ übergeführt; beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130° entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{18}$. Mit Sn und HCl entsteht ein Körper $C_{34}H_{34}O_2$. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 wird eine Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$ gebildet. Alkoholische Salzsäure erzeugt den Körper $C_{17}H_{13}ClO$. Beim Kochen mit verdünnter HNO_3 entstehen Benzil, Oxalsäure, Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 429). Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Mit Chromsäuregemisch oder mit $KMnO_4$ entsteht Benzoësäure, aber keine Essigsäure. Mit CrO_3 und Eisessig entsteht β-Benzoylhydrozimmtsäure $C_{16}H_{14}O_3$.

Phenylhydrazinderivat $C_{23}H_{20}N_2O = C_{17}H_{14}O.N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anhydroacetonbenzil mit Phenylhydrazin und Holzgeist (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 422). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 197°. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

Bromanhydroacetonbenzil $C_{17}H_{13}BrO_2$. *Bildung.* Beim Stehenlassen einer Lösung von Anhydracetonbenzil in $CHCl_3$ mit Brom (JAPP, MILLER, *B.* 18, 184). Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 172° unter Zersetzung. Wenig löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{17}H_{14}O$. *Bildung.* Bei 5 Minuten langem Kochen von Anhydroacetonbenzil mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 422). — Nadeln (aus Wasser), lange, dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Verbindet sich mit Phenylhydrazin und mit Brom.

Phenylhydrazinderivat $C_{23}H_{20}N_2 = C_{17}H_{14}.N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{17}H_{14}O$ mit Phenylhydrazin und Alkohol, im Rohr, auf 100° (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 423). — Kurze, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 170—180°. Schwer löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$. *Bildung.* Bei 1/2 stündigem Kochen von 10 g Anhydroacetonbenzil mit 100 g Wasser und 50 ccm Vitriolöl (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 425). Beim Erhitzen der Verbindung $C_{17}H_{15}ClO$ (s. u.) mit alkoholischem NH_3, im Rohr, auf 100° (J., B.). — Glänzende Prismen (aus Benzol). Krystallisirt aus Benzol auch in benzolhaltigen Prismen. Die benzolfreien Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 195—200°. Schwer löslich in heifsem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO und den Körper $C_{33}H_{24}O$.

Verbindnng $C_{33}H_{24}O$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{34}H_{24}O$ (s. o.) im Vakuum auf 200—205° (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 426). $C_{34}H_{24}O_2 = C_{33}H_{24}O + CO$. — Krystallisirt (aus Benzol) mit 1 Mol. Benzol in viereckigen Tafeln. Schmelzp.: 162 bis 163°. Schwer löslich in kochendem Alkohol. Liefert mit Phenylhydrazin ein bei 250° schmelzendes Derivat $C_{33}H_{24}.N_2H.C_6H_5$, das in blassgelben Nadeln krystallisirt und sehr schwer löslich in Alkohol ist.

Verbindung $C_{17}H_{15}ClO$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen einer Lösung von Anhydroacetonbenzil in koncentrirter alkoholischer Salzsäure (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 428). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Seideglänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100°, die Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$ (s. o.).

Acetonbenzilimid $C_{17}H_{17}NO_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Acetonbenzil (JAPP, MILLER, *B.* 18, 180). $C_{17}H_{16}O_3 + NH_3 = C_{17}H_{17}NO_2 + H_2O$. Man lässt einige Zeit stehen, wäscht dann die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether und krystallisirt sie aus Alkohol um. — Kleine Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 176°.

Acetonbenziloximid $C_{17}H_{17}NO_3$. *Bildung.* Bei zweitägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Acetonbenzil mit einer koncentrirten, wässerigen Lösung von Hydroxylamin (JAPP, MILLER, *B.* 18, 181). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 146°. Mäfsig löslich in heifsem Benzol, schwer in Aether.

Anhydroacetondibenzil $C_{31}H_{24}O_4$. *Bildung.* Beim Schütteln von 50 g Benzil mit 20 g völlig reinem Aceton und 1/2 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (JAPP, MILLER, *B.* 18, 186). Nach eintägigem Stehen wäscht man das Produkt mit Aether (der Acetonbenzil aufnimmt) und krystallisirt es wiederholt aus Benzol um. $2C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_6O = C_{31}H_{24}O_4 + H_2O$. — Krystalle (aus Benzol). Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O; diese Krystalle verlieren den Alkohol nicht bei 100°, wohl aber bei 120, und schmelzen bei 158—160°. Die aus Benzol sich ausscheidenden Krystalle schmelzen bei 194—195°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Benzol, wenig löslich in kochendem Alkohol.

b. **Methylanhydroacetonbenzil** $C_{18}H_{16}O_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen bei 20—25° von 70 g pulverisirtem Benzil mit 25 g Methyläthylketon und 10 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 431). — Dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°.

c. **Dimethylanhydroacetonbenzil** $C_{19}H_{18}O_2$. *Bildung.* Aus 60 g Benzil, 25 g Diäthylketon und 10 ccm Kalilauge (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 432). — Dicke, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°.

d. **Aethylanhydroacetonbenzil** $C_{19}H_{18}O_2$. *Bildung.* Aus Benzil, Methylpropylketon und Kalilauge (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 432). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°.

e. **Amylanhydroacetonbenzil** $C_{22}H_{24}O_2$. *Bildung.* Aus Benzil, Methylhexylketon und Kalilauge (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 433). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150,5°.

f. **Acetophenonbenzil** $C_{22}H_{18}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C(OH).CH_2.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.CO \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Schütteln eines äquivalenten Gemisches aus Acetophenon und Benzil mit überschüssiger Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (JAPP, MILLER, *B.* 18, 187). Man hebt, nach einigen Tagen, die gebildete, feste Masse ab, wäscht sie mit Wasser ab und übergiefst sie mit Aether, wodurch Acetophenonbenzil gelöst wird, während Anhydroacetophenon ungelöst bleibt.

— Schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol. Entwickelt, in der Wärme, Acetophenon.

Anhydroacetophenonbenzil $C_{22}H_{16}O_2 = \frac{C_6H_5.C:CH.CO.C_6H_5}{C_6H_5.CO}$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemisches aus Benzil, Acetophenon und koncentrirter Kalilauge entsteht kein Acetophenonbenzil, sondern Anhydroacetophenonbenzil (JAPP, MILLER, *B.* 18, 188). Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Sehr wenig löslich in Aether und in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol. Nimmt direkt 4 Atome Brom auf. Verbindet sich mit HCl zu $C_{22}H_{15}ClO$. Wird von HJ zu $C_{22}H_{16}O$ reducirt. Verbindet sich mit 1 Mol. Phenylhydrazin zu $C_{28}H_{22}N_2$ (s. u.).

Tetrabromid $C_{22}H_{16}O_2.Br_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine kaltgesättigte Lösung von Anhydroacetophenonbenzil in $CHCl_3$ (JAPP, MILLER, *B.* 18, 189). — Grofse, röthliche Krystalle. Bräunt sich bei 70° und schmilzt bei 110—115°. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren. Verliert, beim Liegen über Kalk, fast alles Brom.

Verbindung $C_{22}H_{15}ClO$. *Bildung.* Beim Stehen von Anhydroacetophenonbenzil mit koncentrirter, alkoholischer Salzsäure (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 430). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°.

Verbindung $C_{22}H_{16}O$. *Bildung.* Beim Kochen von Anhydroacetophenonbenzil mit rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 430). — Lange, flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°.

Verbindung $C_{28}H_{22}N_2$. *Bildung.* Bei $3^1/_2$stündigem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von Anhydroacetophenonbenzil mit 2 Mol. Phenylhydrazin und Alkohol (JAPP, HUNTLY, *B.* 21, 551). — Kurze, kanariengelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 231—232°. Fast unlöslich in Lösungsmitteln.

g. **Benzilbenzoïn** $C_{42}H_{32}O_6 = 2C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$. *Bildung.* Stellt man die Lösung von 16 g Benzil in 200 ccm wasserhaltigem Aether an die Sonne, so wird nach 3—4 Tagen fast die Hälfte desselben in Benzilbenzoïn umgewandelt. Gleichzeitig entsteht viel Aldehyd, sowie etwas Benzoësäure und Benzilsäure (KLINGER, *B.* 19, 1866). — Krystallpulver. Schmilzt bei 134—135°, dabei in Benzil und Benzoïn zerfallend. Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol oder Benzol, in Benzil und Benzoïn. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, im Wasserstoffstrome, entstehen glatt Benzoïn und Benzilsäure.

Benzil und Nitrile. a. **Verbindung** $C_{20}H_{22}N_2O_3 = (C_2H_5.CO.NH)_2.C_{14}H_{10}O$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von (2 Mol.) Propionitril in ein Gemisch aus (1 Mol.) Benzil und (4 Thln.) H_2SO_4 (JAPP, TRESIDDER, *B.* 16, 2652). Man fällt, nach mehrstündigem Stehen, mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn aus Alkohol um. $2C_2H_5.CN + C_{14}H_{10}O_2 + H_2O = C_{20}H_{22}N_2O_3$. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 197°. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in NH_3, Propionsäure und Benzil.

b. **Verbindung** $C_{28}H_{22}N_2O_3 = (C_6H_5.CO.NH)_2.C_{14}H_{10}O$. *Bildung.* Aus Benzil, Benzonitril und H_2SO_4, wie bei der Verbindung $C_{20}H_{22}N_2O_3$ (JAPP, TRESIDDER, *B.* 16, 2653). Behandelt man das Produkt mit kochendem Wasser, so löst sich die Verbindung $C_{28}H_{22}N_2O_3$, während die Verbindung $C_{28}H_{21}NO_3$ ungelöst bleibt. — Krystallisirt aus Alkohol mit 2 Mol. Alkohol in schiefen Prismen, die an der Luft den Alkohol verlieren und bei 168° schmelzen.

c. **Verbindung** $C_{28}H_{21}NO_3$. *Bildung.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{28}H_{22}N_2O_3$, aus Benzonitril, Benzil und H_2SO_4 (JAPP, TRESIDDER). — Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 225°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sehr schwer löslich in kochendem Benzol. Wird von Essigsäureanhydrid bei 150° nicht angegriffen. Zerfällt, durch koncentrirte HCl bei 150°, in Benzil, Benzoësäure und NH_3.

Nitrobenzil $C_{14}H_9(NO_2)O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Desoxybenzoïn mit 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) oder beim Eintragen von 1 Thl. Benzoïn in (3 Thle.) auf 0° abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Die Lösungen werden mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Aether umkrystallisirt (ZININ, *A. Spl.* 3, 153). — Gelbe Blättchen oder flache Nadeln. Schmelzp.: 110°. Destillirt nicht unzersetzt. Löslich in 30 Thln. kochenden Alkohols (von 85 %), leichter löslich in Aether. Zerfällt, durch heifse, alkoholische Kalilösung, in Azobenzoësäure und Oxybenzoësäure: $C_{14}H_9(NO_2)O_2 + 2KHO = C_7H_4NO_2.K + C_7H_5KO_3 + H_2O$. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Amidodesoxybenzoïn $C_{14}H_{11}(NH_2)O$ über.

Dinitrobenzil $C_{14}H_8(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzil mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere Dinitrobenzile, die sich nicht durch fraktionnirte Krystallisation trennen lassen. Man fällt die Lösung mit Wasser und löst den Niederschlag in Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich moosartige Krystalle aus, die nach

mehrwöchentlichem Stehen unter Benzol + Alkohol in ein Gemenge blätteriger und oktaëdrischer Krystalle übergehen. Die Krystalle werden durch Auslesen getrennt (ZAGUMENNY, *Ж.* 4, 278).

Die oktaëdrischen Krystalle schmelzen bei 131°. Sie lösen sich in 41 Thln. kochendem und in 137 Thln. kaltem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt wieder das moosartige Gemenge.

Die blätterigen Krystalle schmelzen bei 147°. Sie lösen sich in 52,5 Thln. kochendem und in 290 Thln. kaltem Alkohol. Aus der Lösung scheiden sich die Blätter völlig unverändert aus.

Isodinitrobenzil $C_{14}H_8(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von α- oder γ-Dinitrodesoxybenzoïn mit CrO_3 und Essigsäure (GOLUBEW, *Ж.* 13, 29). — Grofse, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter schwacher Bräunung bei 205°. Löslich in 2389,8 Thln. kalten und in 119,4 Thln. kochenden Alkohols (von 95 %); unlöslich in Wasser und Aether; ziemlich leicht löslich in kochendem Benzol oder Eisessig. Färbt sich am Lichte grünlich. Wird durch Sn + HCl in Diimidotolan $C_{14}H_{10}N_2$ (s. u.) umgewandelt.

Diimidotolan (?) $C_{14}H_{10}N_2 = \begin{matrix} C.C_6H_4.NH \\ \vdots \\ C.C_6H_4.NH \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von (1 Thln.) reinem Isodinitrobenzil in 25 Thln. Alkohol (von 90 %) mit Zinn und (10 Thln.) alkoholischer Salzsäure (GOLUBEW, *Ж.* 16, 577). Man unterstützt die Reaktion zuletzt durch Kochen und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag, nach dem Waschen mit kaltem Alkohol, aus heifsem Alkohol (von 95 %) um. — Dünne, rhombische Tafeln. Sublimirt bei 250°, ohne vorher zu schmelzen. Schmilzt gegen 380°. 1 Thl. löst sich in 1321 Thln. kaltem Alkohol (von 95 %) und in 269,5 Thln. siedendem Alkohol; die Lösung fluorescirt violett. 1 Thl. löst sich in 821 Thln. siedendem Eisessig; fast gar nicht in kaltem. Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischem Kali. Wird von verdünnter H_2SO_4 und von koncentrirter Salzsäure nicht angegriffen. Wird durch Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) in einen indigblauen, amorphen Körper umgewandelt. Verbindet sich nicht mit Säuren. Mit Benzoylchlorid entsteht ein Dibenzoylderivat.

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{18}N_2O_2 = C_{14}H_8(N.C_7H_5O)_2$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Diimidotolan $C_{14}H_{10}N_2$ mit Benzoylchlorid (GOLUBEW, *Ж.* 16, 581). Man wäscht das Produkt erst mit Sodalösung, dann, nach dem Trocknen, mit Alkohol und krystallisirt es aus Toluol um. — Blassgelbliche Nadeln (aus 1 Vol. Toluol + 3 Vol. Alkohol von 90 %). Schmelzp.: 239,5—240,5°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Benzol, sehr schwer in Alkohol. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift.

Verbindung mit Benzol $C_{28}H_{18}N_2O_2 + C_6H_6$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. des Dibenzoylderivates in 100 Thln. kochendem Benzol und fügt 2 Vol. heifsen Alkohol (von 90 %), unter Rühren, hinzu. — Nadeln. Verliert an der Luft alles Benzol.

Isobenzil $C_{14}H_{10}O_2$. a. Aus Bittermandelöl. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen von reinem Bittermandelöl mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrome (ALEXEJEW, A. 129, 347; vgl. CHURCH, *A.* 128, 296). Das Produkt wird mit Aether behandelt und die ätherische Lösung verdunstet. — Flüssig. Siedep.: 314°. Spec. Gew. = 1,104 bei 40°. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Salpetersäure nur schwer oxydirt.

b. Aus Benzoylchlorid (Dibenzoyl) $C_6H_5.\overset{-O-}{\underset{-O-}{C\ .\ C}}.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Benzoylchlorid in wasserfreiem Aether (BRIGEL, *A.* 135, 172; vgl. JENA, *A.* 155, 104). — *Darstellung.* Man übergiefst 5—6 Thle. (5 procentiges) gepulvertes Natriumamalgam mit so viel absolutem Aether, dass es gerade bedeckt ist, und fügt allmählich (1 Thl.) Benzoylchlorid hinzu. Ist die heftige Einwirkung vorüber, so erwärmt man das Gemisch 2—3 Tage lang auf dem Wasserbade, giefst dann die ätherische Lösung ab und wäscht den Rückstand mit Aether. Alle ätherische Flüssigkeiten werden anhaltend mit Natronlauge geschüttelt und dann erst für sich und hierauf mit Wasserdämpfen destillirt. Den nicht flüchtigen Rückstand behandelt man mit Natronlauge und nimmt ihn dann in Aether auf. Die ätherische Lösung wird mit Alkohol versetzt und die, von einem Niederschlage abfiltrirte, Lösung verdunstet. Den Rückstand löst man in Aether, fällt wieder mit Alkohol, filtrirt, verdunstet das Filtrat und lässt den Rückstand einige Tage stehen. Löst man denselben dann in möglichst wenig Aether und giebt Alkohol hinzu, so scheidet sich allmählich Isobenzil aus, während Benzil u. a. Körper gelöst bleiben (KLINGER, *B.* 16, 995). — Glänzende Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). Monokline Krystalle (HINTZE, *B.* 19, 1863). Schmelzp.: 155 bis 156° (K.). Schwer löslich in Alkohol und Aether. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle fangen zuweilen bei 145° zu erweichen an. Einmal geschmolzen und wieder erstarrt,

oder aus Aether und CS_2 umkrystallisirt, schmelzen sie bei 155—156°. Ziemlich leicht löslich in CS_2; die Lösung erstarrt plötzlich zu einem Magma von Nadeln (Schmelzp.: 155—156°), die sich in mehr CS_2 und beim Erwärmen lösen. Sublimirt unzersetzt. Löst sich ohne Veränderung in Acetylchlorid. Löst sich in alkoholischem Kali mit intensiv violetter Farbe, dabei fast ganz in Benzilsäure übergehend (KL., *B.* 19, 1863). Mit HNO_3 entstehen Benzil und Benzoësäure. Verbindet sich, selbst bei 130°, nicht mit Hydroxylamin (AUWERS, V. MEYER, *B.* 21, 808); bei 140—150° entsteht etwas β-Diphenylglyoxim $C_{14}H_{12}N_2O_2$ (?). Versetzt man die Lösung in CS_2 mit Brom, so entstehen Benzil und Benzoylbromid. $(C_7H_5O)_4 + Br_2 = C_{14}H_{10}O_2 + 2C_7H_5OBr$.

p-Dioxybenzildimethyläther (Anisil) $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Durch Versetzen einer heifsen Lösung von 1 Thl. Anisoïn $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.OCH_3$ in 5 Thln. Alkohol (von 70%) mit einer alkalischen, möglichst koncentrirten Kupferlösung (BOESLER, *B.* 14, 327). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Geht, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Anisilsäure $C_{16}H_{16}O_5$ über.

Oxytoliden $C_{14}H_{10}O_2 = (C_6H_5)_2.C\langle{}^{O}_{CO}\rangle$ (?). *Bildung.* Versetzt man eine ätherische Lösung von Stilben $C_{14}H_{12}$ mit überschüssigem Brom, so entsteht neben Stilbenbromid ein Oel, das aus Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$ und Bromoxytoliden $C_{14}H_9BrO_2$ besteht. Bei weiterem Zusatz von Brom resultirt noch Dibromoxytoliden. Durch Behandeln von Brom- oder Dibromoxytoliden, in alkoholischer Lösung, mit Natriumamalgam erhält man Oxytoliden (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 153, 121). — Flache Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Weingeist, leicht in heifsem und in Aether. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Reducirende Stoffe (HJ, Zink und Salzsäure, Natriumamalgam) sind ohne Einwirkung. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung einer Sulfonsäure, deren Baryumsalz leicht löslich und amorph ist. Mit PCl_5 entstehen Chlorsubstitutionsprodukte.

Chloroxytoliden $C_{14}H_9ClO_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 5 Thln. Oxytoliden mit 6 Thln. PCl_5 (L., SCHW.) — Glimmerartige, rhombische Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 57—58°. Leicht löslich in Benzol, Aether, Eisessig und heifsem Weingeist.

Trichloroxytoliden $C_{14}H_7Cl_3O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Chloroxytoliden mit (2 Thln.) PCl_5 und etwas $POCl_3$, im Rohr, auf 170° (L., S.). — Nadeln. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Benzol, Aether, heifsem Eisessig und heifsem Alkohol.

Pentachloroxytoliden $C_{14}H_5Cl_5O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Trichloroxytoliden mit überschüssigem PCl_5 auf 180° (L., S.). — Haarfeine, lange Nadeln. Schmelzp.: 187—190°. Leicht löslich in Benzol und heifsem Eisessig, schwer in Aether und noch schwerer in heifsem Weingeist. Wird von PCl_5 bei 190° nicht verändert.

Bromoxytoliden $C_{14}H_9BrO_2$. Flüssig (L., SCHW.).

Dibromoxytoliden $C_{14}H_8Br_2O_2$. *Bildung.* Entsteht beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Stilben, Oxytoliden oder Bromoxytoliden mit Brom (L., S.). — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in CS_2, Aether und heifsem Weingeist, schwer in kaltem. Destillirt unzersetzt. Silberacetat wirkt bei 150° nicht ein. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200° tritt alles Brom als KBr aus. Mit Natriumamalgam entsteht Oxytoliden. Brom wirkt substituirend und erzeugt **Tetrabromoxytoliden** $C_{14}H_6Br_4O_2$ (Schmelzp.: 150°) und **Pentabromoxytoliden** $C_{14}H_5Br_5O_2$ (Schmelzp.: 206°).

2. Dibenzoylmethan (Benzoylacetophenon) $C_{15}H_{12}O_2 = CH_2(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibenzoylessigsäure mit Wasser (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2134; PERKIN, *Soc.* 47, 250). $(C_6H_5.CO)_2.CH.CO_2H = CO_2 + C_{15}H_{12}O_2$. Beim Behandeln eines Gemisches aus Acetophenon und Aethylbenzoat mit alkoholfreiem Natriumäthylat (CLAISEN, *B.* 20, 655). — Grofse, trimetrische (HAUSHOFER, *J.* 1883, 984) Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 81°. Destillirt oberhalb 200°. Unlöslich in Soda, sehr leicht löslich in Natronlauge. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv röthlichviolett gefärbt. Liefert, mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid, Tribenzoylmethan.

3. Ketone $C_{16}H_{14}O_2$.

1. **Diphenyläthylendiketon** $C_2H_4(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Succinylchlorid, überschüssigem Benzol, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1375). Beim Behandeln der Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O_4$ (s. S. 150) mit Zinkstaub und Essigsäure (HOLLEMANN, *B.* 20, 3361). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

2. **Retistenchinon** s. Chinone.

3. **Verbindung** $C_{16}H_{10}N_2O_4 = C_6H_5.CO.C(NO):C(NO).CO.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Acetophenon mit 8 Thln. rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) auf 30—40° (HOLLEMAN, *B.* 20, 3360). Sowie Lösung erfolgt ist, stellt man das Gemisch in die Kälte, filtrirt nach 1—2 Tagen die gebildeten Krystalle ab, wäscht sie mit Wasser und kocht sie mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 87°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Kalilauge, sowie Vitriolöl, spalten Benzoësäure ab. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Diphenyläthylendiketon reducirt.

4. **Pyrotartrylfluoresceïn** $C_{17}H_{16}O_6 = CH_3.CH[CO.C_6H_3(OH)_2].CH_2.CO.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 5 Thln. Brenzweinsäure mit 9 Thln. Resorcin und 18 Thln. Vitriolöl auf 150° (HJELT, *B.* 17, 1280). $2C_6H_4(OH)_2 + C_5H_8O_4 = C_{17}H_{16}O_6 + 2HO_2$. Man nimmt die Schmelze in verdünnter Salzsäure auf und neutralisirt die filtrirte Lösung genau mit NH_3. — Braunrothes Pulver. Wenig löslich in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Die koncentrirten alkalischen Lösungen sind roth, die verdünnten alkalischen Lösungen fluoresciren gelbgrün.

Tetrabrompyrotartrylfluoresceïn (Pyrotartryleosin) $C_{17}H_{12}Br_4O_6$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Pyrotartrylfluoresceïn mit Bromwasser (HJELT, *B.* 17, 1281). — Rother, flockiger Niederschlag. Die verdünnten, alkalischen Lösungen sind rosafarben und fluoresciren schwach.

5. (s-)p-**Ditoluyläthan** (Di-p-Tolyläthylendiketon) $C_{18}H_{18}O_2 = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln eines Gemisches aus 100 g Toluol und 30 g Succinylchlorid auf 100 g $AlCl_3$, das mit CS_2 übergossen ist (HOLLEMAN, *R.* 6, 76; CLAUS, *B.* 20, 1377). Man gieſst das Produkt in Wasser, entfernt CS_2 und Toluol durch Destillation im Dampfstrome und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Nadeln. Schmelzp.: 159°. Nicht flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Benzol. Liefert, beim Kochen mit Acetylchlorid, die Verbindung $C_{18}H_{16}O$ (s. u.). Beim Kochen mit Ammoniumacetat und Eisessig entsteht p-Ditolylpyrrol $C_{18}H_{17}N$. P_2S_5 erzeugt p-Ditolylthiophen $C_{18}H_{16}S$. Wird von verdünnter HNO_3 zu p-Toluylsäure oxydirt.

Verbindung $C_{18}H_{16}O$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Ditoluyläthan mit Acetylchlorid (HOLLEMAN, *R.* 6, 72). — Dünne, stark glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°.

Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_4 = CH_3.C_6H_4.CO.C(N.O):C(N.O).CO.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Cymol und 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (LANDOLPH, *B.* 6, 937; FITTICA, *A.* 172, 314; HOLLEMAN, *R.* 6, 63; *B.* 20, 3361). Man mengt die beiden Flüssigkeiten durch Einleiten von Luft und sorgt, dass die Temperatur nicht über 50° steigt. Man gieſst das Gemisch in kaltes Wasser, saugt den gebildeten halbflüssigen Niederschlag, nach mehrstündigem Stehen ab, und krystallisirt ihn erst aus Alkohol und dann aus CS_2 um. Entsteht auch beim Schütteln von p-Methyltolylketon $CH_3.CO.C_6H_4.CH_3$ mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (HOLLEMAN). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Aceton und Eisessig. Zersetzt sich, beim Kochen mit wässeriger Natronlauge oder beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 50°, unter Abspaltung von p-Toluylsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 1092). Beim Kochen mit Alkohol und (2 Mol.) KOH entstehen p-Toluylsäure, p-Toluylsäureester und NH_3. Auch mit Natriumamalgam und beim Kochen mit Alkohol und Zinnchlorürlösung entsteht p-Toluylsäure. Geht, durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in Ditoluyläthan über. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Koncentrirtes, alkoholisches NH_3 erzeugt p-Toluylamid und einen bei 162° schmelzenden Körper $C_{10}H_9N_3O_2$ (?) (HOLLEMAN). Beim Kochen mit konc. HCl entstehen p-Toluylsäure, NH_3O und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 140° werden CO, CO_2, NH_4Cl und (2 Mol.) p-Toluylsäure gebildet.

6. **Ketone** $C_{20}H_{22}O_2$.

1. **Cuminyl** $C_3H_7.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Bei 6—8 Minuten langem Ueberleiten von trockenem Chlor über 2 g Cuminoïn $C_9H_{11}.CH(OH).CO.C_9H_{11}$ (BOESLER, *B.* 14, 325). — *Darstellung.* Man behandelt Cuminoïn mit der theoretischen Menge CrO_3, gelöst in Eisessig (WIDMAN, *B.* 14, 610). — Schwefelgelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, etwas schwerer in Ligroïn. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Cuminilsäure $C_{20}H_{24}O_3$.

2. **Di-m-Xylylenäthylenketon** $C_2H_4[CO.C_6H_3(CH_3)_2]_2$ ($CO:CH_3:CH_3 = 1:2:4$). *Bildung.* Aus m-Xylol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1375). — Nadeln. Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert, bei der Oxydation, 1-2,4-Dimethylbenzoësäure.

Diisonitrosoderivat $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_2H_4[C(N.OH).C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Dixylyläthylketon und NH_3O (CLAUS). — Schmelzp.: 140°.

6. **Di-p-Xylylenäthylenketon** $C_2H_4[CO.C_6H_3(CH_3)_2]_2$ ($CO:CH_3:CH_3 = 1:2:5$). *Bildung.* Aus p-Xylol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). — Nadeln. Schmelzp.: 123°.

7. **Dipseudocumyläthylenketon** $C_{22}H_{26}O_2 = C_2H_4[CO.C_6H_2(CH_3)_3]_2$ ($CO : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 5$). *Bildung.* Aus Pseudocumol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). — Krystalle. Schmelzp.: 120°. Liefert, bei der Oxydation, 1—2,4,5-Trimethylbenzoësäure.

8. **Dicymyläthylenketon** $C_{24}H_{30}O_2 = C_2H_4[CO.C_6H_3(CH_3.C_3H_7)]_2$. *Bildung.* Aus Cymol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). — Dickflüssig. Siedet gegen 320°.

F. Diketone $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. **Phenanthrenchinon** $C_{14}H_8O_2$ s. Chinone.

2. **Benzylidenphtalid** $C_{15}H_{10}O_2$ s. o-Desoxybenzoïncarbonsäure $C_{15}H_{12}O_3$ Bd. II, S. 1095 und 1098.

G. Diketone $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. **Chrysochinon** $C_{18}H_{10}O_2$ s. Chinone.

2. **Diketone** $C_{20}H_{14}O_2$.

1. **Isophtalophenon** (m-Phenylendiphenylketon) $C_6H_4(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben m-Benzoylbenzoësäurechlorid $C_{14}H_9O_2.Cl$, beim Behandeln von Isophtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ mit Benzol und Chloraluminium (ADOR, *B.* 13, 320). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99,5—100°. Destillirbar. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, nur Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° wird ein flüssiger Kohlenwasserstoff gebildet, der oberhalb 360° destillirt.

Hydroxylaminderivat $C_{20}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.C(N.OH).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Isophtalophenon, (etwas mehr als) 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol. Alkali (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 146). — Kleine Warzen. Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dioxim $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4[C(C_6H_5).N.OH]_2$. *Bildung.* Aus Isophtalophenon und Hydroxylamin (MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1849). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 70—75°.

Dinitroisophtalophenone $C_{20}H_{12}N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(CO.C_6H_5)_2$ (?). *Bildung.* Beim Auflösen von Isophtalophenon in rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere Dinitroderivate. Die α-Modifikation entsteht vorzugsweise bei stärkerem Erwärmen, die β-Modifikation besonders bei kurzem Erwärmen im Wasserbade (ADOR).

α-Modifikation. Krystallinisch. Schmilzt gegen 200°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, wenig löslich in Eisessig.

β-Modifikation. Amorph. Schmelzp.: 100° (?). Löslicher in Alkohol und Essigsäure als die α-Form.

Diamidoisophtalophenone $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2(CO.C_6H_5)_2$ (?). a. α-Modifikation. *Bildung.* Aus α-Dinitroisophtalophenon mit Zinn und Essigsäure (ADOR).

b. β-Modifikation. *Bildung.* Aus β-Dinitroisophtalophenon (ADOR). — Amorph. Fängt bei 70° an sich zu zersetzen. Löslich in Alkohol und Essigsäure. Giebt, beim Behandeln mit salpetriger Säure, ein braunes, in Alkalien lösliches Harz.

2. **Dibenzoylbenzol** $C_6H_4(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von α- und β-Dibenzylbenzol $C_6H_4(CH_2.C_6H_5)_2$ mit Chromsäure und Essigsäure entstehen α- und β-Dibenzoylbenzol (ZINCKE, *B.* 9, 31).

α-Dibenzoylbenzol (Terephtalophenon, p-Phenylendiphenylketon). *Bildung.* Siehe oben. [Man oxydirt α-Dibenzylbenzol mit mäfsig verdünnter Salpetersäure (WEHNEN, *B.* 9, 309)]. Aus Terephtalylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 147); MÜNCHMEYER (*B.* 19, 1847) verwendet 5 g Terephtalylchlorid, 20 g Benzol und 7 g $AlCl_3$, gelöst in 21 g Ligroïn. — Flache Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159—160°. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$ und Eisessig. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in den zweisäurigen Alkohol $C_{20}H_{18}O_2$ über.

Hydroxylaminderivat $C_{20}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.C(N.OH).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Terephtalophenon und Hydroxylamin (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 147). — Kleine Warzen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 212—213° (N., K.).

Dioxim $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4[C(C_6H_5).N.OH]_2$. *Bildung.* Bei eintägigem Kochen von Terephtalophenon mit (3 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und (3 Mol.) NaOH, in koncentrirter, alkoholischer Lösung (MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1847). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°.

Chlorid $C_{20}H_{14}Cl_4 = C_6H_4(CCl_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus α-Dibenzoylbenzol und PCl_5 (WEHNEN). — Monokline (?) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 91—92°. Sehr unbeständig. Zerfällt, beim Behandeln mit Wasser, Alkohol oder Eisessig, in HCl und Dibenzoylbenzol.

β-Dibenzoylbenzol. Grofse, gelbliche, rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol, Aether oder $CHCl_3$). Schmelzp.: 145—146°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dimethylamidodibenzoylbenzol $C_{22}H_{19}NO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_3(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) Benzoylchlorid und (2 Mol.) Dimethylanilin bei 150—180° (MICHLER, DUPERTUIS, *B.* 9, 1901). — Krystalle. Schmelzp.: 55°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexamethyltriamidodibenzoylbenzol $C_{26}H_{29}N_3O_2 = N(CH_3)_2.C_6H_3[CO.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in siedendes Dimethylanilin (MICHLER, *B.* 9, 717, 1898). — Citronengelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Alkohol. Indifferent.

Hexaäthyltriamidodibenzoylbenzol $C_{32}H_{41}N_3O_2 = N(C_2H_5)_2.C_6H_3[CO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in, fast zum Kochen erhitztes, Diäthylanilin (MICHLER, GRADMANN, *B.* 9, 1913). — Trikline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°.

Dioxydibenzoylketone $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5.CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. a. Dibenzoresorcin. *Bildung.* Der Dibenzoylester entsteht bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Resorcindibenzoat und Benzoylchlorid mit festem Chlorzink (DOEBNER, *A.* 210, 259). Das freie Dibenzoresorcin erhält man durch Verseifen des Dibenzoylesters mit alkoholischem Kali. Es krystallisirt aus Alkohol in grofsen Blättern. Schmelzp.: 149°. Unlöslich selbst in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Aether, CS_2, Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung (charakteristisch).

Diacetat $C_{24}H_{18}O_6 = (C_7H_5O)_2.C_6H_2(C_2H_3O_2)_2$. Derbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150° (DÖBNER). Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und heifsem Alkohol.

Dibenzoat $C_{34}H_{22}O_6 = (C_7H_5O)_2.C_6H_2(C_7H_5O_2)_2$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). Schmelzp.: 151° (D.). Unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien.

b. Dibenzohydrochinon. *Bildung.* Der Dibenzoylester entsteht beim Eintragen von Chloraluminium in ein, auf 190—200° erhitztes, Gemenge von Hydrochinondibenzoat und Benzoylchlorid (DÖBNER, *A.* 210, 264). — Gelbe, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem. Die Lösung in Alkalien ist blutroth gefärbt. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz von Eisenchlorid, schwarzgrün. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, in der Wärme, mit Spiegelbildung.

Dibenzoat $C_{34}H_{22}O_6 = (C_7H_5O_2)_2.C_{20}H_{12}O_2$. Farblose Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 146° (DÖBNER). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

3. Diketone $C_{21}H_{16}O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von rohem Dibenzyltoluol $C_{21}H_{20}$ entstehen zwei Ketone $C_{21}H_{16}O_2$, die eine zähe, honiggelbe Masse bilden, bei 30—40 mm unzersetzt bei 300—305° sieden und sich leicht in Alkohol, Aether u. s. w. lösen. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfallen sie in Anthracen, Isoanthracen und in wenig H_2O, Toluol, Bittermandelöl, Anthrachinon (ZINCKE, WEBER, *B.* 7, 1156).

4. Dibenzoylmesitylen $C_{23}H_{20}O_2 = (C_6H_5.CO)_2.C_6H(CH_3)_3$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von je 3—4 g $AlCl_3$ in ein auf 150° erhitztes Gemisch aus 30 g Benzoylmesitylen $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$ und 80 g Benzoylchlorid (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 234). — Schiefe Prismen (aus Aceton + $CHCl_3$). Schmelzp.: 117°. Siedet gegen 300°.

5. Duryldibenzoyl $C_{24}H_{22}O_2 = (CH_3)_4.C_6(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Durol oder Benzoylduryl $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$ mit Benzoylchlorid und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 512). Kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 269 bis 270°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 380°. Sublimirbar. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, löslich in Benzol. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und Durol $C_{10}H_{14}$.

H. Diketone $C_nH_{2n-34}O_2$.

1. Dibenzoyldiphenyl $C_{26}H_{18}O_2 = C_{12}H_8(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoyldiphenyl, beim Behandeln eines Gemenges von Diphenyl $C_{12}H_{10}$ und Benzoylchlorid mit Chloraluminium (WOLF, *B.* 14, 2031). Das gleichzeitig gebildete Benzoyldiphenyl wird durch wenig heifsen Alkohol entfernt und der Rückstand aus viel Alkohol umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 218°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol, reichlich bei Siedehitze; leichter löslich in Aether. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe. Wird von HJ und Phosphor in einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$ übergeführt. Liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350°, eine in Nadeln krystallisirende, bei 212° schmelzende Säure.

2. Diketone $C_{28}H_{22}O_2$.

Bidesyl $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und Brommalonsäureester oder aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und Bromdesoxybenzoïn $C_6H_5.CO.CHBr.C_6H_5$ (KNÖVENAGEL, *B.* 21, 1356). Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 254—255°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren. Verbindet sich **nicht** mit Hydroxylamin.

Isobidesyl. *Bildung.* Man löst (2 Atome) Natrium in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols, fügt (1 Mol.) Desoxybenzoïn hinzu, verdünnt die Lösung mit dem doppelten Volumen Aether und tröpfelt eine ätherische Jodlösung (1 Atom) hinzu (KNÖVENAGEL, *B.* 21, 1358). Entsteht auch aus Desoxybenzoïn, C_2H_5ONa und Bromdesoxybenzoïn (KN.). Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—161°. Leicht löslich in heifsem Alkohol oder Aether, schwer in Ligroïn. Zersetzt sich bei der Destillation unter Abspaltung von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn. Verbindet sich mit Hydroxylamin.

Verbindung $C_{56}H_{47}N_3O_4$. *Bildung.* Bei vierstündigem Kochen von Isobidesyl mit 3—4 Mol. salzsaurem Hydroxylamin, 2 Mol. Kalilauge und Alkohol (KNÖVENAGEL, *B.* 21, 1360). — Amorph. Schmelzp.: 110—120°. Aeufserst löslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

VIII. Triketone.

1. Triacetylbenzol $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_3(CO.CH_3)_3$. *Bildung.* Alkoholfreies Natriumäthylat, mit der zehnfachen Menge trocknen Aethers übergossen, wird, im Kältegemisch, mit 1 Mol. Aceton und 1 Mol. Allylformiat versetzt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das Natriumsalz des Acetessigaldehyds aus, das man in möglichst wenig Eiswasser löst. Die wässerige Lösung wird abgehoben und durch Eisessig neutralisirt (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1145). $3CH_3.CO.CH_2.CHO = C_{12}H_{12}O_3 + 3H_2O$. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Eisessig. Wird von Salpetersäure zu Trimesinsäure oxydirt.

2. Dibenzoylaceton $C_{17}H_{14}O_3 = (C_6H_5.CO)_2.CH.CO.CH_3$. *Bildung.* Man trägt (1 Atom) feinen Natriumdraht in die Lösung von 1 Thl. Benzoylaceton $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$ in 6 Thle. trockenen Aethers ein und giebt hierauf (1 Mol.) Benzoylchlorid hinzu (FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2133). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 102°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird aus der ätherischen Lösung, durch Ligroïn, gefällt. Löst sich schwer und unter Zersetzung in verdünnter, kalter Natronlauge. Wird von Natrium, in Gegenwart von Aether oder Benzol, nicht angegriffen.

3. Tribenzoylmethan $C_{22}H_{16}O_3 = CH(CO.C_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Versetzen von 2 g Dibenzoylmethan mit einer Lösung von 0,2 g Natrium in absolutem Alkohol und dann mit 1,4 g Benzoylchlorid (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2135; PERKIN, *Soc.* 47, 253). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 224—225°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in verdünntem, alkoholischem Kali. Fast unlöslich in Ligroïn, sehr wenig löslich in $CHCl_3$ und Aether, leicht in CS_2 und Benzol. Die heifse alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid orangeroth gefärbt.

4. Tribenzoylmesitylen $C_{30}H_{24}O_3 = (C_6H_5.CO)_3.C_6(CH_3)_3$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von 3 g $AlCl_3$ in ein, auf 198° erhitztes, Gemisch aus 10 g Benzoylmesitylen und 40 g Benzoylchlorid (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 237). — Schiefe Prismen (aus Aceton

+ $CHCl_3$). Schmelzp.: 215—216°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol; löslich in Aether und Benzol.

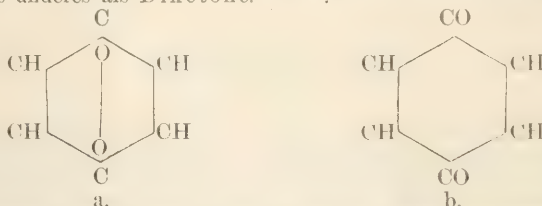
IX. Tetraketone.

1. Oxalyldiacetophenon $C_{18}H_{14}O_4 = C_2O_2(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Man übergiefst alkoholfreies Natriumäthylat (2 Mol.) mit absolutem Aether und fügt, unter Eiskühlung, 2 Mol. Acetophenon und dann 1 Mol. Oxaläther hinzu (BRÖMME, CLAISEN, *B.* 21, 1131). Das nach mehrtägigem Stehen abgesogene Salz wird in Wasser gelöst und durch Essigsäure zerlegt. — Lange, gelbe, glänzende Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 179—180°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leichter in heifsem Eisessig und $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und wird daraus durch CO_2 gefällt. Beim Kochen mit Alkalien wird Acetophenon abgespalten. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv dunkelbraunroth gefärbt.

2. Diacetyldibenzoyläthan $C_{20}H_{18}O_4 = (C_2H_3O,C_7H_5O).CH.CH(C_2H_3O,C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen der, in Aether suspendirten, Natriumverbindung des Benzoylacetons mit einer ätherischen Jodlösung (FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2133). $2C_6H_5.CO.CHNa.CO.CH_3 + J_2 = C_{20}H_{18}O_4 + 2NaJ$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—175°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien; schwer löslich in Aether, leichter in heifsem Alkohol.

X. Chinone.

Die Chinone entstehen durch Substitution zweier Wasserstoffatome (in der p-Stellung), im Benzolkerne, durch 2 Atome Sauerstoff. Die Sauerstoffatome sind entweder unter sich gebunden (Fig. a) oder an Kohlenstoff gebunden (Fig. b). Im letzteren Falle wären die Chinone nichts anderes als Diketone.

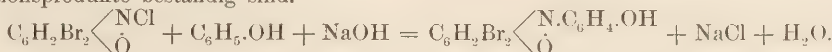


Die Chinone entstehen meistens durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe mit CrO_3 (und Essigsäure). Diketone von der Form $CH_3.CO.CO.R$ wandeln sich, beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, in Chinone um (PECHMANN, *B.* 21, 1417). $2CH_3.CO.CO.CH_3 = (CH_3)_2.C_6H_2O_2 + 2H_2O$. Die Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$ werden bei der Oxydation von p-Derivaten erhalten, wie p-Oxyphenole, p-Amidophenole, p-Diamidobasen .... Durch Reduktion gehen diese Chinone leicht in p-Oxyphenole über. Durch partielle Reduktion der Chinone oder besser durch vorsichtige Oxydation (mit Eisenchlorid) der p-Oxyphenole entstehen intermediäre Verbindungen — die Chinhydrone $C_nH_{2n-14}O_4$. Kaliumsulfit erzeugt mit Chinonen p-Oxyphenolsulfonsäuren. $C_{10}H_{12}O_2 + KHSO_3 = C_{10}H_{13}O_2(SO_3K)$.

Während die Oxyphenole farblos sind, erscheinen alle Chinone (meist gelb) gefärbt. Sie sind fest, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Mit grofser Leichtigkeit wird in den Chinonen der Wasserstoff durch Chlor substituirt. Die gechlorten Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen beim Behandeln der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ mit Braunstein und Salzsäure. Sie werden durch Reduktionsmittel in gechlorte p-Oxyphenole übergeführt. Das Chlor wird darin — namentlich in den höher gechlorten Chinonen — schon bei der Einwirkung von Kali — zum Theil, gegen Hydroxyl ausgewechselt. Mit Salzsäure verbinden sich die Chinone zu gechlorten Hydrochinonen. $C_6H_4O_2 + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + HCl$. Mit Bromwasserstoffsäure verbinden sich die Chinone ebenso zu gebromten Hydrochinonen, und in analoger Weise verhalten sich die Chinone gegen Säurechloride (H. SCHULZ, *B.* 15, 653). $C_6H_4O_2 + 2C_2H_3O.Cl = C_6H_4(C_2H_3O_2)_2 + Cl_2$ und $C_6H_4(C_2H_3O_2)_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl(C_2H_3O_2)_2 + HCl$. Die Chinone verbinden sich direkt mit NH_3 und mit (primären und sekundären) Alkoholbasen. Es entstehen Amidoderivate, unter gleichzeitiger Bildung von Hydrochinonen. $3C_6H_4O_2 + 2NH_2(C_6H_5) = C_6H_2(NH.C_6H_5)_2O_2 + 2C_6H_4(OH)_2$.

Mit salzsaurem Hydroxylamin liefern die Chinonen Nitrosophenole: $C_6H_4O_2 + NH_3O.HCl = C_6H_5(NO)(OH) + HCl + H_2O$, während freies Hydroxylamin blos Reduktion zu Hydrochinonen veranlasst. Durch Behandeln der p-Nitrosophenole mit salzsaurem Hydroxylamin erhält man Hydroxylaminbiderivate der Chinone (Dioxime). $C_6H_4(NO).OH + NH_3O = C_6H_4(NOH)_2 + H_2O$. Diese Dioxime werden von rothem Blutlaugensalz und Kali zu p-Dinitrosoderivaten und von rauchender HNO_3 zu Dinitroderivaten der Kohlenwasserstoffe oxydirt. $C_6H_4(NOH)_2 + O = C_6H_4(NO)_2 + H_2O$. Chinone und Amidophenole s. S. 168.

Chinonchlorimide, wie z. B. $C_6H_4\langle{}^{NCl}_{O}$, entstehen beim Versetzen von salzsaurem p-Amidophenol (oder dessen Substitutionsprodukten) mit Chlorkalklösung. $NH_2.C_6H_4.OH + Cl_4 = C_6H_4.NClO + 3HCl$. Mit tertiären Basen liefern die Chinonchlorimide Derivate nach folgender Gleichung: $C_6H_4NClO + C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_4\langle{}^{N.C_6H_4.N(CH_3)_2}_{O} + HCl$. Mit Phenol und Alkali wandeln sie sich in Phenolimide um, von denen aber nur die Substitutionsprodukte beständig sind.



$$C_6H_2Br_2\langle{}^{NCl}_{O} + C_6H_5.OH + NaOH = C_6H_2Br_2\langle{}^{N.C_6H_4.OH}_{O} + NaCl + H_2O.$$

A. Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Chinon $C_6H_4O_2$. a. o-Chinon (O : O = 1 : 2). Nicht im freien Zustande bekannt.

Tetrachlor-o-Chinon $C_6Cl_4O_2$. *Bildung.* Durch Oxydation von Tetrachlorbrenzkatechin mit Salpetersäure, daher auch beim Einleiten von Chlor in eine heifse, essigsaure Lösung von Brenzkatechin (ZINCKE, *B.* 20, 1779). Man unterbricht das Einleiten von Chlor, wenn die Lösung intensiv rothgelb gefärbt ist, und fällt dann durch Wasser. — Schmelzp.: 131—132°.

Tetrabrom-o-Chinon $C_6Br_4O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation einer eisessigsauren Lösung von Tetrabrombrenzkatechin durch Brom (STENHOUSE, *A.* 177, 197), Chlor oder Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ZINCKE, *B.* 20, 1777). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um. — Dicke, dunkel granatrothe Prismen und Tafeln oder dunkelrothe, metallglänzende Blätter. Schmelzp.: 150—151°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Wirkt oxydirend, dabei in Tetrabrombrenzkatechin übergehend. Erzeugt aus Dimethylanilin, in essigsaurer Lösung, einen blauen Farbstoff. Macht aus HBr Brom frei; oxydirt SO_2 zu H_2SO_4. Verbindet sich mit Tetrabrombrenzkatechin zu einer in schwarzen Nädelchen krystallisirenden Verbindung. Liefert mit Anilin, in essigsaurer Lösung, ein bei 172—173° schmelzendes Anilid, das in schwarzen Nadeln krystallisirt. Wird durch Alkalien grün gefärbt.

b. p-Chinon (gewöhnliches). *Bildung.* Bei der Einwirkung eines Gemenges von Kaliumdichromat (oder Braunstein) und verdünnter Schwefelsäure auf Chinasäure (WOSKRESENSKY, *A.* 27, 268), auf Hydrochinon (WÖHLER, *A.* 51, 152), Anilin, Benzidin (HOFMANN, *J.* 1863, 415), p-Phenylendiamin (HOFMANN, *J.* 1863, 422), p-Anilinsulfonsäure (MEYER, ADOR, *A.* 159, 7; SCHRADER, *B.* 8, 760), p-Phenolsulfonsäure (SCHRADER), Arbutin (STRECKER, *A.* 107, 233), der Kaffeeblätter, der Blätter von Ilex aquafolium, und wahrscheinlich vieler anderen Pflanzen (STENHOUSE, *A.* 89, 247), Anilinschwarz (NIETZKI, *B.* 10, 1934). Beim Zerlegen der Benzolverbindung $C_6H_4.2CrO_2Cl$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 270). — *Darstellung.* In eine stets kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. Anilin in 25 Thln. H_2O und 8 Thln. H_2SO_4 trägt man allmählich eine koncentrirte Lösung von $Na_2Cr_2O_7$ ein und schüttelt dann mit Aether aus (NIETZKI, *B.* 19, 1468; vgl. *A.* 215, 127; SEYDA, *B.* 16, 687). Man versetzt die Anilinlösung erst allmählich mit $^1/_8$ der erforderlichen Menge $Na_2Cr_2O_7$, lässt 12—24 Stunden stehen und trägt dann den Rest an $Na_2Cr_2O_7$ ein (SCHNITER, *B.* 20, 2283). Man versetzt die koncentrirte wässerige Lösung von 1 Thl. Hydrochinon mit 2 Thln. H_2SO_4 und giebt, unter guter Kühlung, eine koncentrirte Lösung von $Na_2Cr_2O_7$ hinzu (NIETZKI). Man krystallisirt das Chinon aus heifsem Ligroïn um (HESSE, *A.* 200, 240) und filtrirt das ausgeschiedene Chinon ab, ehe die Lösung völlig erkaltet (SARAUW, *A.* 209, 99). — Gelbe, lange, monokline (HENNIGES, *J.* 1882, 367; HINTZE, *J.* 1882, 777) Prismen (aus Wasser). Sublimirt in goldgelben Nadeln. Riecht durchdringend chlorähnlich. Die wässerige Lösung färbt die Haut braun. Schmelzp.: 115,7° (HESSE, *A.* 114, 300). Spec. Gew. = 1,307 bis 1,318 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). Dampfdichte = 3,72—3,79 (ber. = 3,75) (HOFMANN, *B.* 3, 584). Verbrennungswärme = 659,0 und 654,6 Cal. (BERTHELOT, *Ph. Ch.* 1, 527);

656,8 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, *A. ch.* [6] 13, 312). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Ligroïn (HESSE, *A.* 200, 240). Unzersetzt löslich in kalter, koncentrirter Salpetersäure. Beim Erhitzen von Chinon, für sich im Rohr, auf 160° oder mit Wasser (im Rohr) auf 100° entstehen Hydrochinon, Chinhydron u. a. Körper (SCHEID, *A.* 218, 227). Die Bildung von Hydrochinon und Chinhydron erfolgt sehr leicht beim Erwärmen von Chinon mit einer wässerigen Natriumacetatlösung (HESSE, *A.* 220, 367). Bleibt eine Lösung von Chinon in verdünntem Alkohol (2 Thle. Alkohol von 91 % und 15 Thle. Wasser) 5 Monate lang in einem verschlossenen Gefäfse an der Sonne stehen, so ist es völlig in Hydrochinon umgewandelt (CIAMICIAN, *G.* 16, 111). $C_6H_4O_2 + C_2H_5.OH = C_6H_6O_2 + C_2H_4O$ (Aldehyd). Liefert mit Schwefelsäure (von 50%) ein braunviolettes Kondensationsprodukt (LIEBERMANN, *B.* 18, 967). — Koncentrirte Salpetersäure oxydirt, in der Wärme, das Chinon zu Oxalsäure und Pikrinsäure (SCHOONBROODT, *Bl.* [1861] 3, 107). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Chinonlösung entsteht Nitranilsäure. Eine alkalische Chinonlösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und bildet Tannomelansäure $C_6H_4O_3$ (siehe Oxychinon). Freies Chlor erzeugt vorzugsweise Trichlorchinon; mit HCl und $KClO_3$ entsteht Chloranil; ClO_2 erzeugt Trichloracetylakrylsäure $C_5H_3Cl_3O_3$. Verdünnte Salzsäure ist ohne Wirkung auf Chinon; mit koncentrirter Salzsäure verbindet sich Chinon zu Chlorhydrochinon. Jodwasserstoffsäure reducirt Chinon zu Hydrochinon, unter vorheriger Bildung von Chinhydron. Leitet man Bromwasserstoffgas in eine Lösung von Chinon in $CHCl_3$, so fällt Chinhydron aus, das bei weiterem Einleiten von HBr in Bromhydrochinon, gemengt mit etwas Dibromhydrochinon, übergeht. Erwärmt man Chinon mit wässeriger Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 125°), so bildet sich auch erst Chinhydron, aber dieses wird bald in Dibromhydrochinon und wenig Bromhydrochinon umgewandelt (SARAUW, *A.* 209, 99), $2C_6H_4O_2 + 2HBr = C_{12}H_{10}O_4 + 2Br$; — $C_6H_4O_2 + Br_2 = C_6H_3BrO_2 + HBr = C_6H_4Br_2O_2$; — $C_{12}H_{10}O_4 + Br_2 = 2C_6H_5BrO_2$. PCl_5 wirkt in der Wärme lebhaft auf Chinon ein und liefert ein dickes Oel $C_{12}H_7Cl_8P_2O_4$ (?), das beim Behandeln mit Wasser in HCl, phosphorige Säure, Chlorhydrochinon und sehr wenig Dichlorhydrochinon zerfällt. Erhitzt man das Produkt, vor dem Behandeln mit Wasser, stärker, so entstehen, bei der darauffolgenden Einwirkung von Wasser, auch wieder HCl, H_3PO_3 und Chlorhydrochinon, das Dichlorhydrochinon aber in gröfserer Menge (SCHEID, *A.* 218, 198). $POCl_3$ wirkt in der Wärme auf Chinon ein und erzeugt ein Produkt, das mit Wasser, unter Abscheidung von HCl, H_3PO_4, Chlorhydrochinon und einen Körper $C_{21}H_{14}O_{11}$ (?) zerfällt (SCHEID). Von freiem Hydroxylamin wird Chinon zu Hydrochinon reducirt; mit salzsaurem Hydroxylamin entstehen p-Nitrosophenol (GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 213) und Chinondioxim $C_6H_6N_2O_2$. Chinon und NH_3 siehe Chinonamid; mit Anilin verbindet sich Chinon zu Dianilidochinon. Wasserfreie Blausäure verbindet sich nicht mit Chinon (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 143). Schwefelwasserstoff bewirkt Reduktion zu Chinhydron und erzeugt daneben zwei schwefelhaltige Körper. Gelbes Schwefelammonium bewirkt, schon in der Kälte, Reduktion zu Hydrochinon (WILLGERODT, *B.* 20, 2470). Chinon verbindet sich direkt mit Phenol und Pyrogallol. Beim Kochen von Chinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Hydrochinonacetat (BUSCHKA, *B.* 14, 1327). Dieselbe Verbindung entsteht aus Chinon und Essigsäureanhydrid bei 260° (SARAUW, *A.* 209, 129). Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid Chlorhydrochinondiacetat, α-Dichlorhydrochinondiacetat und etwas Hydrochinondiacetat. Acetylbromid wirkt lebhaft auf Chinon ein, unter Entwickelung von Brom und HBr und liefert Acetate von Brom- und Dibromhydrochinon. — Verhalten von Chinon gegen Basen: KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 178.

Reaktion auf Chinon. Eine wässerige Chinonlösung färbt sich auf Zusatz von 1—2 Tropfen einer alkoholischen Lösung von Hydrocörulignon sofort gelbroth und scheidet, unter Entfärbung, stahlblau schillernde Nadeln von Cörulignon ab. (Nachweis von 5 mg Chinon in 1 l Wasser) (LIEBERMANN, *B.* 10, 1615).

Verbindungen mit H_2S (WÖHLER, *A.* 69, 294). Braunes Sulfohydrochinon $C_{12}H_{10}S_2O_4$ (?). Entsteht, neben Chinhydron, beim Einleiten von nicht überschüssigem Schwefelwasserstoff in eine wässerige Chinonlösung. Wurde nicht rein erhalten.

Gelbes Sulfohydrochinon $C_{12}H_{12}SO_4$. *Bildung.* Beim Sättigen einer alkoholischen Chinonlösung mit H_2S. — Gelbliche, krystallinische Masse. Schmilzt unter 100° unter theilweiser Zersetzung. Verwandelt sich, mit einer Chinonlösung, in braunes Sulfohydrochinon.

Verbindung mit o-Nitranilin $C_6H_4O_2 + C_6H_4(NO_2).NH_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen der Benzollösungen der Komponenten (HEBEBRAND, *B.* 15, 1976). — Grofse, rothe Krystalle. Schmelzp.: 94—97°.

Verbindung mit p-Nitranilin $C_6H_4O_2 + C_6H_4(NO_2).NH_2$. Grofse, dunkelrothe Krystalle. Schmelzp.: 115—120° (HEBEBRAND).

Chinonamid $3C_6H_4O_2.NH_3$ (?). Chinon absorbirt Ammoniakgas und wandelt sich in eine smaragdgrüne, krystallinische Substanz um, welche durch Wasser rasch zersetzt wird (WOSKRESENSKY, *Berz. Jahresb.* 26, 801). — Alkoholisches Ammoniak wirkt äufserst heftig auf Chinon ein und liefert ein braunes Pulver (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 178). Bei der Einwirkung von trocknem Ammoniak auf trocknes Chinon entstehen Hydrochinon, Chinhydron und ein schwarzer Körper $C_{12}H_9NO_4$. Läfst man die Einwirkung von NH_3, in Gegenwart von $CHCl_3$ oder wasserfreiem Aether, vor sich gehen, so entstehen Hydrochinon, Chinhydron und ein brauner Körper $C_6H_5NO_2$ (HEBEBRAND, ZINCKE, *B.* 16, 1556).

Chinontetrahydrür $C_6H_8O_2$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Succinylbernsteinsäure (HERRMANN, *A.* 211, 321). $C_8H_8O_6 = C_6H_8O_2 + 2CO_2$. — Glänzende, flache Prismen (aus kalten, wässerigen Lösungen). Schmelzp.: 75°. Sublimirt bereits bei 100°. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Die Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft braun. Liefert mit Brom, schon in der Kälte, Bromanil. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, schon in der Kälte.

Isochinontetrahydrür $C_6H_8O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei Einwirkung von überschüssiger Natronlauge auf Succinylbernsteinsäureäthylester (HERRMANN). — *Darstellung.* Man versetzt Succinylbernsteinsäureester mit dem Doppelten der zur Lösung erforderlichen Menge Normalalkalilauge, setzt nach 8—14 Tagen die zur Neutralisation nöthige Menge H_2SO_4 hinzu, dampft bei gelinder Wärme ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Man verdunstet den Alkohol, neutralisirt den Rückstand mit $BaCO_3$, dampft ein und zieht abermals mit Alkohol aus. Jetzt löst sich Isochinontetrahydrür, während das Baryumsalz der Säure $C_8H_{10}O_6$ ungelöst bleibt. Die alkoholische Lösung wird verdunstet; aus dem zurückbleibenden Syrup scheidet sich, nach längerem Stehen, Isochinontetrahydrür ab. — Glänzende, rhombische Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 110° und schmilzt dann bei 170° unter Zersetzung. Langsam, aber reichlich löslich in Wasser; die Lösung schmeckt schwach süfs und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert bei der trockenen Destillation Chinontetrahydür. (Auch der Syrup, aus welchem sich Isochinontetrahydrür, bei der Darstellung, ausscheidet, liefert bei der trockenen Destillation, Chinontetrahydrür.) Wird von Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. Die alkalische Lösung bräunt sich an der Luft. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, schon in der Kälte.

Chinonchlorimid $C_6H_4{<}^{NCl}_{O}$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Amidophenol (SCHMITT, BENNEWITZ, *J. pr.* [2] 8, 2) oder von p-Amidophenetol $NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$ (SCHMITT, *J. pr.* [2] 19, 315) mit Chlorkalklösung. — *Darstellung.* 100 g p-Nitrophenol werden mit 130 g Sn und 500—600 g koncentrirter HCl reducirt und die filtrirte Lösung auf 1 Liter verdünnt. Je 1 Vol. dieser Lösung wird mit 4 Vol. Wasser verdünnt, auf +5° abgekühlt und mit soviel Chlorkalklösung versetzt, bis Niederschlag und Lösung rein gelb erscheinen (FOGH, *B.* 21, 890; vgl. SCHMIDT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 435). Man krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (HIRSCH, *B.* 13, 1903). — Goldgelbe Krystalle. Schmelzp.: 84,7—85° (H.). Verpufft bei höherer Temperatur. Nicht destillirbar, verflüchtigt sich aber leicht mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Essigsäure. Riecht chinonartig. Färbt die Haut und organische Substanzen dauernd braun. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, mit H_2S oder Natriumamalgam in HCl und p-Amidophenol. Beim Kochen mit Wasser entstehen NH_4Cl und Chinon. Mit SO_2 entsteht p-Amidophenolsulfonsäure. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl oder rauchender Salpetersäure. Verbindet sich mit koncentrirter Salzsäure zu Mono-, Di- und Trichloramidophenol. Löst man Chinonchlorimid in überschüssigem Phenol und giebt dann wenig Vitriolöl hinzu, so färbt sich die Masse dunkelkirschroth und giebt mit Kalilauge eine blaue Lösung.

Phenolblau (Chinondimethylanilenimid) $C_{14}H_{14}N_2O + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_4{<}^{N.C_6H_4.N(CH_3)_2}_{O} + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Phenol und Nitrosodimethylanilin mit Zinkstaub oder Traubenzucker (MÖHLAU, *B.* 16, 2851); bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Dimethyl-p-Phenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ und Anilin (MÖHLAU, *B.* 16, 2851). Beim Uebergiefsen einer wässerigen Lösung von Dimethylphenylengrün-Chlorzink mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,4) (MÖHLAU, *B.* 18, 2914). $C_{16}H_{20}N_3Cl + NaOH = C_{14}H_{14}N_2O + NH(CH_3)_2 + NaCl$. Das Oxalat fällt aus beim Eintragen von 30 g Chinonchlorimid (mit wenig Wasser angerieben) in die Lösung von 50 g

Dimethylanilin in 50 g Oxalsäure (und wenig Wasser) (FOGH, *B.* 21, 889). Man zerlegt das Oxalat durch überschüssige, kalte Natronlauge. — Stahlblaue, nadelförmige Prismen (aus Wasser). Löslich in verdünnter HCl mit blauer Farbe. Wird von koncentrirter Schwefelsäure in Chinon und p-Dimethylphenylendiamin zerlegt. Natronlauge bewirkt Spaltung in Dimethylamin und Chinonphenolimid $C_{12}H_9NO_2$. Wird durch Erhitzen mit Natronlauge und Glykose zu einem farblosen Körper reducirt; wird Luft in die entfärbte Lösung geleitet, so fällt wieder Phenolblau aus.

Sulfonsäure $C_{14}H_{14}N_2SO_4 + {}^1/_2H_2O = SO_3H.C_6H_3\langle{}^{O}_{N.C_6H_4.N(CH_3)_2} + {}^1/_2H_2O$. *Bildung.* Man reibt p-Amidophenolsulfonsäure mit Wasser zum dünnen Brei an, leitet Chlor ein, bis Lösung erfolgt, entfernt das überschüssige Chlor durch p-Amidophenolsulfonsäure und versetzt mit Dimethylanilin. Den erhaltenen Niederschlag löst man in Natronlauge und fällt die Lösung durch HCl (FOGH, *B.* 21, 888). — Bronzeglänzende, mikroskopische Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit kirschrother und in Natronlauge mit intensiv blauer Farbe.

Chinondichlordiimid $C_6H_4N_2Cl_2 = C_6H_4\langle{}^{NCl}_{NCl}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) salzaurem p-Phenylendiamin mit Chlorkalklösung (entsprechend 3 Mol. Chlor) (KRAUSE, *B.* 12, 47). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 124° unter Verpuffen. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unter theilweiser Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem; sehr leicht in warmem Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol. Die Lösungen färben die Haut dauernd braun. Indifferent. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl und in kalter rauchender Salpetersäure. Wirkt stark oxydirend. Wird von Zinnchlorür, H_2S, SO_2 und Natriumamalgam glatt in p-Phenylendiamin zurückverwandelt. Verbindet sich mit Salzsäure zu Tetrachlor-p-Phenylendiamin. Mit Brom entsteht Dichlordibromchinon. Liefert, beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von β-Naphtylamin, Amidonaphtophenazin $C_{16}H_{11}N_3$ (siehe Basen $C_nH_{2n-21}N_3$). Ebenso entsteht mit Phenyl-β-Naphtylamin Phenylamidonaphtophenazin $C_{22}H_{15}N_3$. Liefert mit β-Naphtol die Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O$.

Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O = C_{10}H_6.O.C_6H_3(NH)$ (mit N-Brücke zwischen $C_{10}H_6$ und C_6H_3). *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Chinondichlordiimid mit β-Naphtol (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1745). $C_6H_4N_2Cl_2 + C_{10}H_7.OH = C_{16}H_{10}N_2O + 2HCl$. Man fällt die Lösung durch $ZnCl_2$, löst den Niederschlag in Wasser und fällt durch HNO_3 das Nitrat. — Starke Base. Liefert ein Acetylderivat, aber kein Diazoderivat. Färbt Seide und Wolle fuchsinroth. — $C_{16}H_{10}N_2O.HNO_3$. Schwer löslich.

Beim Eintragen von 1 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin in die auf 110° erhitzte Lösung von 1 Mol. (1 Thl.) β-Naphtol in (1 Thl.) Eisessig entsteht das Hydrochlorid einer **Base** $C_{18}H_{14}N_2O$ (?) (MELDOLA, *B.* 12, 2066), die wohl als das Dimethylderivat der Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O$ aufzufassen ist.

Chinondibromdiimid $C_6H_4Br_2N_2$ (?) $= C_6H_4(NBr)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von salzsaurem p-Phenylendiamin mit überschüssigem Bromwasser (KRAUSE, *B.* 12, 50). — Krystallinisch. Verpufft bei 86°.

Chinonphenylimid $C_{12}H_9NO = C_6H_4\langle{}^{O}_{N.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Eintragen von (2 Mol.) gelbem Quecksilberoxyd in eine Benzollösung von p-Phenylamidophenol $NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$ (BANDROWSKI, *M.* 9, 134). Man kocht schliefslich $^1/_2$ Stunde lang. — Feuerrothe Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, viel weniger in Ligroïn. Beim Kochen mit Säuren wird Chinon abgespalten. Beim Erwärmen mit Anilin entstehen Dianilidochinonanilid $C_{24}H_{19}N_3O$ und p-Phenylamidophenol $NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$.

Chinon-p-Tolylimid $C_{13}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{O}_{N.C_7H_7}$. *Bildung.* Beim Eintragen von gelbem HgO in eine Benzollösung von p-Tolylamidophenol (BANDROWSKI, *M.* 9, 135). — Tiefrothe Krystalle mit dunkelgrünem Schimmer (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., weniger in Ligroïn.

Chinondioxim $C_6H_6N_2O_2 = C_6H_4(N.OH)_2$. *Bildung.* Beim Stehen von Chinon, Hydrochinon oder p-Nitrosophenol mit $NH_3O.HCl$ und etwas HCl (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 614). Bei einstündigem Stehen einer alkoholischen Lösung von p-Nitrosoanilin $C_6H_4(NO).NH_2$ mit $NH_3O.HCl$ (O. FISCHER, HEPP *B.* 21, 685). — Man übergiefst frisch bereitetes p-Nitrosophenol mit 50 Thln. Wasser, giebt $^1/_2$ Mol. $NH_3O.HCl$ und 1 Mol. HCl hinzu und filtrirt nach 6—8 Tagen ab. Man wäscht den Niederschlag mit verdünntem NH_3, löst ihn dann in koncentrirtem NH_3 und fällt mit CO_2 (NIETZKI, GUITERMAN,

B. 21, 429). — Kurze, farblose Nadeln und lange, gelbe, feine Nadeln. Zersetzt sich gegen 240°. Fast unlöslich in verdünntem NH_3, löslich in koncentrirtem. Wird von rothem Blutlaugensalz (und Kali) zu Dinitrosobenzol oxydirt. Mit kalter, rauchender Salpetersäure entsteht p-Dinitrobenzol. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat.

Diacetylderivat $C_{10}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Chinondioxim und Essigsäureanhydrid (Nietzki, Guiterman, *B.* 21, 430). — Nadeln. Wenig löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in Eisessig.

Substitutionsprodukte des Chinons. Die höher gechlorten Phenole gehen beim Behandeln mit salpetriger Säure, in alkoholischer Lösung, leicht in gechlorte Chinone über. So entsteht aus Trichlorphenol Dichlorchinon (Weselsky, *B.* 3, 464).

Monochlorchinon $C_6H_3ClO_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von chinasaurem Kupfer mit einem Gemisch aus Braunstein, Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure (Staedeler, *A.* 69, 302). Bei der Oxydation von Chlorhydrochinon mit Chromsäuregemisch (Levy, Schultz, *A.* 210, 145). — *Darstellung.* In eine koncentrirte wässerige Lösung von 10 Thln. Chlorhydrochinon trägt man allmählich und unter Eiskühlung ein Gemisch von 10 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 30 Thln. H_2O und 10 Thln. H_2SO_4 ein. Der gebildete Niederschlag wird mit wenig Eiswasser gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol von beigemengtem, schwerer löslichem Dichlorchinon getrennt (L., Sch.). Man versetzt eine eiskalte Lösung von o-Chlor-p-Amidophenol in verdünnter H_2SO_4 mit der theoretischen Menge $K_2Cr_2O_7$ (Kollrepp, *A.* 234, 14). — Gelbrothe, chinonartig riechende, rhombische (Grünling, *J.* 1883, 1004) Krystalle. Schmelzp.: 57° (L., Sch.). Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Wasser, $CHCl_3$, Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl erst beim Erwärmen und dann mit schwarzbrauner Farbe. Wird von SO_2 leicht zu Chlorhydrochinon reducirt. Salzsäuregas, in eine Lösung von Chlorchinon in $CHCl_3$ geleitet, erzeugt α-Dichlorhydrochinon. Liefert mit Acetylchlorid nur α-Dichlorhydrochinondiacetat und mit Acetylbromid Chlorbromhydrochinondiacetat. Verbindet sich mit m-Nitranilin, aber nicht mit o- oder p-Nitranilin (vgl. Chinon) (Niemeyer, *A.* 228, 322). Mit Anilin ensteht Dianilidochinon $C_6H_2O_2.(NH.C_6H_5)_2$.

Verbindung mit m-Nitranilin $C_6H_3ClO_2 + 2C_6H_4(NO_2).NH_2$. *Bildung.* Durch Vermischen der heifsen Benzollösungen von m-Nitranilin und überschüssigem Chlorchinon (Niemeyer, *A.* 228, 324). — Dunkelgrüne Krystallbüschel. Wenig beständig. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

Chlorchinonchlorimid $C_6H_3Cl_2NO = C_6H_3Cl\left\langle\begin{matrix}NCl\\ \vdots\\ O\end{matrix}\right.$ (O : Cl : N = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Eintragen von Chlorkalklösung in eine stets auf 0° gehaltene salzsaure Lösung von je 6 g salzsaurem o-Chlor-p-Amidophenol in ½ l H_2O. (Man benutzt direkt die durch Behandeln von o-Chlor-p-Nitrophenol mit Sn und HCl erhaltene zinnhaltige Lösung). Sowie die Lösung gelb geworden ist, filtrirt man den Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus Alkohol oder Eisessig um (Kollrepp, *A.* 234, 16). — Lange, gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 87° zu einem braunen Oele, das bei 110° verkohlt. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, äufserst leicht in Aether und $CHCl_3$. Wird von SO_2 zu Chloramidophenolsulfonsäure reducirt.

Nach Laubenheimer (*B.* 9, 770) soll beim Kochen von Chlor-o-Dinitrobenzol mit Natronlauge ein Chlorchinon entstehen. Dasselbe bildet kleine, flache, gelbe Nadeln mit grünem Reflex (aus Wasser). Schmelzp.: 120°. Schmilzt nicht in siedendem Wasser. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether. Die wässerige Lösung färbt die Haut nicht. Verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen. Leicht sublimirbar. — Theoretisch ist nur ein Chlorchinon möglich.

Dichlorchinone $C_6H_2Cl_2O_2$. a. α-(oder p-)Dichlorchinon (O : Cl : O : Cl = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Bei der Destillation von chinasaurem Kupfer mit Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure (Staedeler, *A.* 69, 309). Beim Behandeln von Benzol mit ClO_2 (Carius, *A.* 143, 316). Bei der Oxydation von α-Dichlorhydrochinon mit verdünnter Salpetersäure (Levy, Schultz, *A.* 210, 150). Bei der Oxydation von p-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 5) mit Chromsäuregemisch (Levy, Schultz, *A.* 210, 152)). Bei der Oxydation von p-Dichlor-p-Phenylendiamin $C_6H_2Cl_2(NH_2)_2$ mit Chromsäuregemisch (Möhlau, *B.* 19, 2010). — *Darstellung.* Man behandelt Chinon zweimal nacheinander (Bildung von Chlor-, resp. Dichlorhydrochinon) mit HCl und $K_2Cr_2O_7$ (+ verd. H_2SO_4) (Hantzsch, Schniter, *B.* 20, 2279). — Dunkelgelbe, monokline Tafeln (Fock, *J.* 1882, 777). Schmilzt bei 159° (Levy, Schultz), 164° (Krafft, *B.* 10, 800) zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, reichlich löslich in kochendem, starkem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und $CHCl_3$. Mit

Wasserdämpfen flüchtig. Aus der Lösung in überschüssiger Kalilösung scheiden sich, bei längerem Stehen, rothe Prismen eines Kaliumsalzes ab; daneben wird Dichlorhydrochinon gebildet (C.). Geht, beim Kochen mit schwefliger Säure, in α-Dichlorhydrochinon (Schmelzp.: 172°) über (KRAFFT). Verbindet sich mit koncentrirter HCl zu Tri- und Tetrachlorhydrochinon. Verbindet sich mit 2 Mol. m-Nitranilin, aber nicht mit o- oder p-Nitranilin. Liefert mit Anilin erst Dichloranilidochinon und dann Dichlordianilidochinon.

Verbindung mit m-Nitranilin $C_6H_2Cl_2O_2 + 2C_6H_4(NO_2).NH_2$. *Bildung.* Wie bei der Monochlorchinonverbindung (NIEMEYER, *A.* 228, 325). — Grünlich glänzende Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 110°. Ziemlich beständig.

Dichlorchinondichlordiimid $C_6H_2Cl_4N_2 = C_6H_2Cl_2\langle{NCl \atop NCl}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlor-p-Phenylendiamin ($NH_2 : Cl : NH_2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 5$), in verdünnter salzsaurer Lösung, mit Chlorkalklösung (MÖHLAU, *B.* 19, 2011). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 134—135°.

b. β-(oder m-)Dichlorchinon ($O : Cl : O : Cl = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Eintragen von Trichlorphenol in kalte, rauchende Salpetersäure (FAUST, *A.* 149, 153). Entsteht in kleiner Menge durch mehrstündiges Digeriren von Dichlor-p-Nitrophenol (Schmelzp.: 125°) mit Salpeterschwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 521). Bei der Oxydation von m-Dichlor-p-Phenylendiamin mit Chromsäuregemisch (LEVY, *B.* 16, 1446). — *Darstellung.* Eine fast theoretische Ausbeute an Dichlorchinon wird erzielt, wenn man salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von Trichlorphenol einleitet (WESELSKY, *B.* 3, 646). Das Rohprodukt wird aus Benzol oder Ligroïn umkrystallisirt (LEVY, 16, 1445). Man versetzt eine Lösung von Dichlor-p-Amidophenol in verdünnter H_2SO_4 mit der theoretischen Menge $K_2Cr_2O_7$ (KOLLREPP, *A.* 234, 14). — Strohgelbe, zolllange, trimetrische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Sublimirt leicht. Etwas löslich in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol, leicht löslich in heifsem Alkohol. Löslich in $CHCl_3$. Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Wird von schwefliger Säure in β-Dichlorhydrochinon (Schmelzp.: 157—158°) übergeführt. Verbindet sich mit HCl zu Tri- und Tetrachlorhydrochinon. Verbindet sich mit 1 Mol. m-Nitranilin, aber nicht mit o- oder p-Nitranilin. Liefert mit Anilin erst Dichloranilidochinon und dann Chlordianilidochinon.

Verbindung mit m-Nitranilin $C_6H_2Cl_2O_2 + C_6H_4(NO_2).NH_2$. Dunkle intensiv metallgrün glänzende, prismatische Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 112° (NIEMEYER, *A.* 228, 325).

Dichlorchinonchlorimid $C_6H_2Cl_3NO = C_6H_2Cl_2\langle{NCl \atop O}$ ($O : Cl : N : Cl = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlor-p-Amidophenol mit HCl und Chlorkalklösung (KOLLREPP, *A.* 234, 18). — *Darstellung.* Wie bei Chlorchinonchlorimid. — Gelbe, glänzende, breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 67—68°. Verkohlt bei 170°. Löslichkeit wie bei Chlorchinonchlorimid. Wird von $NaHSO_3$ in Chloramidophenolsulfonsäure ($OH : Cl : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6$) umgewandelt.

Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Chinon (WOSKRESENSKY). Beim Kochen von Chinasäure mit Braunstein und Salzsäure (STAEDELER, *A.* 69, 318). Beim Behandeln von Phenol mit HCl und $KClO_3$ (GRÄBE, *A.* 146, 9). Bei der Einwirkung von Chromylchlorid CrO_2Cl_2 auf Benzol (CARSTANJEN, *B.* 2, 633). Beim Versetzen von, in sehr koncentrirter Salzsäure vertheiltem, p-Amidophenol mit Chlorkalklösung (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 436). — *Darstellung.* Man trägt 2 Thle. Phenolsulfonsäure (erhalten durch Lösen von 1 Thl. Phenol in 1 Thl. H_2SO_4 bei 100°) in eine heifse Lösung von 4 Thln. $KClO_3$ ein und fügt überschüssige, rohe Salzsäure hinzu (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 174). Man lässt 24 Stunden lang stehen und beendet dann die Reaktion durch Einleiten von Wasserdampf. Das ausgeschiedene Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon wird abfiltrirt, mit heifsem Wasser und dann mit kaltem Alkohol gewaschen, hierauf in Wasser suspendirt, mit SO_2 gesättigt und stehen gelassen, bis die Krystalle farblos geworden sind. Kochendes Wasser zieht dann nur Trichlorhydrochinon aus; lässt man in die heifse Lösung rauchende Salpetersäure tropfen, so scheidet sich Trichlorchinon aus (GRAEBE, *A.* 146, 9). STENHOUSE (*A. Spl.* 6, 218) räth, das Trichlorhydrochinon in schwefelsäurehaltigem, heifsem Wasser zu lösen und eine Lösung von $K_2Cr_2O_7$ zuzusetzen. Man krystallisirt das Trichlorchinon aus Alkohol um. — Man versetzt eine ziemlich verdünnte, salzsaure Lösung von Trichlor-p-Amidophenol tropfenweise mit Natriumhypobromit, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, und krystallisirt diesen aus Alkohol um (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 422; vgl. SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 434). Grofse, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 165—166° (GRAEBE). Unlöslich in

kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether. Bei längerem Digeriren mit starker Salpetersäure entsteht Chlorpikrin. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 180—200°, Perchlorbenzol C_6Cl_6. Liefert, beim Kochen mit konzentrirter, Salzsäure allmählich Tetrachlorhydrochinon. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 160—180° wird Tetrachlorhydrochinondiacetat $C_6Cl_4(OC_2H_3O)_2$ gebildet. Wandelt sich, beim Uebergiefsen mit verdünnter Kalilauge, in Chloranilsäure $C_6H_2Cl_2O_4$ um (GR.). Chlor wirkt nur träge ein, dagegen bewirkt Chlorjod leicht Bildung von Chloranil $C_6Cl_4O_2$ (ST.). Alkoholisches Ammoniak wirkt lebhaft ein und liefert wenig Chloranilamid $C_6Cl_2O_2(NH_2)_2$ (?) u. a. Körper (KNAPP, SCHULTZ). Verbindet sich, in alkoholischer Lösung, mit Anilin, Naphtylamin, Benzidin u. s. w. zu Verbindungen, die in dunkelbraunen, metallisch glänzenden Blättchen krystallisiren und sich in koncentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen (KNAPP, SCHULTZ). Mit Anilin entsteht erst Anilidotrichlorchinon und dann ein Dianilidodichlorchinon; wendet man alkoholische Lösungen von Anilin und Trichlorchinon an, so wird Chlordianilidochinon gebildet.

Verbindung mit m-Nitranilin $C_6HCl_3O_2 + 2C_6H_4(NO_2).NH_2$. Schwarzgrüne, metallglänzende Prismen, die im durchscheinenden Lichte roth erscheinen (aus Benzol). Schmelzp.: 108° (NIEMEYER, *A.* 228, 325).

Trichlorchinonchlorimid $C_6HCl_4NO = C_6HCl_3\langle{}^{NCl}_{O}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer schwach mit HCl angesäuerten, wässerigen Lösung von salzsaurem Trichlor-p-Amidophenol mit Chlorkalklösung, bis die anfänglich grünviolette Färbung verschwindet (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 438; 24, 429). — Lange, schwach gelbliche, stark glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 118° zur hellbraunen Flüssigkeit. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. Setzt sich, in Alkohol gelöst, mit Anilin leicht um in NH_4Cl und Dichlordianilidochinon $C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. Mit überschüssigem Anilin entsteht Chlordianilidochinonphenylimid. Ebenso entsteht mit o-Amidophenetol Dichlordiäthoxylanilidochinon $C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$. Beim Vermischen mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylanilin wird die Verbindung $C_6HCl_3\langle{}^{O}_{NC_6H_4.N(CH_3)_2}$ gebildet.

Leitet man trockenes Salzsäuregas in eine Benzollösung von Trichlorchinonchlorimid, so scheiden sich gelbe Flocken der Verbindung $C_6H_2Cl_3N.O.HCl = C_6HCl_3\langle{}^{NH}_{O}.HCl$ (?) aus (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 434). $C_6HCl_4NO + 2HCl = C_6H_2Cl_3NO.HCl + Cl_2$. Dieselbe ist unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. In Alkohol löst sie sich unter Zersetzung. Von Wasserdampf wird sie in Salmiak und Trichlorchinon gespalten. $C_6H_2Cl_3NO.HCl + H_2O = NH_4Cl + C_6HCl_3O_2$. Uebergiefst man $C_6H_2Cl_3NO.HCl$ mit wässeriger Salzsäure, so entstehen Salmiak, Trichlorchinon, Tetrachlorchinon und freies Chlor. Ebenso erhält man mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure Trichlorchinon, etwas Bromtrichlorchinon, NH_4Cl und freies Brom.

Trichlorchinondimethylanilenimid $C_{14}H_{11}Cl_3N_2O = C_6HCl_3\langle{}^{N.C_6H_4.N(CH_3)_2}_{O}$. *Bildung.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Trichlorchinonchlorimid und (2 Mol.) Dimethylanilin (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 435). $C_6HCl_3(NCl)O + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{14}H_{11}Cl_3N_2O + C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden erst mit absolutem und dann mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Lange, goldgrün schimmernde Nadeln, die zu einer voluminösen, filzigen Masse eintrocknen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösungen sind tief grünblau gefärbt. Löst sich in ganz verdünnter Salpetersäure mit tief violetter Farbe, die bald verschwindet. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Trichlordimethylanilenamidophenol $OH.C_6HCl_3.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ reducirt. Dieser Körper entsteht auch, neben Trichlordimethylanilen-Amidophenolsulfonsäure, bei der Reduktion von Trichlorchinondimethylanilenimid mit SO_2.

Tetrachlorchinon (Chloranil) $C_6Cl_4O_2$. Bildet sich sehr häufig aus aromatischen Substanzen. Beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Chlorisatin (ERDMANN, *A.* 48, 309). Bei der Einwirkung eines Gemenges von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Anilin (FRITZSCHE), Phenol (HOFMANN, *A.* 52, 57), Chinasäure (STAEDELER, *A.* 69, 326), Salicylsäure, Nitrosalicylsäure (HOFMANN), Dinitrosalicylsäure (STENHOUSE, *A.* 78, 4), Tyrosin (STAEDELER, *A.* 116, 99), m-Amidobenzoësäure (ERLENMEYER, *J.* 1861, 404). Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Perchlorphenol $C_6Cl_5(OH)$ (MERZ, WEITH, *B.* 5, 460), auf s-Tetrachlorbenzol (Schmelzp.: 137°), aber nicht auf v- oder a-Tetrachlorbenzol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 236). *Darstellung.* Siehe

Trichlorchinon. Man erhitzt 5 g Trichlorchinon mit 100 ccm rauchender Salzsäure, 12 Stunden lang, im Rohr, auf 130° (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 425) und oxydirt das gebildete Tetrachlorhydrochinon mit rauchender Salpetersäure (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 176). — Man löst 1 Thl. Phenol und 3 Thle. $KClO_3$ in 70 Thln. siedenden Wassers und giebt 14 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,16) auf einmal hinzu. Nach 24 Stunden sammelt man die abgeschiedene, rohe Masse, vertheilt sie in dem gleichen Gewicht Wasser, und giebt das halbe Gewicht Jod hinzu und leitet, unter Erwärmen, Chlor ein, bis dieses nur noch langsam verschluckt wird. Dann wird das Chlorjod abdestillirt, das rückständige Chloranil erst mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und endlich aus reinem Benzol umkrystallisirt (STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 209). — Bei der Darstellung im Grofsen behandelt man Trichlorphenol mit Chromsäuregemisch. — Goldgelbe Blättchen; monokline Prismen (aus Benzol) (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 154). Sublimirt unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, schwer in heifsem Alkohol, etwas leichter in Aether. Oxydationsmittel (Königswasser, koncentrirte Salpetersäure) sind ohne Wirkung auf Chloranil; ebenso koncentrirte Schwefelsäure. Mit PCl_5 entsteht bei 180° Perchlorbenzol. ($C_6Cl_4O_2 + 2PCl_5 = C_6Cl_6 + 2POCl_3 + Cl_2$). Acetylchlorid erzeugt bei 160—180° Tetrachlorhydrochinondiacetat (GRAEBE, *A.* 146, 12). $C_6Cl_4O_2 + 2C_2H_3O.Cl = C_6Cl_4(C_2H_3O_2)_2 + Cl_2$. Beim Erhitzen mit Natriumnitritlösung wird Nitranilsäure gebildet. Reduktionsmittel (SO_2, HJ) bewirken Umwandlung in Tetrachlorhydrochinon. Dasselbe erfolgt beim Kochen mit HCl und noch leichter beim Kochen mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure. $C_6Cl_4O_2 + 2HBr = C_6H_2Cl_4O_2 + 2Br$ (LEVY, SCHULTZ, *B.* 13, 1430; SARAUW, *A.* 209, 125). Beim Eintragen von Chloranil in eine verdünnte Lösung von Kaliumdisulfit entsteht das Kaliumsalz der Dichlorhydrochinonsulfonsäure $C_6Cl_2(OH)_2(SO_3H)_2$, während mit koncentrirter Kaliumdisulfitlösung Thiochronsäuresalz $C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_2$ gebildet wird. Verdünnte Kalilauge färbt das Chloranil anfangs grünlichschwarz und löst es dann mit Purpurfarbe, unter Bildung von Chloranilsäuresalz $C_6Cl_2O_2(OK)_2$. Durch wässeriges Ammoniak wird Chloranilaminsäure $C_6Cl_2(NH_2)(OH)O_2$, durch alkoholisches Ammoniak Chloranilamid $C_6Cl_2O_2(NH_2)_2$ erhalten. Anilin erzeugt Chloranilanilid $C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. Mit Dimethylanilin entsteht ein violettblauer Farbstoff (siehe Farbstoffe). Verbindet sich mit m-Nitranilin, aber nicht mit o- oder p-Nitranilin. — Verhalten gegen Toluidin u. a. Basen: KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 189.

Verbindung mit m-Nitranilin $C_6Cl_4O_2 + 2C_6H_4(NO_2).NH_2$. Fast schwarze Krystalle (NIEMEYER, *A.* 228, 326).

Bromchinon $C_6H_3BrO_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Bromhydrochinon mit Eisenchloridlösung (SARAUW, *A.* 209, 106). Das gebildete Bromchinon wird durch CS_2 der Lösung entzogen und hierauf aus Ligroïn umkrystallisirt. — Treppenförmig über einander gelagerte Tafeln. Schmelzp.: 55—56°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, in feinen Nädelchen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn und in heifsem Wasser. Färbt die Haut rothbraun. Wandelt sich beim Aufbewahren in eine braunschwarze, klebrige Masse um. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe, die rasch in schwarzbraun übergeht.

Dibromchinon $C_6H_2Br_2O_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von Dibromhydrochinon mit Bromwasser (BENEDIKT, *M.* 1, 346; SARAUW, *A.* 209, 113). — Gelbe Körner oder goldglänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 188°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Giebt, beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge und etwas Alkohol, Dibromhydrochinon. Beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge entstehen Dibromhydrochinon und Bromanilsäure.

Dibromchinon. Beim Kochen von p-Diazodibromphenol $C_6H_2Br_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{O}>N$ mit Chlorcalciumlösung (Siedep.: 120—125°) entsteht ein Dibromhydrochinon, das beim Kochen mit Salzsäure und Eisenchlorid ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Dibromchinon liefert (BÖHMER, *J. pr.* [2] 24, 464). — Lange, gelbe, fadenförmige Krystalle. Sublimirt in Nadeln, die bei 76° schmelzen. Riecht stechend. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Alkalien.

Durch Stehenlassen einer bei 0° bereiteten Lösung von 1 Thl. Tribromphenol in 5 Thln. rauchender Salpetersäure erhielten LEVY und SCHULTZ (*A.* 210, 158) zuweilen ein Dibromchinon, das aus verdünntem Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirte, bei 122° schmolz und sich leicht in Alkohol und Aether löste.

Dibromchinon (?). *Bildung.* Entsteht, neben Tribromchinon, beim Erhitzen von 1 Thl. Quercit $C_6H_{12}O_5$ mit 20 Thln. Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 160 bis 165° (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 67). — Schmelzp.: 88°.

Dibromchinonchlorimid $C_6H_2ClBr_2NO = C_6H_2Br_2\langle^{NCl}_{O}$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Chlorkalklösung in eine 10procentige, wässerige, etwas angesäuerte Lösung des Zinnchlorürdoppelsalzes von Dibrom-p-Amidophenol (MÖHLAU, *B.* 16, 2845). Der Niederschlag wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Dunkelgelbe, lange Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 80°. Liefert mit Phenol und Natronlauge das Natriumsalz des Dibromchinonphenolimids.

Dibromchinonphenolimid $C_{12}H_7Br_2NO_2 = C_6H_2Br_2\langle^{N.C_6H_4.OH}_{O}$. *Bildung.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim allmählichen Eintragen von 8—12 ccm alkalischer Phenollösung (mit 0,2 g Phenol in 1 ccm) in, mit etwas verdünntem Alkohol angeriebenes, Dibromchinonchlorimid (MÖHLAU, *B.* 16, 2845). Beim Versetzen einer Lösung von 26 g Dibrom-p-Amidophenol und 10 g Phenol in 40 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,29) und 30 ccm Wasser mit kalter Kaliumdichromatlösung (MÖHLAU). $NH_2.C_6H_2Br_2.OH + C_6H_5.OH + O_2 = C_{12}H_7Br_2NO_2 + 2H_2O$. Die auf 60° erwärmte Lösung des Natriumsalzes wird mit Essigsäure gefällt. — Dunkelrothe, metallglänzende Prismen. Unlöslich in Wasser; löslich mit fuchsinrother Farbe in Alkohol, Aether und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser, in Chinon und Dibrom-p-Amidophenol. Wird durch SO_2 zu Leukodibromchinonphenolimid $OH.C_6H_4.NH.C_6H_2Br_2.OH$ reducirt. — $Na.C_{12}H_6Br_2NO_2$. *Darstellung.* Siehe oben. Man löst das Salz in möglichst wenig Wasser von 80° und giebt zur filtrirten Lösung $^1/_3$ Vol. Natronlauge (spec. Gew. = 1,29) und soviel Glykoselösung, dass die Färbung verschwindet. Die filtrirte Lösung lässt man an der Luft stehen. — Goldgrüne, lange Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe. Die Lösung in verdünnter Natronlauge wird in der Wärme blassrosenroth und beim Erkalten wieder blau.

Tribromchinon $C_6HBr_3O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung von Tribromhydrochinon in verdünntem Alkohol mit Eisenchlorid (SARAUW, *A.* 209, 120). — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Sublimirt in feinen, farnkrautähnlichen Gebilden. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig. Färbt sich, beim Uebergiefsen mit Alkalien, grün und löst sich dann mit brauner Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge, in Tribromhydrochinon und Bromanilsäure.

Nach PRUNIER soll bei der Einwirkung von HBr auf Quercit ein bei 108° schmelzendes Tribromchinon entstehen (?) (s. Dibromchinon).

Tribromchinon $C_6HBr_3O_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von Bromanil mit schwefliger Säure (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 20). — Aehnelt dem Trichlorchinon.

Wahrscheinlich dasselbe Tribromchinon wurde, neben Bromanil, in nicht völlig reinem Zustande erhalten, als eine durch Alkali, unter Luftabschluss, zersetzte Lösung von Succinylbernsteinsäurediäthylester, mit Schwefelsäure angesäuert und dann mit Brom versetzt wurde (HERRMANN, *B.* 10, 110).

Tetrabromchinon (Bromanil) $C_6Br_4O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Pikrinsäure mit Brom und Wasser (STENHOUSE, *A.* 91, 307). Aus Phenol mit Brom und Jod (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 18). Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Chinon oder Hydrochinon (SARAUW, *A.* 209, 126). Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Brom und Wasser auf 130—160°, neben Brombenzoësäure (HÜBNER, *A.* 143, 255). Beim Erhitzen von Albuminaten mit Brom und Wasser auf 100° (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 159, 320). — *Darstellung.* Man bringt in einen Kolben 10 Thle. Brom, $3^1/_2$ Thle. Jod, 50 Thle. Wasser und fügt allmählich 1 Thl. Phenol hinzu. Hierauf wird 1—2 Stunden lang auf 100° erwärmt, das rohe Bromanil abfiltrirt, mit kaltem Schwefelkohlenstoff, dann mit Alkohol gewaschen und schliefslich aus Benzol umkrystallisirt (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 19). Man erwärmt s-Tribrombenzol mit koncentrirter Salpetersäure (LOSANITSCH, *B.* 15, 474). — Schwefelgelbe, goldglänzende, rhombische Blätter (aus Eisessig), dicke Tafeln (aus Benzol). Schmilzt beim Erhitzen und sublimirt in schwefelgelben Krystallen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether, beträchtlich in siedendem Alkohol. Wird von Jodwasserstoffsäure quantitativ in Tetrabromhydrochinon übergeführt; schweflige Säure bewirkt die gleiche Reaktion, erzeugt aber daneben etwas Tribromhydrochinon. Das Verhalten gegen Kali und Ammoniak ist wie beim Chloranil.

Chlorbromchinon $C_6H_2ClBrO_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Chlorbromhydrochinon mit verdünnter Salpetersäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 260). — Gelbe Spiefse. Monokline Krystalle (FOCK, *J.* 1882, 777). Schmelzp.: 172° (H. SCHULZ, *B.* 15, 656). Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Chlortribromchinon $C_6ClBr_3O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dichlor-o-Nitro-

phenol mit (8 Atomen) Brom und Wasser (LING, *Soc.* 51, 783). — Glänzende, gelbe Tafeln (aus Benzol). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Liefert mit KOH Chlorbromanilsäure.

Dichlordibromchinon $C_6Cl_2Br_2O_2$. a. m-Derivat $C_6(O.Cl.Br.O.Br.Cl)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von oo-Dichlor-p-Nitrophenol mit (4 Atomen) Brom und Wasser (LING, *Soc.* 51, 786). — Goldgelbe Tafeln (aus Eisessig). Liefert mit Kali Chlorbromanilsäure.

b. p-Derivat $C_6(O.Cl.Br.O.Cl.Br)$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von Chinondichlordiimid (s. S. 158) in Eisessig mit der theoretischen Menge Brom und Wasser (KRAUSE, *B.* 12, 53). $C_6H_4Cl_2N_2 + Br_4 + 2H_2O = C_6Cl_2Br_2O_2 + 2NH_4Br$. Beim Kochen einer Lösung von m-Dichlorchinon in Eisessig mit Brom (LEVY, *B.* 16, 1447; HANTZSCH, SCHNITER, *B.* 20, 2280). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 1 Thl. p-Dichlorchinon mit der Lösung von 2 Thln. Brom in Eisessig (LEVY, *B.* 18, 2367). Man kocht einig Zeit, kühlt dann ab, wäscht die abgeschiedenen Krystalle mit Eisessig und Alkohol und krystallisirt sie aus Benzol um. — Goldbraune, monokline Tafeln (aus Benzol). Schwer löslich in Aether und in siedendem Alkohol, leichter in kochendem Eisessig und besonders in Benzol. Wird von Zinnchlorür in Dichlordibromhydrochinon übergeführt. Mit Natronlauge entsteht Chlorbromanilsäure $C_6H_2ClBrO_4$.

Dasselbe(?) Dichlordibromchinon entsteht beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Hydrochinon in koncentrirter Salzsäure (BENEDIKT, *M.* 1, 347).

Trichlorbromchinon $C_6Cl_3BrO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trichlorchinon mit Brom auf 120—130° (STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 219). Bei der Oxydation von Trichlorbromhydrochinon mit koncentrirter Salpetersäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 162). — Gelbe, monokline Säulen (aus Benzol). Sublimirt bei etwa 160° und schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Liefert, mit verdünnter Kalilauge, Chlorbromanilsäure.

Dijodchinon $C_6H_2J_2O_2[O.H.J.O.J.H]$. *Bildung.* Beim Versetzen einer schwefelsauren Lösung von Dijod-p-Amidophenol mit $K_2Cr_2O_7$ (R. SEIFERT, *J. pr.* [2] 28, 438). Beim Behandeln von Dijod-p-Phenolsulfonsäure mit CrO_3 (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 37, 336). — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 177—179°.

Dijodchinonchlorimid $C_6H_2ClJ_2NO = C_6H_2J_2\left\langle\begin{matrix}O\\NCl\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Chlorkalklösung in eine verdünnte, salzsaure Lösung von Dijod-p-Amidophenol (R. SEIFERT). — Gelbrothe Flocken. Schmelzp.: 123°.

Nitrochinon $C_6H_3(NO_2)O_2$. *Bildung.* Beim Zerlegen der Nitrobenzolverbindung $C_6H_5(NO_2).2CrO_2Cl$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 273). Man fällt die wässerige Lösung durch ein Alkali und verdampft das mit HCl angesäuerte Filtrat. — Glänzende, braune Blättchen. Schmelzp.: 232°. Löslich in Alkohol und heifsem Wasser, schwerer in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2. Löst sich unzersetzt in kochender Kalilauge. Sublimirbar.

Dichlornitrochinon $C_6HCl_2NO_4 = C_6HCl_2(NO_2)O_2$ (O : Cl : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 3 : 6). *Bildung.* Beim Eintragen von 8 g Propionsäure-s-Trichlorphenylester in ein abgekühltes Gemisch aus 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 100 g Vitriolöl (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* 18, 1171). Man giefst die Lösung in 1½ l Wasser, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn aus $CHCl_3$ um. — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 219—220°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und CS_2, ziemlich leicht in $CHCl_3$. Giebt an kalte Natronlauge Chlor ab. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz von Anilin, blutroth und scheidet allmählich bronzeglänzende Flocken eines bei 206—208° schmelzenden Anilids ab.

Dibromnitrochinon $C_6HBr_2NO_4 = C_6HBr_2(NO_2)O_2$ (O : Br : NO_2 : Br = 1 : 2 : 3 : 6). *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 10 g Propionsäure-s-Tribromphenylester in ein abgekühltes Gemisch aus 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 100 g H_2SO_4 (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* 18, 1174). — Gelbe, rechtwinkelige Plättchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 244—246°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt an kalte Natronlauge Brom ab. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz von Anilin, blutroth.

Amidochinon $NH_2.C_6H_3O_2$. **Dichloranilidochinon** $C_{12}H_7Cl_2NO_2 = C_6HCl_2O_2.NH(C_6H_5)$. a. α-Verbindung (O : NH : Cl : O : Cl = 1 : 2 : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Man löst 1 Thl. α-Dichlorchinon in 40 Thln. heifser Essigsäure, lässt etwas erkalten und fügt 0,4—0,5 Thle. koncentrirter Salzsäure und ebenso viel Anilin hinzu. Beim Stehen scheidet sich etwas Dichlordianilidochinon ab, das man abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (NIEMEYER, *A.* 228, 332). $2C_6H_2Cl_2O_2 + C_6H_5.NH_2 = C_{12}H_7Cl_2NO_2 + C_6H_2Cl_2(OH)_2$. – Blaue, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Unzersetzt

löslich in Vitriolöl mit tief indigoblauer Farbe. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht leicht α-Dichlordianilidochinon.

b. β-Verbindung (O : NH : Cl : O : Cl = 1 : 2 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus m-Dichlorchinon und Anilin (NIEMEYER, *A.* 228, 335). — *Darstellung.* Wie bei der α-Verbindung. Man verwendet auf 1 Thl. Dichlorchinon 15—20 Thle. Alkohol, 0,25 Thle. Anilin und 0,3—0,4 Thle. Salzsäure. — Kleine, blauviolette, metallglänzende Nadeln oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; fast unlöslich in Wasser und Ligroïn. Löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge mit tiefblauer Farbe. Liefert mit Anilin Chlordianilidochinon.

Trichloranilidochinon $C_{12}H_6Cl_3NO_2 = C_6Cl_3O_2.NH(C_6H_5)$ (O.NH.Cl.O.Cl_2.Cl). *Bildung.* Aus Trichlorchinon und wenig Anilin in essigsaurer Lösung, in Gegenwart von wenig HCl (NIEMEYER, *A.* 228, 337). — Blaue, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, beim Erwärmen mit Anilin, Dichlordianilidochinon.

Diamidochinon $(NH_2)_2.C_6H_2O_2$. **Tetramethyldiamidochinon** $C_{10}H_{14}N_2O_2$ = $[N(CH_3)_2]_2.C_6H_2O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chinon mit 10procentiger Dimethylaminlösung (MYLIUS, *B.* 18, 467). $C_6H_4O_2 + 2NH(CH_3)_2 + O_2 = C_{10}H_{14}N_2O_2 + 2H_2O$. — Rothe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174°.

Dianilidochinon (Chinonanilid) $C_{18}H_{14}N_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2.C_6H_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrochinon und einem braunrothen, in Alkohol löslichen Körper (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 178), beim Kochen von Chinon mit Anilin und Alkohol (HOFMANN, *J.* 1863, 415; WICHELHAUS, *B.* 5, 851). $3C_6H_4O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{14}N_2O_2 + 2C_6H_6O_2$ (Hydrochinon). Beim Erwärmen von Chlorchinon mit einer alkoholischen Anilinlösung (NIEMEYER, *A.* 228, 331). — Rothbraune, fast metallglänzende Schuppen. Fast unlöslich in heifsem Alkohol. Löst sich in sehr viel heifsem Eisessig oder Anilin und krystallisirt daraus in kleinen, bläulichvioletten Blättchen. Nicht schmelzbar; sublimirt unzersetzt (HEBEBRAND, ZINCKE, *B.* 16, 1556). Löslich in Vitriolöl mit fuchsinrother Farbe. Wird beim Kochen mit Zinnchlorür reducirt. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure, in essigsaurer Lösung, und bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht ein in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirender Körper $C_6H(NO)O_2[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$, aus welchem Alkalien o- und p-Nitranilin abspalten (HEBEBRAND, ZINCKE).

Diacetyldiamidochinon $C_{10}H_{10}N_2O_4 = (NH.C_2H_3O)_2.C_6H_2O_2$ (O:NH:NH = 1 : 2 : 6). *Bildung.* Bei der Oxydation von Triacettriamidophenol $OH.C_6H_2(NH.C_2H_3O)_3$ durch Eisenchlorid, Salpetersäure oder Chromsäuregemisch (BAMBERGER, *B.* 16, 2402). Beim Einleiten von Luft in eine alkalische Lösung von Tetracetyldiamidohydrochinon (NIETZKI, PREUSSER, *B.* 19, 2247; 20, 797). — Goldglänzende, dem Jodblei ähnliche Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 205—207°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wenig löslich in heifsem Eisessig. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Löslich in Alkalien. Wird von $SnCl_2$ zu Diacetyldiamidohydrochinon reducirt; erwärmt man längere Zeit mit $SnCl_2$ und konc. HCl, so wird Diamidohydrochinon gebildet.

Diphtalyldiamidochinon $C_{22}H_{10}N_2O_6 = C_6H_2O_2(N.C_8H_4O_2)_2$ (O : N : O : N = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Auflösen von Pikramintriphtalylsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (PIUTTI, *G.* 16, 254). $OH.C_6H_2(N.C_8H_4O_2)_3 + O = C_{22}H_{10}N_2O_6 + C_6H_4(CO)_2.NH$. — Feine, gelbe Nadeln (aus Salpetersäure). Schmelzp.: 277°. Wenig löslich in Alkohol und Essigäther, etwas leichter in Eisessig und Salpetersäure. Wird von H_2S in Diphtalyldiamidohydrochinon umgewandelt. Liefert mit Phenylhydrazin ein bei 173—174° schmelzendes Derivat.

Chlordianilidochinone $C_{18}H_{13}ClN_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2.C_6HClO_2$. a. α-Verbindung (oder β-Verbindung?). *Bildung.* Entsteht, neben Trichlorhydrochinon, beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Trichlorchinon mit Anilin (NEUHÖFFER, SCHULTZ, *B.* 10, 1793; KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 181). — Braune, metallglänzende Blättchen. Löslich mit blauer Farbe in Vitriolöl. Liefert bei der Sublimation einen rothen, in Alkohol löslichen Körper. Wird, beim Kochen mit Zinnchlorürlösung, zu Chlordianilidohydrochinon reducirt.

b. β-Verbindung (O : NH : Cl : O : NH = 1 : 2 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Anilin auf eine Lösung von β-Dichlorchinon in Alkohol oder Essigsäure (NIEMEYER, *A.* 228, 336). — Braune, glänzende Schuppen. Schmelzp.: 262°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas leichter in heifser Essigsäure. Löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe.

c. β-Verbindung (?). *Bildung.* Beim Aufkochen einer Lösung von 1 Thl. Chlordianilidochinonphenylimid in 10 Thln. rauchender Salzsäure und dem gleichen Volumen

Alkohol (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 431). — Kleine Blättchen. Löst sich in Vitriolöl mit grasgrüner Farbe.

Dianilidochinonanilid $C_{24}H_{19}N_3O = (NH.C_6H_5)_2.C_6H_2\langle{}^{O}_{N.C_6H_5}$. *Bildung.* Bei kurzem Erwärmen von 1 Thl. Chinon mit 20 Thln. Eisessig und 2 Thln. Anilin (ZINCKE, HAGEN, *B.* 18, 787). Man filtrirt das ausgeschiedene Dianilidochinon rasch ab und lässt das Filtrat stehen. Beim Erwärmen von 1 Thl. Chinonphenylimid mit 15—20 Thln. Anilin auf 100° (BANDROWSKI, *M.* 9, 415). $3C_6H_4\langle{}^{N.C_6H_5}_{O} + 2C_6H_5.NH_2 = C_{24}H_{19}N_3O + 2NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$. Braunrothe Nadeln. Schmelzp.: 202—203° (Z., H.); 196 bis 197° (B.). Schwer löslich in Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Beim Behandeln mit Alkoholen und Schwefelsäure entstehen Aether des Anilidooxychinonanilids. Liefert, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, eine in glänzenden rothen Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_3$, die bei 191—192° schmilzt, sich in Alkohol und Benzol leicht löst und sich mit Basen verbindet. Dianilidochinonanilid ist eine schwache Base.

Chlordianilidochinonphenylimid $C_{24}H_{18}ClN_3O = (NH.C_6H_5)_2.C_6HCl\langle{}^{N.C_6H_5}_{O}$. *Bildung.* Beim Eingiefsen von (5 Mol.) Anilin in eine bei 60° gesättigte, alkoholische Lösung von Trichlorchinonchlorimid (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 428). Man behandelt den erhaltenen Niederschlag mit heifsem Alkohol, welcher das mit gebildete Dichlordianilidochinon ungelöst lässt. — Lange, braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol; löslich in Aether, Benzol, Eisessig und besonders in CS_2. Löslich in Vitriolöl mit rothbrauner Farbe. Wird von alkoholischer Salzsäure in Anilin und β-Chlordianilidochinon zerlegt. Leitet man salpetrige Säure in ein Gemenge des Phenylimids und Alkohol, so fallen metallgrüne Blättchen einer äufserst unbeständigen Nitrosoverbindung aus, welche mit kaltem Alkohol das ursprüngliche Phenylimid regeneriren. Kochende, wässerige Natronlauge wirkt auf das Phenylimid nicht ein; mit alkoholischem Natron werden aber rothe, glänzende Nadeln eines Natriumsalzes erhalten, aus welchem Alkohol sofort das Phenylimid wieder ausscheidet.

Dichlordiamidochinon (Chloranilamid) $C_6H_4Cl_2N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6Cl_2O_2$. *Bildung.* Aus Chloranil und alkoholischem Ammoniak (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 25, 850). — *Darstellung.* Man trägt allmählich, mit wenig Alkohol angeriebenes, Chloranil in kochendes, alkoholisches Ammoniak ein. Das gefällte Chloranilamid wäscht man mit Alkohol und NH_3, löst es in kochendem Alkohol, unter Zusatz von etwas Kalilauge, und fällt die Lösung mit verdünnter Salzsäure (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 184). — Feine, rothbraune Krystalle mit metallischem Reflex. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Ammoniak. Löslich in alkoholischem Kali mit violettrother Farbe; zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Chloranilsäure. Wird von Salzsäure nicht verändert. Löslich in Vitriolöl mit violettrother Farbe. Die Lösung wird auf Zusatz von wenig Wasser blau und durch mehr Wasser weinroth, indem zugleich Chloranilamid ausfällt. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Zinnchlorürlösung, Dichlordiamidohydrochinon. Salpetrige Säure, in eine Lösung von Chloranilamid in Vitriolöl geleitet, bewirkt totale Zersetzung. Mit rauchender Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Chlorpikrin.

Dichlordianilidochinon (Chloranilanilid) $C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2.C_6Cl_2O_2$ (O.Cl.NH.O.Cl.NH). *Bildung.* Beim Kochen von Chloranil mit Anilin und Alkohol (HESSE, *A.* 114, 306; HOFMANN, *J.* 1863, 415; KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 187). Beim Eintragen von Anilin in eine alkoholische Lösung von Trichlorchinonchlorimid (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 431; ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 427). $C_6HCl_3(NCl)O + 3C_6H_5.NH_2 + H_2O = C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2 + NH_4Cl + C_6H_5.NH_2.HCl$. Beim Eingiefsen von Anilin in eine alkoholische Lösung von Trichlorchinon (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 423). $2C_6HCl_3O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2 + C_6HCl_3(OH)_2 + HCl$. Aus α-Dichlorchinon und Anilin (NIEMEYER, *A.* 228, 333). $3C_6H_2Cl_2O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2 + 2C_6H_2Cl_2(OH)_2$. — Gelbbraune, metallglänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 285—290°. Sublimirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol, etwas leichter löslich in siedendem Benzol und in siedendem Eisessig. Löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe; beim Erwärmen der Lösung auf 100° entsteht eine in Wasser unlösliche Sulfonsäure. Leicht löslich in alkoholischer Kalilösung; beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge entweicht Anilin, und es entsteht das Kaliumsalz einer in Wasser unlöslichen Säure. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Zinnchlorürlösung, Dichlordianilidohydrochinon.

Dichlordiäthoxylanilidochinon $C_{22}H_{20}Cl_2N_2O_4 = C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Trichlorchinonchlorimid und

o-Amidophenetol (SCHMITT, ANDRESEN). $C_6HCl_3(NCl)O + 3NH_2.C_6H_4.OC_2H_5 + H_2O = C_{22}H_{20}Cl_2N_2O_4 + NH_4Cl + C_2H_5O.C_6H_4.NH_2.HCl$. — Tiefbraune, glänzende Prismen. Schmilzt gegen 200° zum braunen Oel. Löst sich in denselben Lösungsmitteln wie das Dichlorchinondianilid, nur etwas leichter als dieses. Bleibt beim Kochen mit Salzsäure unverändert.

Dinitrodiamidochinon $C_6H_4N_4O_6 = C_6[O.NH_2.NO_2.O.NH_2.NO_2]$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. salpetersaurem Diimidodiamidobenzol in 15—20 Thle. Vitriolöl bei höchstens +10° (NIETZKI, *B.* 20, 2115). $(NH)_2.C_6H_2(NH_2)_2.2HNO_3 = C_6H_4N_4O_6 + 2NH_3$. Man fällt die Lösung durch Eis. — Dunkelgelbe Nadeln. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln. Löslich in Vitriolöl, sehr leicht in verdünnter Kalilauge; beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht Nitranilsäure. Wird von $SnCl_2$ zu Tetramidohydrochinon reducirt. — Verbindet sich mit starken Säuren; die Salze werden aber durch Wasser sofort zerlegt.

Chinon und Phenole. **Phenochinon** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4O_2.2C_6H_6O$. *Bildung.* Durch direkte Vereinigung von Phenol mit Chinon; beim Kochen von Phenol mit einer Lösung von CrO_3 (WICHELHAUS, *B.* 5, 248, 846). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Chinon und 2 Thle. Phenol in kochendem Ligroïn (NIETZKI, *A.* 215, 134; HESSE, *A.* 200, 251). Prächtige, rothe Nadeln mit grünem Reflex. Schmelzp.: 71°. Sehr flüchtig. Löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Ligroïn (Unterschied von Chinon und Chinhydron). Wird von kalter Chromsäurelösung nicht verändert. Mit Brom entsteht Dibromphenol, mit schwefliger Säure: Hydrochinon. Die rothen Krystalle färben sich, auf Zusatz von Kali, blau.

Hexabromphenochinon $C_{12}H_4Br_6O_2$ s. Bd. II, S. 436.

Resorcinchinon $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen (gleicher Moleküle) Chinon und Resorcin in heißer Benzollösung (NIETZKI, *A.* 215, 136). — Fast schwarze, im durchfallenden Lichte granatrothe Nadeln mit grünem Flächenschimmer. Schmilzt gegen 90°, nicht ohne Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol, weniger leicht in kaltem Benzol und noch weniger in Ligroïn.

Chinhydron (grünes Hydrochinon) $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Chinon und Hydrochinon; durch partielle Reduktion von Chinon oder vorsichtige Oxydation (am besten mit Eisenchloridlösung) von Hydrochinon (WÖHLER, *A.* 51, 153; LIEBERMANN, *B.* 10, 1615; NIETZKI, *A.* 215, 130; HESSE, *A.* 200, 248; WICHELHAUS, *B.* 12, 1500). Grüne, metallglänzende, lange Prismen. Im durchfallenden Lichte rothbraun gefärbt. Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 204. Schmilzt leicht zu einer braunen Flüssigkeit. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in sich verflüchtigendes Chinon und Hydrochinon. Leicht löslich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe. Unlöslich in Ligroïn; äußerst schwer löslich in kochendem Chloroform (HESSE). Erhitzt man Chinhydron mit Benzol im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so entsteht eine gelbe Lösung, die beim Erkalten zunächst farbloses Hydrochinon ausscheidet. Erst beim Erkalten wandelt sich alles Hydrochinon in Chinhydron um (LIEBERMANN). Löst sich in NH_3 mit grüner Farbe. Wird von Reduktionsmitteln in Hydrochinon übergeführt. Scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung sofort Silber aus. 1 Mol. Chinhydron $C_{12}H_{10}O_4$ liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, 1 Mol. Hydrochinondiacetat $C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$ (HESSE).

Chinhydrondimethyläther $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_4O_2(OH.C_6H_4.OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen von Hydrochinonmethyläther $OH.C_6H_4.OCH_3$ und Chinon, gelöst in Ligroïn (WICHELHAUS, *B.* 12, 1501; HESSE, *A.* 200, 254). — Grünlichschwarze Primen, metallglänzend, im durchfallenden Lichte braunroth. Löst sich in warmem Wasser unter Zersetzung. Giebt, bei der Reduktion mit schwefliger Säure, auf 1 Mol. Hydrochinon 2 Mol. Hydrochinonmethyläther.

Hydrochinondimethyl- und -diäthyläther sind ohne Wirkung auf Chinon (W.).

Chlorderivate des Chinhydrons. Dieselben können nicht durch Vereinigung von Chinon mit gechlortem Hydrochinon oder von Hydrochinon mit gechlortem Chinon ($C_6HCl_3O_2$, $C_6Cl_4O_2$) dargestellt werden. In allen diesen Fällen entsteht Chinhydron (WICHELHAUS, *B.* 12, 1503).

Dichlorchinhydron $C_{12}H_8Cl_2O_4$. *Bildung.* Durch Oxydation von Chlorhydrochinon mit Eisenchlorid (WÖHLER, *A.* 51, 156). Durch Vereinigung von Chlorchinon mit Chlorhydrochinon; bildet sich auch als erstes Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Chinon (STAEDELER, *A.* 69, 308). — Scheidet sich zuerst ölförmig aus und erstarrt dann zu einer grünlichbraunen, krystallinischen Masse. Sublimirt in braunen Nadeln. Besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, die Haut purpurroth zu färben.

Tetrachlorchinhydron $C_{12}H_6Cl_4O_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Durch Digestion von Dichlorchinon mit einer Lösung von Dichlorhydrochinon; aus Dichlorhydrochinon und Eisenchlorid (STAEDELER, *A.* 69, 314). — Kleine dunkelviolette Prismen oder lange,

platte, schwarzgrüne Nadeln. Verliert über Schwefelsäure das Wasser und wird gelb. Fast unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in Alkohol oder Aether mit gelber Farbe. Bei 70° entweicht das Krystallwasser; die entwässerte Verbindung schmilzt bei 120° zur rothen Flüssigkeit und zerfällt dabei in Dichlorchinon und Dichlorhydrochinon. Löst sich in Ammoniak mit chromgrüner Farbe.

Hexachlorchinhydron $C_{12}H_4Cl_6O_4$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Chlor über Chinon (Woskresensky, *J. pr.* 18, 419). Beim Behandeln von Trichlorhydrochinon mit Silberlösung oder mit Eisenchlorid (Staedeler, *A.* 69, 321). — Gelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und in kochendem Weingeist.

Bei der Einwirkung einer ungenügenden Menge kalter Salpetersäure auf Trichlorhydrochinon erhielt Graebe (*A.* 146, 27) lange, schwarze Nadeln, die er für Hexachlorchinhydron ansah.

Oktochlorchinhydron $C_{12}H_2Cl_8O_4$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Tetrachlorhydrochinon mit Eisenchlorid, verdünnter Salpetersäure oder Silberlösung erhielt Staedeler (*A.* 69, 329) gelbe, rhombische Tafeln, vielleicht $C_{12}H_2Cl_8O_4$.

Dioxychinhydron $C_{12}H_{10}O_6$ s. Bd. II, S. 648.

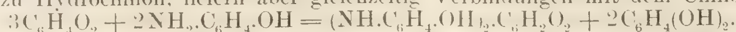
Purpurogallin (Pyrogallochinon) $C_{18}H_{14}O_9 = OH.C_6H_3\langle{}^{O.O.C_6H_3(OH)_2}_{O.O.C_6H_3(OH)_2}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Pyrogallol mit Silberlösung oder mit angesäuerter Chamäleonlösung (Girard, *Z.* 1870, 86), mit Chromsäurelösung (Wichelhaus, *B.* 5, 848), mit Platinschwarz (Clermont, Chautard, *J.* 1882, 683); beim Stehen einer mit Gummi arabicum (oder Speichel, Malzauszug ...) versetzten, wässerigen Pyrogallollösung an der Luft (Struve, *A.* 163, 162; Clermont, Chautard, *J.* 1882, 684) und ebenso bei Gegenwart von Natriumphosphat (Loew, *J. pr.* [2] 15, 322). Beim Vermischen der koncentrirten, wässerigen Lösungen von Pyrogallol und Chinon (Wichelhaus, *B.* 5, 847; Nietzki, Steinmann, *B.* 20, 1278). Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Gallussäure mit KNO_2 (?) (Hooker, *B.* 20, 3260). — *Darstellung.* Man trägt in eine, mit Essigsäure, angesäuerte Pyrogallollösung, unter Abkühlen, $NaNO_2$ ein, solange noch NO entweicht und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (N., St.). Man vermischt die Lösung von 20 g Pyrogallol in 330 ccm Wasser mit der Lösung von 87 g rothem Blutlaugensalz in 330 ccm Wasser (Hooker). — Rothe Nadeln. Schmilzt über 220°. Sehr schwer löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol und noch mehr in Aether oder Chloroform. Sublimirt nicht unzersetzt in granatrothen Nadeln. Reducirt Silberlösung und Fehling'sche Lösung. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe, in ätzenden und kohlensauren Alkalien (besonders in NH_3) mit intensiv blauer Farbe. Die ammoniakalische Lösung wird bald grünlich und dann dunkelgelb (charakteristische Reaktion). Bei Gegenwart von Spuren Pyrogallol löst sich Pyrogallochinon in Ammoniak mit bräunlicher Farbe (Struve). Kalk- oder Barytwasser färben eine Pyrogallochinonlösung vorübergehend violettblau. Die Lösung des Purpurogallins in Vitriolöl färbt sich, auf Zusatz einer Spur salpetriger Säure, intensiv violett (H.). Diese charakteristische Färbung verschwindet bald. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Naphtalin.

Nach Clermont und Chautard (*J.* 1882, 682) kommt dem Purpurogallin die Formel $C_{20}H_{16}O_9$ zu. Durch Erhitzen mit Vitriolöl erhält man daraus die Verbindung $C_{20}H_{12}O_{10}$, welche in langen, braunen Nadeln krystallisirt und sich mit NH_3 violett, mit Kali blau färbt. Von HJ wird Purpurogallin in Kohlenwasserstoffe $(C_{10}H_{14})_x$ umgewandelt, von denen einer bei 195°, der andere oberhalb 360° siedet. — $Na_4.C_{20}H_{12}O_9$. Prismatische, zerfließliche Nadeln. Unlöslich in Lösungsmitteln, außer in Wasser. — $Ba_2.C_{20}H_{12}O_9$. Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Tetraacetylderivat $C_{28}H_{24}O_{13} = C_{20}H_{12}O_9(C_2H_3O)_4$. *Darstellung.* Aus Purpurogallin und Essigsäureanhydrid (Clermont, Chautard, *J.* 1882, 683; Nietzki, Steinmann, *B.* 20, 1279). — Goldglänzende Nadeln. Schmelzp.: 186°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w.

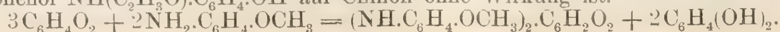
Tetrabrompurpurogallin $C_{20}H_{12}Br_4O_9$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Purpurogallinlösung mit Brom (Clermont, Chautard, *J.* 1882, 683). — Hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 202—204°. Leicht löslich in Lösungsmitteln, außer in Wasser.

Chinon und Amidophenole (Zincke, Hebebrand, *A.* 226, 60). o-Amidophenole reduciren das Chinon zu Hydrochinon und werden dabei zugleich selbst oxydirt und in Basen verwandelt. Auch m- und p-Amidophenole bewirken Reduktion des Chinons zu Hydrochinon, liefern aber gleichzeitig Verbindungen mit dem Chinon.



$$3C_6H_4O_2 + 2NH_2.C_6H_4.OH = (NH.C_6H_4.OH)_2.C_6H_2O_2 + 2C_6H_4(OH)_2.$$

Die Reaktion verläuft also ganz wie bei der Einwirkung von primären Basen (Anilin) auf Chinon. Ebenso verhält sich der Methyläther des o-Amidophenols, während Acetamidophenol $NH(C_2H_3O).C_6H_4.OH$ auf Chinon ohne Wirkung ist.



$$3C_6H_4O_2 + 2NH_2.C_6H_4.OCH_3 = (NH.C_6H_4.OCH_3)_2.C_6H_2O_2 + 2C_6H_4(OH)_2.$$

Bei der Oxydation des o-Amidophenols durch Chinond sind demnach sowohl das Amid als das Hydroyl des Amidophenols betheiligt. Amidothymol wird von Chinon glatt zu Thymochinon oxydirt.

a. **Base** $C_{24}H_{18}N_4O_4$ (?). *Bildung.* Beim Vermischen der heifsen, alkoholischen Lösungen von 30 Thln. o-Amidophenol und 40—45 Thln. Chinon (ZINCKE, HEBEBRAND, *A.* 226, 61). Der erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen. — Kleine, violette Nadeln. Schmelzp.: 250°. Sehr schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, viel leichter in Anilin. Löst sich mit tiefrother Farbe in verdünnten Säuren. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien, unter Bildung von NH_3 und o-Amidophenol. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat. Beim Versetzen einer Lösung der Base in verdünnter HCl mit $NaNO_2$ entsteht ein bei 290° noch nicht schmelzendes Nitrosoderivat $C_{24}H_{16}N_4O_4(NO)_2$, das aus Eisessig in kleinen Nadeln krystallisirt. — Zweisäurige Base; die Salze haben einen grünlichen Metallglanz; sie lösen sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und werden durch viel Wasser zerlegt. — $C_{24}H_{18}N_4O_4.2HCl$. Kantharidengrüne Nadeln. — $C_{24}H_{18}N_4O_4.2HCl.PtCl_4$. Braunrothe, breite Nadeln. Löslich in heifsem Wasser. — $C_{24}H_{18}N_4O_4.H_2SO_4$. Grünes Krystallpulver. — Das Pikrat bildet stahlblaue Nadeln, die bei 235—236° unter Zersetzung schmelzen.

Diacetylderivat $C_{28}H_{22}N_4O_6 = C_{24}H_{16}N_4O_4(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid (Z., H., *A.* 226, 64). — Gelbe oder bräunliche Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 285°. Wenig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt unter Abspaltung von NH_3. Wird von CrO_3 + Eisessig heftig oxydirt:

Versetzt man das, mit wenig Eisessig angerührte, Diacetylderivat mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), so entstehen Oxalsäure und ein Oxydationsprodukt $C_{24}H_{15}N_5O_8 = C_{24}H_{15}(NO_2)N_4O_6$ (?), das aus Eisessig in goldglänzenden Blättchen krystallisirt, bei 275 bis 280° schmilzt und sich in Alkohol und Eisessig löst. Mit Anilin liefert das Oxydationsprodukt dunkelblaue Nadeln $C_{24}H_{14}N_5O_8.NH(C_6H_5)$ (?), die bei 229° schmelzen.

Dibenzoylderivat $C_{38}H_{26}N_4O_6 = C_{24}H_{16}N_4O_4(C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus der Base $C_{24}H_{18}N_4O_4$ und Benzoësäureanhydrid bei 150° (Z., H., *A.* 226, 65). — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 264,5°. Löslich in heifser Essigsäure und Benzol. Wird, in Gegenwart von Eisessig, von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) nicht oxydirt.

b. **Verbindung** $C_{20}H_{18}N_2O_4 = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.C_6H_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrochinon, beim Behandeln von Chinon mit o-Amidophenolmethyläther (Z., H., *A.* 226, 69). — Rothviolette Nadeln. Schmelzp.: 230°. Löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Indifferent.

c. **Verbindung** $C_{18}H_{14}N_2O_4 = (OH.C_6H_4.NH)_2.C_6H_2O_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der heifsen, wässerigen Lösungen von Chinon und salzsaurem p-Amidophenol (Z., H., *A.* 226, 70). Der erhaltene Niederschlag wird mit heifsem Alkohol gewaschen, in heifsem Alkohol und etwas Natronlauge gelöst und durch Essigsäure gefällt. — Violettbraune, glänzende Blättchen. Schmilzt nicht bei 290°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht in verdünnten Alkalien.

Chinon und Amidokresole. a. **Verbindung** $C_{28}H_{26}N_4O_4$ (?). *Bildung.* Aus (v-)m-Amido-o-Kresol und Chinon (Z., H., *A.* 226, 73). — Rother, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 283—285°. Fast unlöslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{32}H_{30}N_4O_6 = C_{28}H_{24}N_4O_4(C_2H_3O)_2$. Rothgelbe Nädelchen (aus Eisessig) (Z., H., *A.* 226, 73).

b. **Verbindung** $C_{13}H_{11}NO_3 = CH_3.C_6H_3(OH).NH.C_6H_3O_2$. *Bildung.* Aus m-Nitro-p-Kresol und Chinon (Z., H., *A.* 226, 72). — Schwarz. Löslich in Alkohol und in Alkalien.

Oxychinon $C_6H_4O_3 = OH.C_6H_3O_2$. **Methyläther** $C_7H_6O_3 = CH_3O.C_6H_3O_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln der Lösung von 1 Thl. schwefelsaurem o-Anisidin in ein Gemisch aus 7 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 15 Thln. H_2SO_4 und 50 Thln. Wasser (MÜHLHÄUSER, *A.* 27, 251; WILL, *B.* 21, 605). Man lässt 24 Stunden stehen und schüttelt dann mit Aether aus. — Feine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 140°. Riecht nach Chinon. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser, sehr leicht in Alkalien.

Aethyläther $C_8H_8O_3 = C_2H_5O.C_6H_3.O_2$ ($O : OC_2H_5 : O = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von je 1 g salzsaurem Amidoresorcindiäthyläther in 100 ccm Wasser in, auf 10—20° gehaltenes, Chromsäuregemisch (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1132). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Sublimirt in langen, gelben, glänzenden Nadeln. Schmelzp.: 117°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Mäfsig löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von SO_2 zu Oxyhydrochinonäthyläther reducirt.

Tribromoxychinon $C_6HBr_3O_3$ s. Bd. II, S. 648.

Anilidooxychinon $C_{12}H_9NO_3 = OH.C_6H_2(NH.C_6H_5).O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Anilidooxychinonanilid mit sehr verdünnter Kalilauge, bis die anfangs dunkelrothe Lösung heller geworden ist (ZINCKE, HAGEN, *B.* 18, 788). $OH.C_6H_2(NH.C_6H_5)\left\langle{O \atop N.C_6H_5}\right. + H_2O = NH_2.C_6H_5 + C_{12}H_9NO_3$. Man fällt die Lösung durch HCl. — Blauer, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit braunrother Farbe.

Anilidooxychinonanilid $C_{18}H_{14}N_2O_2 = OH.C_6H_2(NH.C_6H_5)\left\langle{O \atop N.C_6H_5}\right.$. *Bildung.* Durch Behandeln der Aether dieses Körpers (s. u.) mit ganz verdünntem, alkoholischem Kali (ZINCKE, HAGEN, *B.* 18, 788). Kleine, metallglänzende Schuppen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure. Wird von wässeriger Kalilauge in Anilin und Anilidooxychinon zerlegt.

Methyläther $C_{19}H_{16}N_2O_2 = C_{18}H_{13}N_2O_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dianilidochinonanilid mit 3 Thln. Holzgeist und 1 Thl. Vitriolöl (ZINCKE, HAGEN, *B.* 18, 788). Man verdünnt mit Wasser und fällt mit NH_3 aus. Bei kurzem Erwärmen von 1 Thl. Azophenin mit 50 Thln. Holzgeist und 5 Thln. Schwefelsäure (von 60° B.) (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 677). — Große, braunrothe Blätter. Schmelzp.: 188—189° (Z., H.); 194° (F., H.). Wird durch Erwärmen mit verdünntem, alkoholischem Kali in Holzgeist und Anilidooxychinonanilid gespalten. Die Salze sind meist blau und sehr löslich.

Aethyläther $C_{20}H_{18}N_2O_2 = C_{18}H_{13}N_2O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Wie der Methyläther (ZINCKE, HAGEN; FISCHER, HEPP). — Rothe Blätter oder Prismen. Schmelzp.: 134° (Z., H.); 137° (F., H.).

Isobutyläther $C_{22}H_{22}N_2O_2 = C_{18}H_{13}N_2O_2.C_4H_9$. Feine, rothe Nädelchen. Schmelzp.: 138° (ZINCKE, HAGEN).

Tannomelansäure $C_6H_4O_3$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Tannin mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,25), bis die Lösung, beim Uebersättigen mit Essigsäure, keine Gallussäure mehr abscheidet. Man übersättigt die Lösung mit Essigsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Das in Alkohol Unlösliche wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure versetzt und mit Bleizucker gefällt. Es entsteht ein schwarzer Niederschlag $3Pb(C_6H_3O_3)_2 + 2Pb(OH)_2$ (BÜCHNER, *A.* 53, 373).

Auch bei der Oxydation der alkoholischen Lösungen von Salicylaldehyd (PIRIA, *A.* 39, 167) oder Chinon (WOSKRESENSKY, *J. pr.* 34, 251), an der Luft, entstehen schwarze Säuren von der Formel $C_6H_4O_3$ („Melansäure").

p-Dioxychinon $C_6H_4O_4 = (OH)_2.C_6H_2O_2$ (O : OH : O : OH = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Kochen des Natriumsalzes der Dioxychinonterephtalsäure mit HCl (LÖWY, *B.* 19, 2387). $C_8H_4O_8 = C_6H_4O_4 + 2CO_2$. Bei der Oxydation von s-Tetraoxybenzol durch Eisenchlorid (LÖWY). — Sehr kleine, schwarzbraune Krystalle. Schmilzt nicht bei 180°; sublimirt, bei höherer Temperatur, unter theilweiser Zersetzung, in sehr kleinen, gelben Blättchen. Aeufserst schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol mit tiefrother und in Alkalien mit hellgelber Farbe.

Dimethyläther $C_8H_8O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Propylpyrogalloldimethyläther $C_6H_2(C_3H_7)(OH)(OCH_3)_2$ oder von Pyrogalloldimethylätheracetat $C_6H_3(OCH_3)_2(C_2H_3O_2)$ (HOFMANN, *B.* 11, 332). — Gelbe Nadeln. Giebt bei der Reduktion den bei 160° schmelzenden farblosen Dimethyläther $C_8H_{10}O_4$ (s. Bd. II, S. 654). Dieser Dimethyläther verbindet sich mit dem Dimethyläther $C_8H_8O_4$ zu einer, in rothen Nadeln krystallisirenden, Verbindung.

Dibromdimethyläther $C_8H_6Br_2O_4 = (CH_3O)_2.C_6Br_2O_2$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 175° (HOFMANN).

Derselbe (?) **Dimethyläther** $(CH_3O)_2.C_6H_2O_2$ entsteht beim Uebergiefsen von Pyrogalloltrimethyläther mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,205) (WILL, *B.* 21, 608). Man kocht die ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol aus. — Dicke, goldglänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 249°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. Geht durch Reduktion in den Aether $(OH)_2.C_6H_2(OCH_3)_2$ (Schmelzp.: 158°) über.

Liefert mit Brom ein **Dibromderivat** $(CH_3O)_2.C_6Br_2O_2$, das aus Eisessig in gelbrothen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 175° schmilzt (WILL).

Dichlordioxychinon (Chloranilsäure) $C_6H_2Cl_2O_4 + H_2O = (OH)_2.C_6Cl_2O_2 + H_2O$ (O.Cl.OH.O.Cl.OH). *Bildung.* Beim Auflösen von Chloranil in verdünnter Kalilauge (ERDMANN, *A.* 48, 315). $C_6Cl_4O_2 + 4KOH = C_6Cl_2O_4.K_2 + 2KCl + 2H_2O$. Bei der Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorchinon (GRAEBE, *A.* 146, 24). $2C_6HCl_3O_2 + 3KOH = C_6Cl_2O_4.K_2 + KCl + C_6H_3Cl_3O_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man befeuchtet 5 Thle.

Chloranil mit Alkohol, giebt eine kalte Lösung von 6 Thln. KOH in 150 Thln. Wasser hinzu und setzt, sobald alles Chloranil verschwunden ist, 10—15 Thle. Kochsalz hinzu. Das gefällte Kaliumsalz wird durch Auflösen in kochendem Wasser und Fällen mit NaCl gereinigt. Man löst es schliefslich in 100 Thln. siedendem Wasser und giefst 10 Thle. Salzsäure hinzu (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 14). Die Konstitution der Chloranilsäure ergiebt sich daraus, dass aus m-Dichlor-m-Dibromchinon $C_6Cl_2Br_2O_2$ (und Kali) dieselbe Chlorbromanilsäure entsteht wie aus p-Dichlor-p-Dibromchinon (und Kali). Damit ist die Konstitution dieser Chlorbromanilsäure festgestellt und die analoge Lagerung der Hydroxyle in der Chloranilsäure nachgewiesen. — Hellrothe, glänzende Blättchen. Verliert bei 115° das Krystallwasser. In höherer Temperatur sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt. Löst sich in Wasser mit violettrother Farbe; auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure wird die Lösung entfärbt, weil die Chloranilsäure ausfällt. Beim Erwärmen von Chloranilsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) entstehen Chlorpikrin und Oxalsäure; mit wässerigem Brom: Oxalsäure und Dichlortetrabromaceton. Chlorgas durch, in Wasser suspendirte und mit Jod versetzte, Chloranilsäure geleitet, erzeugt Pentachloraceton (LEVY, JEDLICKA, *B.* 21, 318). Mit $KClO_3 + HCl$ entstehen Oxalsäure, s-Tetrachloraceton $(CHCl_2)_2CO$ und s-Tetrachlordiacetyl $[CHCl_2.CO-]_2$. Wird von Zinn und Salzsäure zu Hydrochloranilsäure $C_6H_4Cl_2O_4$ reducirt; ebenso wirkt schweflige Säure, im zugeschmolzenen Rohre, bei 100° (KOCH, *Z.* 1868, 203). PCl_5 verwandelt das Kaliumsalz in Chloranil. — Zweibasische Säure. Die Alkalisalze lösen sich mit intensiv violetter Farbe in Wasser; die übrigen Salze sind meist braun, in Wasser unlöslich. $Na_2.C_6Cl_2O_4 + 4H_2O$. Dunkelcarmoisinrothe Nadeln (HESSE, *A.* 114, 301). Ueber Schwefelsäure entweichen $2H_2O$ (STENHOUSE). — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Purpurfarbene Säulen oder Prismen. Leicht löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem und noch weniger in kalihaltigem oder mit Kochsalz gesättigtem Wasser (ERDMANN). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Krystallinischer, rehfarbener Niederschlag (HESSE). — $Ag_2.\bar{A}$. Rother Niederschlag (E.).

Diäthyläther $C_{10}H_{10}Cl_2O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6Cl_2O_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (STENHOUSE). — Hellrothe, abgeplattete Prismen (aus Alkohol).

Chloranilaminsäure $C_6H_3Cl_2NO_3 + 3H_2O = C_6Cl_2O_2(NH_2).OH + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Chloranil in wässerigem Ammoniak entsteht chloranilaminsaures Ammoniak (ERDMANN, *A.* 48, 321). — Die freie Säure wird aus dem Ammoniaksalz, durch Salzsäure, abgeschieden. Sie krystallisirt in schwarzen Nadeln, die zerrieben ein dunkelviolettes Pulver geben. Löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, in NH_3 und Chloranilsäure. — $NH_4.C_6H_2Cl_2NO_3 + 4H_2O$. Kleine, flache, kastanienbraune Nadeln. Löslich in Wasser mit Purpurfarbe. — $Ag.C_6H_2Cl_2NO_3$ (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 25, 849).

Tetrachlortetraoxychinhydron $C_{12}H_6Cl_4O_8 = (OH)_2.C_6Cl_2.O.O.C_6Cl_2(OH)_2$ (?). *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung von wenig schwefliger Säure auf Chloranil (GRAEBE, *A.* 146, 36). $2C_6Cl_4O_2 + 6H_2O + SO_2 = C_{12}H_6Cl_4O_8 + 4HCl + H_2SO_4$. — Schwarze, feine Nadeln. Wird durch Oxydationsmittel in Chloranilsäure und durch schweflige Säure in Hydrochloranilsäure umgewandelt.

Bromanilsäure $C_6H_2Br_2O_4 = (OH)_2.C_6Br_2O_2 = C_6(O.Br.OH.O.Br.OH)$. *Bildung.* Beim Auflösen von Bromanil $C_6Br_4O_2$ in Kalilauge (STENHOUSE, *A.* 91, 311). Beim Kochen von Dibromchinon oder Tribromchinon mit koncentrirter Natronlauge (SARAUW, *A.* 209, 115). I. $3C_6H_2Br_2O_2 + 2NaOH = Na_2.C_6Br_2O_4 + 2C_6H_4Br_2O_2$ (Dibromhydrochinon). II. $2C_6HBr_3O_2 + 2H_2O = C_6H_2Br_2O_4 + C_6HBr_3(OH)_2 + HBr$. Beim Eintragen von Bromwasser in eine erwärmte Lösung von dioxychinondicarbonsaurem Natrium in erwärmter, koncentrirter Bromwasserstoffsäure (HANTZSCH, *B.* 20, 1303). Entsteht, neben Bromanil, beim Erhitzen von 1 Thl. s-Tribromphenol mit 6 Thln. Pyroschwefelsäure auf 110—115° (SALZMANN, *B.* 20, 1997). — Röthliche, metallglänzende, monokline Schuppen. Krystallisirt aus Eisessig mit 2 Mol. $C_2H_4O_2$ in gelblichen Nadeln, die an der Luft rasch die Essigsäure verlieren (SALZMANN). Löslich in Wasser und Alkohol mit Purpurfarbe, in Aether mit gelber Farbe. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, in sehr feinen, rothgelben Schuppen. Liefert mit Bromwasser Perbromaceton C_3Br_6O (HANTZSCH, SCHNITER, *B.* 20, 2040; vgl. STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 21). — $Na_2.C_6Br_2O_4 + 4H_2O$. Glänzende, schwarze Prismen (aus Wasser) (SARAUW). — $K_2.C_6Br_2O_4 + 2H_2O$. Tief braunrothe Nadeln; leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (ST.).

Amid $C_6H_4Br_2N_2O_2 = C_6Br_2O_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Bromanil und alkoholischem Ammoniak (STENHOUSE). — Braunrothes Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Anilid $C_{18}H_{12}Br_2N_2O_2 = C_6Br_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Eingiefsen von Anilin in eine heifse Benzollösung von Bromanil (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 22). — Schwarze Krystalltafeln. Fast unlöslich in siedendem Alkohol.

Bromanilaminsäure $C_6Br_2O_2(NH_2).OH$. *Bildung.* Aus Bromanil und wässerigem

Ammoniak (STENHOUSE, *A.* 91, 313). — Fast schware Nadeln. — Das Ammoniaksalz bildet tief braunrothe Nadeln.

Chlorbromanilsäure $C_6H_2ClBrO_4 + H_2O = (OH)_2.C_6ClBrO_2 + H_2O[C_6(O.OH.OH.O.Cl.Br)]$. *Bildung.* Bei Behandeln von p-Dichlor-p-Dibromchinon $C_6Cl_2Br_2O_2$ (KRAUSE, *B.* 12, 54), von m-Dichlor-m-Dibromchinon (LEVY, *B.* 18, 2370), von Trichlorbromchinon (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 163) oder von Chlortribromchinon (LING, *Soc.* 51, 785) mit verdünnter Kalilauge. — Hellrothe, glimmerartige Blättchen (aus verdünnteren, wässerigen Lösungen), dunkelrothe Schüppchen (aus koncentrirteren). Die wasserfreie Säure sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Löst sich in Wasser mit dunkelrother Farbe; die Lösung wird durch Säuren gefällt. — $Na_2.C_6ClBrO_4 + 4H_2O$. $K_2.C_6ClBrO_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_6ClBrO_4$. Hellbrauner Niederschlag.

Dinitrodioxychinone $C_6H_2N_2O_8 = (OH)_2.C_6(NO_2)_2O_2$. a. Nitranilsäure $C_6(O.NO_2.OH.O.NO_2.OH)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Eis abgekühlte, ätherische Lösung von Hydrochinon, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Wasser (NIETZKI, *A.* 215, 138). Beim Behandeln von Hydrochinondicarbonsäure mit rauchender Salpetersäure (HERRMANN, *A.* 211, 342). Beim Eintragen von 1 Thl. Dinitrohydrochinon in ein, durch Eis gekühltes, Gemisch aus 3 Thln. stärkster Salpetersäure und 6 Thln. Eisessig (NIETZKI). [Man löst bei etwa 10° 1 Thl. Hydrochinondiacetat in 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48—1,50), kühlt auf —8° ab und giefst 6 Thle. vorher auf —8° abgekühltes Vitriolöl hinzu. Man läfst einige Stunden bei —3 bis 0° stehen und giefst dann das Gemisch auf 12—15 Thle. zerstofsenes Eis. Man filtrirt den Niederschlag rasch auf einem Faltenfilter ab und löst ihn in Kalilauge (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 499).] Nach 12 Stunden filtrirt man das nitranilsaure Kalium ab und krystallisirt es aus kalihaltigem, heifsem Wasser um (NIETZKI, *B.* 16, 2093). Beim Erwärmen von Dinitrodiamidochinon mit verdünnter Kalilauge (N., *B.* 20, 2116). $C_6[O.NH_2.NO_2.O.NH_2.NO_2] + 2H_2O = C_6H_2N_2O_8 + 2NH_3$. Beim Eintragen des sauren Natriumsalzes der Dioxychinonterephtalsäure $C_6(O.CO_2H.OH.O.CO_2H.OH)$ in rauchende Salpetersäure (HANTZSCH, *B.* 19, 2399). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Dioxychinonterephtalsäure (LEVY, *B.* 19, 2385). Beim Erwärmen von Chloranil mit einer Lösung von $NaNO_2$ (NEF, *B.* 20, 2028). — Krystallisirt in centimeterlangen, goldgelben Tafeln (im Vakuum). Schmilzt im Krystallwasser, etwas über 100°; die wasserfreie Säure verpufft bei 170°, ohne vorher zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei längerem Stehen unter Bildung von HCN und Oxalsäure. Wird von salzsaurer Zinnchlorürlösung erst in Nitroamidotetraoxybenzol und dann in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das mit Eisenchlorid Diimidodioxychinon liefert. Starke Säure; die Salze sind meist sehr schwer löslich. Die freie Säure bewirkt in Chlorbaryum-, Chlorcalciumlösung u. s. w. sofort krystallinische Niederschläge.

$(NH_4)_2.C_6N_2O_8$. Ziemlich schwer lösliche Blättchen (N.). — $Na_2.\bar{A}$ (140°). Dunkelrothe, monokline (MUTHMANN, *B.* 20, 2029) Krystalle (NEF). — $K_2.\bar{A}$. Hellgelbe Nadeln mit blauem Flächenschimmer. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem (N.). — Das Baryumsalz bildet kleine, goldgelbe Blättchen. Unlöslich in Wasser (N.).

b. Dinitrodioxychinon. *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Carboxytartronsäure und anderen Körpern, beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Protokatechusäure (GRUBER, *B.* 12, 519). — *Darstellung.* Man leitet in die eiskalte Lösung von 20—30 g Protokatechusäure in 200 ccm Aether 2 Stunden lang salpetrige Säure ein, schüttelt den Aether mit Eiswasser und neutralisirt die wässerige Schicht nicht ganz mit Soda. Es fällt dann farbloses carboxytartronsaures Natrium aus, und das Filtrat davon giebt, beim völligen Neutralisiren mit Soda, goldglänzende Flitterchen von Dinitrodioxychinonnatrium. — Grünlichgelbe, lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Ungemein zersetzlich. — $Na_2.C_6N_2O_8 + 2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem mit grünlichbrauner Farbe. Verpufft heftig beim Erhitzen.

Nitroamidotetraoxybenzol $C_6H_6N_2O_6 = (OH)_4.C_6(NH_2)(NO_2)$. *Bildung.* Aus nitranilsaurem Kalium und salzsaurem Zinnchlorür (NIETZKI, *B.* 16, 2094). — *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. nitranilsaures Kalium mit der Lösung von 3 Thln. $SnCl_2$ in 10 Thln. koncentrirter Salzsäure und der gleichen Menge Wasser (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 500). — Violettschimmernde Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Wird durch Alkalien oder Kochen mit Wasser, unter Zersetzung, gelöst. Aus der Lösung in K_2CO_3 scheidet sich, an der Luft, das Kaliumsalz des Nitroamidodioxychinons ab. Durch salpetrige Säure oder kalte, mäfsig verdünnte Salpetersäure entsteht Diazonitrodioxychinon. Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu Diamidotetraoxybenzol reducirt.

Nitroamidodioxychinon $C_6H_4N_2O_6 = (OH)_2.C_6(NO_2)(NH_2).O_2$. *Bildung.* Das Kaliumsalz $K_2.C_6H_2N_2O_6$ scheidet sich aus beim Stehen einer Lösung von Nitroamidotetraoxybenzol in K_2CO_3, an der Luft (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 500). — Das Salz $K_2.C_6H_2N_2O_6$ bildet lange, schwarze, kupferglänzende Nadeln. Wird aus der Lösung in Wasser durch Alkohol, KHO oder K_2CO_3 gefällt. Wird durch $SnCl_2$ in Nitroamidotetraoxybenzol zurück verwandelt.

Diazonitrodioxychinon $C_6H_3N_3O_7 = (OH)_2.C_6(NO_2).(N_2.OH).O_2$ (?). *Bildung.* Das Natriumsalz scheidet sich aus, wenn man Nitroamidotetraoxybenzol mit wenig verdünnter Salzsäure anrührt und in das, durch Eis gekühlte, Gemisch eine möglichst koncentrirte Natriumnitritlösung eintröpfelt (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 501). Entsteht auch beim Eintragen von Nitroamidotetraoxybenzol in kalte, mäfsig verdünnte Salpetersäure und Zusatz von Soda (N., B.). — Das Salz $Na.C_6H_2N_3O_7 + H_2O$ oder $Na.C_6N_3O_6 + 2H_2O$ bildet lange, goldgelbe Nadeln. Explodirt heftig beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diamidotetraoxybenzol $C_6H_8N_2O_4 = (OH)_4.C_6(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von nitranilsaurem Kali mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, unter Zusatz von Zinn (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 503). Man fällt das gelöste Zinn durch Zn und sättigt die filtrirte Lösung mit Chlorwasserstoffgas. — Das freie Diamidotetraoxybenzol ist äufserst unbeständig und bräunt sich sofort an der Luft. Oxydirt sich leicht zu Diamidodioxychinon. Oxydationsmittel (Eisenchlorid, salpetrige Säure, Phenanthrenchinon) scheiden aus dem salzsauren Salze Diimidodioxychinon aus. Beim Erwärmen mit mäfsig konzentrirter Salpetersäure entsteht auch zunächst Diimidodioxychinon, dann aber Trichinoyl $C_6H_{16}O_{14}$ und Dichinoylimid $C_6H_2N_2O_4$. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen NH_3 und Krokonsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht eine kleine Menge p-Phenylendiamin (NIETZKI, (*B.* 19, 2727). — $C_6H_8N_2O_4.2HCl$. Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und daraus durch HCl fällbar.

Diacetdiamidotetraoxybenzol $C_{10}H_{12}N_2O_6 = (NH.C_2H_3O)_2.C_6(OH)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diacetdiamidodioxychinon mit $SnCl_2$ und HCl (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1852). — Nadeln. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, an der Luft rasch zu Diacetdiamidodioxychinon.

Hexacetylderivat $C_{18}H_{20}N_2O_{10} = (C_2H_3O_2)_4.C_6(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem Diamidotetraoxybenzol mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 503). — Kleine Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 240°. Schwer löslich in heifsem Eisessig.

Diamidodioxychinon $C_6H_6N_2O_4 = C_6[O.OH.NH_2.O.OH.NH_2]$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Diamidotetraoxybenzol an der Luft oder durch salpetrige Säure (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1850). Das Diacetylderivat entsteht beim Stehen von Hexaacetyldiamidotetraoxybenzol mit Natronlauge (NIETZKI, SCHMIDT). — Rothbraune Nadeln. Enthält Krystallwasser, das erst bei 150° entweicht. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in NH_3 und Tetraoxychinon.

Diacetylderivat $C_{10}H_{10}N_2O_6 = (OH)_2.C_6(NH.C_2H_3O)_2.O_2$. *Bildung.* Aus Diamidodioxychinon, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; beim Stehen einer Lösung von Hexaacetyldiamidotetraoxybenzol in verdünnter Natronlauge an der Luft (NIETZKI, SCHMIDT). — Bräunlichrothe, feine Nadeln. Wird von salssaurem Zinnchlorür zu Diacetamidotetraoxybenzol reducirt. Löst sich in Natronlauge. Verbindet sich mit Basen.

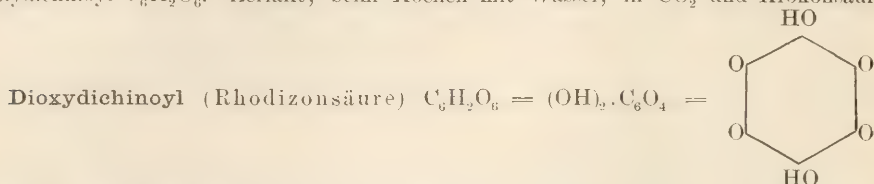
Diimidodioxychinon $C_6H_4N_2O_4 = (OH)_2.C_6O_2\langle{NH \atop NH}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Diamidotetraoxybenzol durch Eisenchlorid (NIETZKI, *B.* 16, 2094), $PtCl_4$, salpetrige Säure (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 503). Man erwärmt Nitroamidotetraoxybenzol mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, unter Zusatz von etwas Zinn, versetzt die saure Lösung mit überschüssigem Zink und fällt die durch Zink möglichst neutralisirte Lösung mit Eisenchlorid (NIETZKI, *B.* 16, 2094). — Grauschillernde, feine Blättchen. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Kalilauge und Vitriolöl unter Zersetzung. Wird von mäfsig koncentrirter Salpetersäure in Trichinoyl $C_6H_{16}O_{14}$ umgewandelt.

Dichinoylimid $C_6H_2N_2O_4 + 5H_2O = C_6[O.NH.O.O.NH.O] + 5H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Trichinoyl, beim Eintragen von salzsaurem Diamidotetraoxybenzol in konc. HNO_3 (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1854). — Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in Diamidotetraoxybenzol zurück verwandelt.

Trichinoyl $C_6H_{16}O_{14} = C_6O_6 + 8H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hexaoxybenzol, Tetraoxychinon oder Rhodizonsäure mit Chlor oder mit Salpetersäure (LERCH, *A.* 124, 34). Beim Behandeln von Diamidotetraoxybenzol, Diimidodioxychinon oder Hexaoxybenzol mit mäfsig koncentrirter Salpetersäure (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 504, 1842).

— *Darstellung.* Man trägt allmählich 1 Thl. salzsaures Diamidotetraoxybenzol in 3 Thle. eiskalte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) ein, giebt dann ein gleiches Volumen Wasser und nach einiger Zeit Aetheralkohol hinzu. Der erhaltene Niederschlag wird mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und aus verdünnter Salpetersäure bei 50° umkrystallisirt. - Mikroskopische Nadeln. Schmilzt unter Abgabe von CO_2 gegen 95°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Scheidet aus HJ Jod ab. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in Hexaoxybenzol umgewandelt. Mit SO_2 entsteht Dioxydichinoyl $C_6H_2O_6$. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Krokonsäure.

Dioxydichinoyl (Rhodizonsäure) $C_6H_2O_6 = (OH)_2.C_6O_4$ =



Bildung. Beim Behandeln von Kohlenoxydkalium $C_6O_6.K_6$ (daher auch der schwarzen Masse, welche bei der Kaliumbereitung gewonnen wird) mit verdünntem Weingeist (HELLER, *A.* 24, 1; 34, 232; 124, 32; WILL, *A.* 118, 189). Beim Erwärmen von Trichinoyl mit wässeriger, schwefliger Säure auf 40—50° (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 513; vgl. LERCH, *A.* 124, 31). Beim Sättigen der Lösung mit Soda scheidet sich das Salz $Na_2.C_6O_6$ ab. Dasselbe entsteht auch, in kleiner Menge, beim Auflösen des Trichinoyls in verdünnter Sodalösung. — Das freie Dioxydichinoyl bildet farblose Krystalle, ist aber äufserst leicht zersetzlich (NIETZKI, BENCKISER). Wird von Chlor oder verdünnter Salpetersäure zu Leukonsäure $C_5H_8O_9$ oxydirt. Beim Abdampfen mit Soda, an der Luft, entsteht Krokonsäure. Verbindet sich mit o-Toluylendiamin zu $C_7H_6N_2.C_6O_2(OH)_2$. Die intensiv rothgelb gefärbte wässerige Lösung eines rhodizonsauren Alkalis wird durch überschüssige Kali- oder Natronlauge gelb gefärbt, durch Bildung von Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5$. — $Na_2.C_6O_6$. Ziemlich lange, violette Nadeln (aus koncentrirten, wässerigen Lösungen). Wandelt sich beim längeren Stehen in der Mutterlauge in kleine, kantharidenglänzende Oktaëder um (N., B., *B.* 18, 1840). Löst sich ziemlich reichlich in Wasser mit orangegelber Farbe, wenig in Sodalösung, gar nicht in Alkohol. Wird durch Salpetersäure zu Trichinoyl oxydirt. Giebt mit $BaCl_2$ einen zinnoberrothen, in verdünnter HCl unlöslichen Niederschlag. — $K_2.C_6O_6$. Kleine, graphitglänzende Nadeln (N., B.).

Rhodizonsaures Anilin $C_6H_2O_6.2C_6H_7N$. Niederschlag, aus feinen rothen Nadeln bestehend (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1855).

Chlordioxychinonsulfonsäure $C_6Cl(OH)_2(SO_3H)O_2$ s. Bd. II, S. 612.

Dioxychinondisulfonsäure $C_6(OH)_2(SO_3H)_2O_2$ s. Bd. II, S. 613.

Trioxychinon $C_6H_4O_5 = (OH)_3.C_6HO_2$. *Bildung.* Bei 2—3 stündigem Erhitzen von salzsaurem Amidodiimidoresorcin $(OH)_2.C_6H(NH_2)(NH)_2$ mit Salzsäure (von 8—10%) auf 140—150° (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2040). $C_6H_7N_3O_2 + 3H_2O = C_6H_4O_5 + 3NH_3$. — Dunkle, messingglänzende Schuppen oder amorphes, fast schwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, Benzol, Ligroïn; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit brauner Farbe. Verkohlt beim Erhitzen und beim Behandeln mit PCl_5. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metallsalzen dunkle Fällungen. — $Ba_3(C_6HO_5)_2$ (bei 120°). Dunkelblauschwarzer, flockiger Niederschlag, etwas löslich in siedendem Wasser. — $Pb_3(C_6HO_5)_2$. Unlöslich in kochendem Wasser. — $Ag_3.C_6HO_5$. Schwarzbrauner, flockiger Niederschlag. Nimmt nach dem Trocknen einen Stich ins Grüne und messinggelben Reflex an.

Triacetat $C_{12}H_{10}O_8 = C_6HO_2(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Aus Trioxychinon und Acetylchlorid (MERZ, ZETTER). — Kleine Schüppchen (aus heifsem Eisessig). Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol.

Tribenzoat $C_{27}H_{16}O_8 = C_6HO_2(C_7H_5O_2)_3$. Braune Flocken, unlöslich in Alkohol (M., Z.).

Bromtrioxychinon $C_6H_3BrO_5 = (OH)_3.C_6BrO_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine Lösung von Trioxychinon in Eisessig (MERZ, ZETTER). — Braune, körnige oder pulverige Massen. Schwer löslich in Alkohol; löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. — $Pb_3(C_6BrO_5)_2$ (bei 120°). Schwarzbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $Ag_3.C_6BrO_5$. Brauner Niederschlag.

Tetraoxychinon $C_6H_4O_6 = (OH)_4.C_6.O_2$. *Bildung.* Das Natriumsalz scheidet sich ab beim (nicht zu langen) Einleiten von Luft durch eine Lösung von Hexaoxybenzol in Soda (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 507, 1837). Entsteht auch beim Stehen einer wässerigen Lösung von Hexaoxybenzol an der Luft (LERCH, *A.* 124, 28). Beim Kochen von 1 Thl. Inosit mit 4—5 Thln. koncentrirter Salpetersäure (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 12

112). — Blauschwarze Krystalle. Unschmelzbar. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol und in heifsem Wasser. Oxydirt sich, in Gegenwart von 4 Mol. Kali (aber nicht bei blos 2 Mol.), zu Dioxydichinoyl. — Starke zweibasische Säure. — Das Salz $Na_2.C_6H_2O_6$ bildet fast schwarze, metallgrün glänzende Nadeln. Löst sich schwer in Wasser mit dunkelgelber Farbe, kann aber aus Wasser nicht umkrystallisirt werden. Wird durch Erhitzen mit Acetylchlorid und Zink in das Hexacetat $C_6(C_2H_3O_2)_6$ umgewandelt. Geht beim Behandeln mit Salpetersäure in Trichinoyl $C_6H_{10}O_{14}$ (s. S. 173) über. Liefert mit $BaCl_2$ einen dunkelrothen Niederschlag $Ba.C_6H_2O_6$ (bei 100°), der sich weder in Essigsäure, noch in verdünnter Salzsäure löst. Geht durch Abdampfen, an der Luft, mit Kalilauge in Krokonsäure und Oxalsäure über. Liefert mit Anilin das Rhodizonanilid $(OH)_2.C_6O_3.N(C_6H_5) + C_6H_5.NH_2$.

Diacetylderivat $C_{10}H_8O_8 = (C_2H_3O_2)_2C_6O_2(OH)_2$. *Bildung.* Aus Tetraoxychinon und Acetylchlorid bei 100° (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 3152). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 205°. Wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit rothvioletter Farbe. Verbindet sich mit mp-Toluylendiamin.

Tetrabenzoat $C_{34}H_{20}O_{10} = C_6O_2(C_7H_5O_2)_4$. *Bildung.* Aus Tetraoxychinon und Benzoylchlorid (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 12, 115; NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 3152). — Hellgelbe Tafeln (aus Benzoylchlorid). Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch Alkalien verseift. Verbindet sich nicht mit o-Diaminen.

Tetraoxychinonanilid $C_{12}H_9NO_5 = (OH)_4.C_6O.N.C_6H_5$ (O : N = 1 : 4). *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von Hexaoxybenzol in verdünntem Alkohol mit Anilin und lässt an der Luft stehen (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1854). — Kleine, karminrothe, goldglänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in neutralen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalien unter Zersetzung.

Rhodizonanilid $C_{18}H_{14}N_2O_5 = (OH)_2.C_6O_3.N(C_6H_5) + C_6H_5.NH_2$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Anilin auf Tetraoxychinon (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1855). — Rothe Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer.

2. Toluchinon $C_7H_6O_2 = CH_3.C_6H_3.O_2(CH_3 : O : O = 1 : 2 : 5)$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Toluylendiamin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (NIETZKI, *B.* 10, 833) oder von salzsaurem o-Toluidin mit Eisenchloridlösung (LADENBURG, *B.* 10, 1128). Beim Kochen von rohem Kresol mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 23, 425). Bei der Oxydation von (a-)m-Xylidin $(CH_{3[1]}CH_{3[3]}NH_{2[4]})$ mit CrO_3 (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1151). — *Darstellung.* Man trägt während einer Stunde 20 g $K_2Cr_2O_7$ (in Portionen von je 1 g) in eine auf 10—15° gehaltene Lösung von 20 g o-Toluidin in 600 ccm Wasser und 160 g H_2SO_4 ein, lässt über Nacht stehen und trägt dann weitere 33 g $K_2Cr_2O_7$ ein (SCHNITER, *B.* 20, 2283). Man verfährt weiter wie bei der Darstellung von Chinon $C_6H_4O_2$ (NIETZKI, *A.* 215, 158). — Goldgelbe, sehr flüchtige Blättchen. Riecht chlorartig. Schmelzp.: 67° (N.); 69° (C.). Sublimirt in kurzen, rhombischen Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem; äufserst leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien braunroth gefärbt. Wird durch schweflige Säure zu Hydrotoluchinon reducirt. Wird von Schwefelsäure (von 50%) in Isotoluchinon umgewandelt.

Toluchinhydron. *Bildung.* Durch Vermischen der wässerigen Lösungen von Toluchinon und Hydrotoluchinon (NIETZKI). — Stahlblaue Nadeln. Schmelzp.: 52°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Toluchinonchlorimid $C_7H_7ClNO = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}NCl\\ \vert\\ O\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Versetzen von salzsaurem (a-)m-Amido-o-Kresol mit Chlorkalklösung (HIRSCH, *B.* 18, 1514). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 87—88°. Verflüchtigt sich (nicht ganz unzersetzt) mit Wasserdämpfen.

Chlortoluchinon $C_7H_5ClO_2 = CH_3.C_6H_2ClO_2$. a. α-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlor-o-Kresol (erhalten durch Einleiten von Chlor in o-Kresol) mit wässerigem, verdünntem Chromsäuregemisch (CLAUS, SCHWEITZER, *B.* 19, 928). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 90°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

b. β-Derivat. *Bildung.* Durch Oxydation von β-Chlorhydrotoluchinon (Schmelzp.: 175°) (SCHNITER, *B.* 20, 2286). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dichlortoluchinon $C_7H_4Cl_2O_2 = CH_3.C_6HCl_2O_2$. a. o-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat (SOUTHWARTH, *A.* 168, 274). — Wurde nur mit Trichlortoluchinon gemengt erhalten. Von schwefliger Säure wird es in Dichlorhydrotoluchinon (Schmelzp.: 119—121°) übergeführt.

b. m-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Kresol mit Salzsäure und Kalium-

chlorat. (Aus p-Kresol kann, auf diese Weise, kein gechlortes Toluchinon erhalten werden) (SOUTHWARTH). — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$ und reinigt das Dichlortoluchinon durch Destillation mit Wasserdämpfen. — Gelbe, durchsichtige Tafeln (aus Alkohol). Sublimirt, beim Erhitzen, unter theilweiser Zersetzung. Wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem und in Aether. Löst sich in Natron unter Zersetzung. Wird von schwefliger Säure leicht in Dichlorhydrotoluchinon übergeführt.

Trichlortoluchinon $C_7H_3Cl_3O_2 = CH_3.C_6Cl_3O_2(CH_3.Cl.O.Cl_2.O)$. *Bildung.* Beim Behandeln von [im rohen Steinkohlentheerkresol (BORGMANN, *A.* 152, 248) enthaltenen] o-Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat (SOUTHWARTH, *A.* 168, 273). Bei der Oxydation von Dichlor-o-Kresol mit CrO_3 und Eisessig (CLAUS, RIEMANN, *B.* 16, 1602). Beim Kochen von Trichlor-p-Toluylendiamin mit verdünntem Chromsäuregemisch (SEELIG, *A.* 237, 145). Beim Erwärmen von o-Toluidin-p-Sulfonsäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (HAYDUCK, *A.* 172, 209). — *Darstellung.* Man löst (1 Thl.) Steinkohlentheerkresol (Siedep.: 200—205°) in (1 Thl.) Vitriolöl und verfährt ganz wie bei der Darstellung von Trichlorchinon (S. 160) (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 176). Das Rohprodukt erhitzt man mit wässeriger, schwefliger Säure, im Rohre, auf 100° und destillirt dann die gechlorten Hydrotoluchinone mit Wasser. Dichlorhydrotoluchinon geht allein über. Das zurückbleibende Trichlorhydrotoluchinon oxydirt man durch Versetzen seiner wässerigen Lösung mit rauchender Salpetersäure (BORGMANN). — Gelbe Blätter. Schmilzt unter Bräunung bei 232° (HAYDUCK). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, leicht in Aether und Chloroform. Kochendes Wasser löst nur spurenweise. Liefert mit Kali Methylchlorchinonsäure $CH_3.C_6Cl(OH)_2O_2$. Löst sich in koncentrirter Kaliumdisulfitlösung unter Bildung von Chlorhydrotoluchinon-Disulfonsäuresalz $C_7H_3Cl(OH)_2(SO_3K)_2$.

Tetrachlortoluchinon $C_7H_2Cl_4O_2 = CH_2Cl.C_6Cl_3O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Buchenholzkreosot (Siedep.: 199—203°) mit Salzsäure und Kaliumchlorat (GORUP, *A.* 143, 159; BRAEUNINGER, *A.* 185, 352). — Goldglänzende Schuppen. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser und kaltem Chloroform, wenig löslich in kaltem Alkohol. Wird von schwefliger Säure zu Tetrachlorhydrotoluchinon reducirt. Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge wird Dichlordioxytoluchinonsalz $C_7H_2Cl_2O_4.K_2$ gebildet.

Bromtoluchinon $C_7H_5BrO_2 = CH_3.C_6H_2Br.O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von β-Bromhydrotoluchinon (Schmelzp.: 160°) (SCHNITER, *B.* 20, 2286). — Gelbe, breite Spieſse (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°.

Dibromtoluchinon $C_7H_4Br_2O_2 = CH_3.C_6HBr_2O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Toluchinon mit Brom (CANZONERI, SPICA, *G.* 12, 473). — Gelbe Nadeln (aus wässeriger Essigsäure). Schmelzp.: 85°. Mäſsig löslich in kaltem Alkohol.

Tribromtoluchinon $C_7H_3Br_3O_2 = CH_3.C_6Br_3O_2$. *Bildung.* Durch Versetzen von Toluchinon mit Bromwasser (CANZONERI, SPICA, *G.* 12, 470). Beim Behandeln von käuflichem Kresol mit einem Gemenge aus MnO_2, H_2SO_4 und KBr (C., SP.). — Goldgelbe, kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235—236°. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Aether und Benzol, sehr wenig in kaltem Alkohol. Wird von SO_2 zu Tribromhydrotoluchinon reducirt. Liefert mit verdünnter Kalilauge Dibromoxytoluchinon.

Chlorbromtoluchinon $C_7H_4ClBrO = CH_3.C_6HClBr.O_2$. a. α-Derivat. *Bildung.* Beim Oxydiren von α-Chlorbromhydrotoluchinon (Schmelzp.: 123°) (SCHNITER, *B.* 20, 2287). — Derbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—111°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

b. β-Derivat. *Bildung.* Bei der Oxydation von β-Chlorbromhydrotoluchinon (Schmelzp.: 120—121°) (SCHNITER, *B.* 20, 2287). — Glänzende, gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°.

Jodtoluchinon $C_7H_5JO_2 = CH_3.C_6H_2JO_2$ ($CH_3 : O_2 : J = 1:2:5:3$). *Bildung.* Beim Versetzen einer schwefelsauren Lösung von Jod-o-Kresolsulfonsäure ($CH_3 : OH : J : SO_3H = 1:2:3:5$) mit CrO_3 (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 37, 340). — Sublimirt in langen, glänzenden, goldrothen Nadeln. Schmelzp.: 115°. Ziemlich löslich in Aether.

Nitrotoluchinon $C_7H_5NO_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln der o-Nitrotoluol-(?)Verbindung $C_7H_5(NO_2).2CrO_2Cl$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 275). Hellbraune, glänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 237°. Sublimirbar.
Ist p-Nitrobenzoësäure (?).

Anilidotoluchinon $C_{13}H_{11}NO_2 = CH_3.C_6H_2O_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben dem Di- und Trianilid, bei der Einwirkung von Anilin auf eine alkoholische Lösung von Toluchinon (HAGEN, ZINCKE, *B.* 16, 1559). — Rothe, glänzende Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Indifferent. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Dianilidotoluchinon $C_{19}H_{16}N_2O_2 = CH_3.C_6HO_2(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Siehe Anilidotoluchinon (HAGEN, ZINCKE). — Bräunlichgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 232—233°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in heifsem Eisessig. Löst sich unzersetzt und mit blutrother Farbe in Vitriolöl. Indifferent. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und verdünnter H_2SO_4, in Anilin und Anilidooxytoluchinon.

Dianilidotoluchinonanilid $C_{25}H_{21}N_3O = CH_3.C_6HO(N.C_6H_5)(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Anilin auf Toluchinon in alkoholisch-essigsaurer Lösung (HAGEN, ZINCKE). Wird von dem gleichzeitig in geringer Menge entstehenden Dianilidochinon durch Lösen in möglichst wenig alkoholischer Salzsäure und Fällen mit NH_3 getrennt. Entsteht auch beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Nitroso-o-Kresol in ein auf 90° erwärmtes Gemisch aus 4 Thln. Anilin und 2 Thln. salzsaurem Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 678). — Breite, dunkelbraune Blätter mit bläulichem Schimmer. Schmelzp.: 167° (Z., H.); 172—173° (F., H.). Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol und in heifser Essigsäure. Liefert, beim Behandeln imit alkoholischer Schwefelsäure, Anilidooxytoluchinonanilid und Anilidoäthoxytoluchinonanilid. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind meist schwer löslich in Wasser, lassen sich aber aus Alkohol umkrystallisiren. — $(C_{25}H_{21}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, dunkle, stark metallglänzende Prismen.

Di-p-Toluidotoluchinon-p-Toluid $C_{28}H_{27}N_3O = CH_3.C_6HO_2(N.C_7H_7).(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Nitroso-o-Kresol in ein auf 90° erwärmtes Gemisch aus p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 679). — Bordeauxrothe Blättchen. Schmelzp.: 191°.

Toluchinondioxim $C_7H_8N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(N.OH)_2$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erwärmen auf 60—70° von 1 Thl. Nitroso-o-Kresol oder Nitroso-m-Kresol mit 50—60 Thln. Wasser, 2 Mol. $NH_3O.HCl$ und 2 Mol. HCl (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* 21, 431). Beim Kochen von p-Dinitrosotoluol mit salzsaurem Hydroxylamin (MEHNE, *B.* 21, 733). Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Ammoniumcarbonat und krystallisirt ihn aus Aether um. — Gelbe (wasserhaltige?) Nadeln, die beim Trocknen farblos werden. Verpufft bei 220° (N., G.), 234° (M.), ohne zu schmelzen. Unlöslich in Ligroïn, sehr wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch $SnCl_2$ zu p-Toluylendiamin reducirt. Liefert ein Diacetylderivat. Wird von rothem Blutlaugensalz und Kali zu Dinitrotoluol oxydirt. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu p-Dinitrotoluol.

Diacetylderivat $C_{11}H_{12}N_2O_4 = C_7H_6(N.OC_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Toluchinondioxim und Essigsäureanhydrid (NIETZKI, GUITERMAN). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120°.

Dichloroxytoluchinon $C_7H_4Cl_2O_3$ s. Bd. II, S. 619.

Dibromoxytoluchinon $C_7H_4Br_2O_3 = OH.C_6Br_2(CH_3)O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tribromtoluchinon mit Kalilauge (von 5%) in der Kälte (SPICA, MAGNANINI, *G.* 13, 312). — Kleine, glänzende Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 196—197°. Wird von Natriumamalgam zu Kresol reducirt.

Anilidooxytoluchinon $C_{13}H_{11}NO_3 = CH_3.C_6HO_2(OH).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Kochen von Dianilidotoluchinon mit alkoholischer Schwefelsäure (20procentige) (HAGEN, ZINCKE, *B.* 16, 1560). — Tiefblaue, glänzende Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 250°. Verbindet sich mit Basen; die Salze der schweren Metalle sind meist unlöslich in Wasser. Die Darstellung eines Alkyl- oder Acetylderivates gelang nicht.

Anilidooxytoluchinonanilid $C_{19}H_{16}N_2O_2 = CH_3.C_6HO(OH).(NC_6H_5).(NH.C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Behandeln der unten beschriebenen Aether mit Säuren oder Alkalien, in alkoholischer Lösung (HAGEN, ZINCKE). — Bräunliche Nadeln (aus heifser Essigsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in reinem Alkohol, reichlicher in säurehaltigem und daraus, durch Wasser, als ein grüner Niederschlag ausfallend. Löslich in Vitriolöl mit tiefgrüner Farbe, in koncentrirter HCl mit blaugrüner Farbe. Liefert mit Basen schwerlösliche Salze. Zerfällt, bei längerem Stehen mit verdünnter Kalilauge, in Anilin und Dioxytoluchinon.

Methyläther $C_{20}H_{18}N_2O_2 = CH_3.C_6HO(OCH_3)(N.C_6H_5)(NH.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Dianilidotoluchinonanilid, Holzgeist und Schwefelsäure, wie beim Aethyläther (HAGEN, ZINCKE). — Lange, feine, braunrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°.

Aethyläther $C_{21}H_{20}N_2O_2 = C_{19}H_{15}N_2O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dianilidotoluchinonanilid mit alkoholischer Schwefelsäure (von 30—40%). Man verdünnt mit Wasser, filtrirt das gleichzeitig gebildete Anilidooxychinonanilid ab, fällt das Filtrat mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (HAGEN, ZINCKE). — Rothe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—116°. Löst sich in verdünnten Säuren mit tiefblauer Farbe, in Vitriolöl mit grüner Farbe. Zerfällt, beim Behandeln (in alkoholischer Lösung) mit Basen oder Säuren, in Anilidooxytoluchinonanilid und Aethylalkohol. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind meist blau, ziemlich be-

ständig und werden nur durch viel Wasser zersetzt. — $(C_{21}H_{20}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Blaue Krystallkörner (aus Alkohol).

Isobutyläther $C_{23}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{15}N_2O_2.C_4H_9$. *Bildung.* Wie der Aethyläther (H., Z.). — Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 117°.

Dioxytoluchinon $C_7H_6O_4 = CH_3.C_6HO_2(OH)_2$. *Bildung.* Bei längerem Behandeln von Anilidooxytoluchinonanilid mit stark verdünnter, wässeriger Kalilösung (HAGEN, ZINCKE, *B.* 16, 1562). $CH_3.C_6HO(OH)(NC_6H_5)(NH.C_6H_5) + 2H_2O = C_7H_6O_4 + 2NH_2(C_6H_5)$. Man säuert an, filtrirt noch vorhandenes Anilidooxytoluchinonanilid ab und zieht das Filtrat wiederholt mit Aether aus. Das aus dem Aether ausgeschiedene Dioxytoluchinon wird sublimirt. — Breite, bräunlichgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 177°. Sehr leicht sublimirbar. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die Verbindungen mit Basen sind meist schwer löslich. Die Darstellung eines Acetylderivates gelang nicht.

Chlordioxytoluchinon (Methylchlorchinonsäure) $C_7H_5ClO_4 = (OH)_2.C_6Cl(CH_3)O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlortoluchinon mit koncentrirter Kalilauge und etwas Alkohol (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 177). — Rothe, metallglänzende Nadeln (aus Wasser). Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, sublimiren.

Dichlordioxytoluchinon $C_7H_4Cl_2O_4 = (OH)_2.C_6Cl(CH_2Cl)O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tetrachlortoluchinon mit verdünnter Kalilauge entsteht das Salz $C_7H_2Cl_2O_4.K_2$ (BRAEUNINGER, *A.* 185, 354). — Ziegelrothes Krystallpulver. — $K_2.C_7H_2Cl_2O_4$. Kleine, rothe Krystalle, die beim Erhitzen ziemlich heftig verpuffen.

Trioxytoluchinon $C_7H_6O_5 = CH_3.C_6O_2(OH)_3$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von salzsaurem Amidodiimido reinhydrochlorid mit Salzsäure (von 10%) auf 140—150° (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2044). $C_7H_9N_3O_2 + 3H_2O = C_7H_6O_5 + 3NH_3$. — Wird aus der Lösung in Alkalien, durch Säuren, in schweren, dunklen Flocken gefällt. Kaum löslich in kaltem Alkohol und in Benzol + Aether. Löst sich in kochendem Alkohol zu einer dunkelkirschfarbenen Lösung. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen dunkle, fast unlösliche Niederschläge. Reduktionsmittel (SO_2, HJ ...) wirken schwer ein. $Ag_3.C_7H_3O_5$ (bei 120°). Fast schwarzer Niederschlag. Zeigt nach dem Trocknen einen lebhaften grünlichgelben Metallglanz.

Triacetat $C_{13}H_{12}O_8 = C_7H_3(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Aus Trioxytoluchinon und Acetylchlorid bei 100° (MERZ, ZETTER). — Gelblich metallglänzendes (krystallinisches?) Pulver. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Wird beim Erwärmen mit Sodalösung verseift.

Isotoluchinon $(C_7H_6O_2)_x$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen von 20 g Toluchinon mit einem Gemisch aus 50 g Vitriolöl und 50 g Wasser (SPICA, *G.* 12, 225). Das ausgeschiedene Pulver wird mit Wasser gewaschen, in Essigsäure gelöst, mit Wasser gefällt und mit kochendem Chloroform gewaschen. — Pulver. Schmilzt nicht bei 300°. Unlöslich in Benzol, sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, leicht in Essigsäure. Wird von SO_2 langsam in Isohydrotoluchinon übergeführt.

Isohydrotoluchinon $(C_7H_8O_2)_x$. *Bildung.* Bei tagelangem Einleiten von SO_2 in, mit Wasser übergossenes, Isotoluchinon (SPICA). Man zieht die gebildete Verbindung durch Aether aus. — Perlmutterglänzende Nadeln. Schmelzp.: 204°. Löslich in Benzol; sehr leicht in Alkohol und Aether. Wandelt sich an feuchter Luft allmählich wieder in Isotoluchinon um.

3. Xylochinone $C_8H_8O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2O_2$.

1. **o-Xylochinon** $(CH_3 : CH_3 : O_2 = 1:2:3:6)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von v-Amido-o-Xylol durch Chromsäure (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2673). — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 55°. Etwas löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether.

2. **m-Xylochinon** $(CH_3 : CH_3 : O_2 = 1:3:2:5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen der Lösung von 5 g Mesidin $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$ in 500 g H_2O und 25 g H_2SO_4 mit 15 g CrO_3 (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1151). Ebenso aus s-Xylidin $(CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:5)$ (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2679). — Schmelzp.: 72—73°.

Dibrom-m-Xylochinon $C_8H_6Br_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Br_2O_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von wasserhaltigem Brom auf Mesitol s-$C_6H_2(CH_3)_3(OH)$ (JACOBSEN, *A.* 195, 271). — Große, goldgelbe, spitzwinkelig-rhombische Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Sublimirt unverändert bei vorsichtigem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und kohlensauren Alkalien; löst sich in Kalilauge unter Zersetzung.

Oxyisoxylochinon $C_8H_8O_3 = C_6H(CH_3)_2(OH)O_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von salzsaurem Diamidomesitylen $(CH_3)_3.C_6H(NH_2)_2$ mit Eisenchloridlösung, CrO_3 u. s. w. (FITTIG, SIEPERMANN, *A.* 180, 27). — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von

5 g salzsaurem Diamidomesitylen, 250 g H_2O, 12 g H_2SO_4 und 1 g $K_2Cr_2O_7$, solange noch gelbes Destillat übergeht. Dann wird 1 g $K_2Cr_2O_7$ hinzugegeben, Wasser bis zum ursprünglichen Volumen, wieder destillirt u. s. w. Aus sämmtlichen Destillaten gewinnt man das Oxyisoxylochinon durch Ausschütteln mit Aether. — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 103°. Riecht wie Chinon $C_6H_4O_2$. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Sehr flüchtig mit Wasserdämpfen. Sublimirt in tiefgoldgelben, langen Nadeln. Die wässerige Lösung wird durch Zusatz irgend eines alkalisch reagirenden Körpers (sogar durch $CaCO_3$) rothviolett gefärbt (höchst empfindliche Reaktion — empfindlicher als Lackmustinktur). Wird von SO_2 zu Trioxyisoxylol $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$ reducirt. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° entsteht ein bei 124° schmelzender Körper $C_8H_6Cl(C_2H_3O_2)_3$ (?), der aus Alkohol in farblosen Prismen krystallisirt, sich nicht in Wasser löst, aber sehr leicht in heifsem Alkohol und Aether, schwer in kaltem Alkohol. — $C_8H_7O_3.K$. *Darstellung.* Man fällt eine Lösung von Oxyisoxylochinon in Aetheralkohol durch eine, mit Aether versetzte, alkoholische Kalilösung. — Schwarzer, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag. Aeufserst leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ba(C_8H_7O_3)_2$. Dunkelbraunrother Niederschlag, der aus Alkohol in kleinen, dunkeln Nadeln krystallisirt. Aeufserst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Oxyisoxylochinhydron. *Bildung.* Bei freiwilligem Verdunsten einer wässerigen Lösung von Trioxyisoxylol an der Luft. — Lange, dunkelbraune, metallglänzende Nadeln. Schmelzp.: 142—143° (F., S.).

3. **Phloron** (p-Xylochinon) ($CH_3:CH_3:O:O = 1:4:2:5$). *Bildung.* Bei der Destillation der bei 190—220° siedenden Antheile des Kresols aus Steinkohlentheer (ROMMIER, BOUILHON, *J.* 1862, 322; CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 23, 423) oder aus Buchenholztheer (RAD, *A.* 151, 158) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Beim Kochen von Diamido-p-Xylol (NIETZKI, *A.* 215, 168) oder von Amido-p-Xylol (CARSTANJEN; NÖLTING, WITT, FOREL, *B.* 18, 2667) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Bei der Oxydation von Pseudocumidin mit CrO_3 (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1151). Beim Erwärmen von Diacetyl mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge (PECHMANN, *B.* 21, 1420). $2CH_3.CO.CO.CH_3 = C_8H_8O_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Eine Mischung von 2 Thln. Steinkohlentheerkresol (Siedep.: 190—220°) und 3 Thln. Vitriolöl bleibt 24 Stunden stehen, bis dieselbe, auf Zusatz von Wasser, kein unverbundenes Kresol mehr abscheidet. Dann fügt man das sechsfache Volumen Wasser hinzu und endlich genügend Braunstein. Beim Erwärmen tritt eine heftige Reaktion und Aufschäumen ein, die man durch Abkühlen mäfsigt. Zuletzt wird zum Kochen erhitzt. Ein Theil des Phlorons geht im festen Zustande über, der andere Theil bleibt im wässerigen Destillat gelöst und wird der Lösung durch Aether entzogen. Man reinigt das Phloron durch Sublimiren (RAD). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123,5° (C.); 125° (N.). Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser, sowie in kaltem Alkohol; leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird durch schweflige Säure zu Hydrophloron reducirt. Verbindet sich mit koncentrirter Salzsäure zu Chlorhydrophloron $C_8H_9ClO_2$ und Dichlorhydrophloron. Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat werden Mono- und Dichlorphloron erhalten. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu p-Nitroso p-Xylenol.

Xylochinonoxim $C_8H_9NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2\left\langle{O \atop N.OH}\right.$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von 10 g Xylochinon mit 300 ccm Alkohol (von 80%) und 5 g $NH_3O.HCl$ (SUTKOWSKI, *B.* 20, 978). Bei mehrstündigem Stehen scheidet sich etwas Xylochinondioxim aus; man filtrirt und verdunstet das Filtrat. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in Alkalien mit tieforangerother Farbe.

Xylochinondioxim $C_8H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(N.OH)_2$. *Bildung.* Wie bei Xylochinonoxim, unter Anwendung der doppelten Menge Hydroxylamin (SUTKOWSKI, *B.* 20, 978). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt gegen 272°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

Diacetylderivat $C_{12}H_{14}N_2O_4 = (CH_3)_2.C_6H_2.(N.OC_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Xylochinondioxim, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SUTKOWSKI). — Kleine, gelbe Prismen (aus Eisessig. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol.

Chlorphloron $C_8H_7ClO_2 = (CH_3)_2.C_6HClO_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Chlor über erwärmtes Phloron entstehen Mono- und Dichlorphloron. Das Monochlorderivat ist in kaltem, starkem Alkohol löslicher als das Dichlorderivat (RAD). Bei der Oxydation von Chlorhydrophloron (CARSTANJEN). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 48° (C.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure. Wird von SO_2 zu Chlorhydrophloron reducirt. Löst sich in kochender, koncentrirter Salzsäure unter Bildung von Dichlorhydrophloron.

Dichlorphloron $C_8H_6Cl_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Cl_2O_2$. Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 175° (CARSTANJEN). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in kochender Essigsäure und in Aether. Wird von SO_2 zu Dichlorhydrophloron reducirt (RAD).

Dibromphloron $C_8H_6Br_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Br_2O_2$. *Darstellung.* Aus Phloron und Bromwasser (CARSTANJEN). — Sehr feine, goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol.

4. Cumochinon $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_3.C_6HO_2$ ($CH_3 : CH_3 : O : CH_3 : O = 1:2:3:5:6$). *Bildung.* Beim Erwärmen der Lösung von 5 g Isoduridin $(CH_3)_4.C_6H.NH_2$ in 500 g H_2O und 25 g H_2SO_4 mit 15 g CrO_3 (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1152). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Schmelzp.: 11°.

Nitropseudocumolchinon $C_9H_9NO_4 = C_6(CH_3.O.CH_3.CH_3.O.NO_2)$. Bei ½ stündigem Erwärmen von Pseudocumolchinoncarbonsäure $C_6(CO_2H.CH_3.O.CH_3.CH_3.O)$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) auf dem Wasserbade (NEF, *A.* 237, 17). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 113°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von SO_2 zu Nitrohydrocumolchinon reducirt.

5. Chinone $C_{10}H_{12}O_2$.

1. **Thymochinon** $C_3H_7.C_6H_2(CH_3)O_2$ ($O : CH_3 : O : C_3H_7 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Destilliren von Thymol (LALLEMAND, *J.* 1854, 592), Cymophenol $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).OH$ (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 15, 410) oder Dithymoläthan $CH_3.CH(C_{10}H_{12}.OH)$ (STEINER, *B.* 11, 289) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Amidothymol zerfällt mit Bromwasser glatt in Thymochinon und NH_3 (ANDERSEN, *J. pr.* [2] 23, 172). — *Darstellung.* Man destillirt Amidothymol mit Eisenchloridlösung (ARMSTRONG, *B.* 10, 297). Man löst 1 Thl. Nitrosothymochinon in 10 Thln. Ammoniak (von 10%), leitet H_2S ein, löst den abfiltrirten und gewaschenen Niederschlag (aus 50 g Thymol) in 900 ccm Schwefelsäure (von 3%), giefst 1 l H_2O und ½ l einer 10 procentigen Lösung von $K_2Cr_2O_7$ hinzu und lässt ½ Stunde stehen. Dann wird der gebildete Niederschlag abgesogen, in 10 Thln. Eisessig gelöst, die Lösung, unter Abkühlen, mit einigen Grammen CrO_3 versetzt, mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (LIEBERMANN, ILINSKI, *B.* 18, 3194). — Gelbe, prismatische Tafeln. Schmelzp.: 45,5° (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 53). Siedep.: 232° (LIEBERMANN, ILINSKI). Riecht durchdringend. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in kaltem Alkohol oder Aether. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl oder kalter, rauchender Salpetersäure. Wird von SO_2 zu Hydrothymochinon reducirt; mit neutralem Kaliumsulfit entsteht Hydrothymochinonsulfonsäuresalz. Verbindet sich mit Salzsäure zu Chlorhydrothymochinon. Liefert, beim Erhitzen mit Acetylchlorid, Chlorhydrothymochinondiacetat. Man erkennt das Thymochinon am besten durch Darstellung von Thymochinhydron (LIEBERMANN, *B.* 18, 3196).

Polythymochinon. *Bildung.* Bei längerem Stehen einer ätherischen Thymochinonlösung am Licht (LIEBERMANN, *B.* 10, 2177). — *Darstellung.* Man giefst die ätherische Lösung von je 1½—2 g Thymochinon in Kolben von 3—4 l Inhalt, schwenkt um, lässt einige Tage an der Sonne stehen, wäscht dann das Ausgeschiedene mit absolutem Aether und krystallisirt es aus Alkohol um (LIEBERMANN, ILINSKI, *B.* 18, 3195). — Lange, hellgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 200—201°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Sublimirt theilweise unzersetzt. Wandelt sich bei der Destillation gröfstentheils in Thymochinon um. Ziemlich schwer löslich in Lösungsmitteln; unlöslich in absolutem Aether. Geht, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor, beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure, mit Zinkstaub und NH_3, mit alkoholischem Schwefelammonium oder beim Destilliren über Zinkstaub, in gewöhnliches Hydrothymochinon über. Löst sich unzersetzt in heifser, rauchender Salpetersäure. Wird von SO_2 selbst bei 180° nicht angegriffen. Brom wirkt nur sehr schwer ein.

Polythymochinonoxim $C_{10}H_{13}NO_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2\langle{}^{O}_{N.OH}$. *Bildung.* Man kocht 2—3 Stunden lang 10 g Polythymochinon mit 300 ccm Alkohol (von 80%) und 10 g salzsaurem Hydroxylamin (LIEBERMANN, ILINSKI, *B.* 18, 3198). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Krystallpulver. Schwärzt sich bei 240° und schmilzt bei 264° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge und in kalter, rauchender Salzsäure. Zerfällt, bei längerem Kochen mit HCl, theilweise in Polythymochinon und Hydroxylamin. Wird von Zinn und HCl zu Amidohydrothymochinon reducirt.

Polythymodioxim $C_{10}H_{14}N_2O_2 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H_2(N.OH)_2$. *Bildung.* Bei zweistündigem Erhitzen, im Rohr, auf 145° von 1 Thl. Polythymochinoxim mit 1 Thl. salzsaurem Hydroxylamin, ½ Thl. Soda und 5 Thln. Alkohol (LIEBERMANN, ILINSKI, *B.* 18,

3200). — Pulver. Schmilzt gegen 290° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol und Aceton. Löst sich in Kalilauge schwerer, aber in Salzsäure leichter als Polythymochinonoxim. Wird von Reduktionsmitteln in p-Diamidocymol umgewandelt.

Thymochinhydron: LIEBERMANN, *B.* 18, 3196.

Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)\langle{}^{NCl}_{O}$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln einer Chlorkalklösung in eine kaltgesättigte, angesäuerte Lösung von salzsaurem Amidothymol (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 169). Man setzt so lange Chlorkalklösung hinzu, bis das gefällte Oel und die Flüssigkeit gelb geworden sind, schüttelt dann mit Aether aus und reinigt das in Lösung gegangene Thymochinonchlorimid durch Destillation mit Wasserdampf. — Durchdringend chinonartig riechendes Oel, das unter Umständen zu Krystallen erstarrt. Verpufft bei 160–170°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Zerfällt, beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure, in Chloramidothymol, Chlorthymochinon und Dichlorthymochinon. Ebenso, entstehen beim Erwärmen mit mäfsig starker Bromwasserstoffsäure, bromwasserstoffsaures Bromamidothymol, Dibromthymochinon und etwas Bromthymochinon. Mit verdünnter Bromwasserstoffsäure entsteht kein Bromamidothymol, sondern nur Bromthymochinon. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 130–140° unverändert; mit Alkohol (von 98%) entsteht aber, bei dieser Temperatur, Thymochinon. Wird von wässeriger, schwefliger Säure zu Hydrothymochinon reducirt, während mit koncentrirter Natriumdisulfitlösung Amidothymolsulfonsäure und ein bei 169–170° schmelzender (stickstoff-, chlor- und schwefelfreier) Körper entsteht. Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (spec. Gew. = 1,08) erhält man p-Amidothymol und Hydrothymochinon.

Chlorthymochinon $C_{10}H_{11}ClO_2 = C_3H_7.C_6HCl(CH_3)O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben viel Dichlorthymochinon und Chloramidothymol, beim Erwärmen von Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO$ mit 4–5 Vol. rauchender Salzsäure (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 178). $C_{10}H_{12}ClNO + 3HCl + H_2O = C_{10}H_{17}ClO_2 + NH_4Cl + 2HCl$. Man zieht die gefällten Chlorthymochinone mit Aether aus und destillirt sie mit Wasser, wobei zunächst Chlorthymochinon übergeht.

α-**Chlorthymochinon** ($O:Cl:CH_3 = 1:2:3$). *Bildung.* Durch Destillation von Chlorhydrothymochinon (Schmelzp.: 70°) mit Eisenchloridlösung (SCHNITER, *B.* 20, 1317). — Gelbliches Oel. Destillirt nicht unzersetzt. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Liefert mit HCl und $FeCl_3$ Dichlorthymochinon.

β-**Chlorthymochinon** ($O:Cl:C_3H_7 = 1:2:3$). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von *β*-Bromthymochinon (Schmelzp.: 45°) in $CHCl_3$ (SCHNITER, *B.* 20, 1319). — Flüssig. Nicht destillirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert bei der Reduktion (durch NH_3O) ein flüssiges Chlorhydrothymochinon. Mit Brom entsteht Chlorbromthymochinon (Schmelzp.: 78°).

Chlorthymochinonchlorimid $C_{10}H_{11}Cl_2NO = CH_3.C_6HCl(C_3H_7)\langle{}^{NCl}_{O}$. *Bildung.* Durch Versetzen einer salzsauren Lösung von Chloramidothymol mit Chlorkalklösung (ANDRESEN). — Oelig. Zerfällt, beim Uebergiefsen mit koncentrirter Salzsäure, in Chloramidothymol, Dichlorthymochinon und etwas Chlorthymochinon.

Dichlorthymochinon $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_3H_7.C_6Cl_2(CH_3)O_2$. *Bildung.* Siehe Chlorthymochinon. Entsteht, neben wenig Chlorthymochinon, bei der Einwirkung von koncentrirter Salzsäure auf Chlorthymochinonchlorimid (ANDRESEN). Entsteht, neben Chloramidothymol, beim Stehen von Nitrosothymol mit rauchender Salzsäure (SUTKOWSKI, *B.* 19, 2315). $2C_{10}H_{13}NO_2 + 5HCl = C_{10}H_{10}Cl_2O_2 + OH.C_{10}H_{11}Cl(NH_2).HCl + NH_4Cl + H_2O$. — Gelbe, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° (S.). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Bräunt sich am Lichte. Wird von SO_2 nicht reducirt. Geht mit Sn und HCl in Hydrothymochinon über.

β-**Bromthymochinon** $C_{10}H_{11}BrO_2 = C_3H_7.C_6HBr(CH_3)O_2$ ($O:Br:C_3H_7 = 1:2:3$). *Bildung.* Entsteht, neben Dibromthymochinon, beim Erwärmen von Thymochinon mit Bromwasser. Dibromthymochinon ist in kaltem Alkohol schwerer löslich als Bromthymochinon (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 55). Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Bromamidothymol mit KNO_2, dann mit verdünnter H_2SO_4 und darauf folgendes Erhitzen im Dampfstrome (MAZZARA, DISCALZO, *G.* 16, 197). — Glänzende, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 48° (M., D); 45° (SCHNITER, *B.* 20, 1318). Liefert, bei der Reduktion durch SO_2, ein bei 52–53° schmelzendes Bromhydrothymochinon.

Beim Behandeln von Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO$ mit mäfsig starker Bromwasserstoffsäure entsteht, neben viel Dibromthymochinon, ein flüssiges Bromthymochinon (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 184). Dasselbe wird von Sn und HCl zu Hydro-

thymochinon reducirt und giebt mit alkoholischem Kali ein krystallisirtes, sublimirbares Oxythymochinon.

Dibromthymochinon $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_3H_7.C_6Br_2(CH_3)O_2$. *Bildung.* Aus Thymochinon und Brom (CARSTANJEN). Aus Thymochinonchlorimid und HBr (ANDRESEN). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 73,5°. Wird von SO_2 nicht angegriffen. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Hydrothymochinon. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Kalilauge unter Bildung von Dioxythymochinon (?). Mit alkoholischer Anilinlösung erhält man purpurviolette Blättchen (Dianilidothymochinon) (?).

Chlorbromthymochinon $C_{10}H_{10}ClBrO_2$. a. $\alpha\beta$-Derivat $(O.Cl.CH_3.O.Br.C_3H_7)$. *Bildung.* Durch Destillation von $\alpha\beta$-Chlorbromhydrothymochinon mit Eisenchloridlösung; durch Bromiren von α-Chlorthymochinon (SCHNITER, *B.* 20, 1318). Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°. Wird von NH_3O (aber nicht von SO_2) zu Chlorbromhydrothymochinon reducirt.

b. $\beta\alpha$-Derivat $(O.Br.CH_3.O.Cl.C_3H_7)$. *Bildung.* Durch Bromiren von β-Chlorthymochinon (SCHNITER). — Gelbe Blätter. Schmelzp.: 78°.

Diamidothymochinon $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_3H_7.C_6(CH_3)(NH_2)_2.O_2$ (?). *Bildung.* Bei dreistündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von je 1 g Anilidooxythymochinon mit koncentrirtem, alkoholischem NH_3 (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 115). $C_{16}H_{17}NO_3 + 2NH_3 = C_{10}H_{14}N_2O_2 + C_6H_5.NH_2 + H_2O$. — Dunkelblaue Krystalle. Sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in kochendem Eisessig. Krystallisirt aus Eisessig mit $\frac{1}{2}$ Mol. Eisessig in schwarzen Tafeln. Löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure.

Methylamidothymochinon $C_{11}H_{15}NO_2 = C_3H_7.C_6H(CH_3)(NH.CH_3)O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dimethylamidothymochinon, beim Behandeln einer kalten, nicht zu koncentrirten, alkoholischen Lösung von Thymochinon mit Methylamin (ZINCKE, *B.* 14, 97). $C_{10}H_{12}O_2 + NH_2(CH_3) = C_{11}H_{15}NO_2 + H_2$. Die Lösung wird mit viel Wasser gefällt und der Niederschlag mit Wasserdämpfen destillirt. — Dunkelviolette Blättchen (aus sehr schwachem Alkohol), schwarze Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 74°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Die Lösungen sind tief violett gefärbt. Wird, in alkoholischer Lösung, von HCl oder H_2SO_4 sehr leicht gespalten in Methylamin und Oxythymochinon. Schweflige Säure wirkt in höherer Temperatur ein und bildet Hydrothymochinon, Dioxythymochinon u. a. Körper.

Dimethylamidothymochinon $C_{12}H_{17}NO_2 = C_3H_7.C_6H(CH_3)[N(CH_3)_2]O_2$. *Darstellung.* Man vermischt eine alkoholische Thymochinonlösung mit Dimethylamin, fällt nach einiger Zeit mit Wasser und destillirt das ausgefällte Oel mit Wasserdämpfen. Das übergegangene Oel löst man in Aether und verdunstet die entwässerte Lösung (H. SCHULZ, *B.* 16, 900). — Dickes, intensiv gefärbtes Oel. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich in verdünnten Säuren mit brauner Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter HCl, in Dimethylamin und Oxythymochinon.

Dimethyldiamidothymochinon $C_{12}H_{18}N_2O_2 = C_3H_7.C_6(CH_3)(NH.CH_3)_2.O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylamidothymochinon, beim Behandeln einer kalten, koncentrirten, alkoholischen Thymochinonlösung mit Methylamin (ZINCKE). $C_{10}H_{12}O_2 + 2NH_2(CH_3) = C_{12}H_{18}N_2O_2 + H_4$. Scheidet sich zum gröfsten Theile beim Stehen der Lösung ab, der Rest wird durch wenig Wasser ausgefällt. Entsteht auch bei der Einwirkung von Methylamin auf Dibromthymochinon (Z.). Röthlichviolette, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Natronlauge, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Giebt mit Benzoylchlorid ein in Alkalien unlösliches Dibenzoylderivat. Wird in alkoholischer Lösung von Kali oder H_2SO_4 leicht zerlegt in Methylamin und Dioxythymochinon. Wässerige, schweflige Säure erzeugt bei 120—130° Oxy- und Dioxyhydrothymochinon.

Oxythymochinon $C_{10}H_{12}O_3 = OH.C_{10}H_{11}O_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Bromthymochinon in Kalilauge (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 57). Bei der Destillation von salzsaurem Diamidothymol oder von salzsaurem Diamidocymophenol mit Eisenchloridlösung (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 15, 399). Beim Behandeln von Methylamidothymochinon mit Alkohol und HCl (ZINCKE, *B.* 14, 97). Gelbe Nadeln (aus Wasser oder verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 166—167° (SCHULZ; vgl. LADENBURG und ENGELBRECHT, *B.* 10, 1220; LIEBERMANN, *B.* 10, 79 und 613; LADENBURG, *B.* 10, 49). Leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in Aether. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure und Alkalien mit purpurrother Farbe. Mit Anilin entsteht Anilidooxythymochinon; Aethylamin wirkt nicht ein. SO_2 giebt ein farbloses Reduktionsprodukt, das von Eisenchlorid wieder zu Oxythymochinon oxydirt wird.

Aethyläther $C_{12}H_{16}O_3 = C_2H_5O.C_{10}H_{11}O_2$. *Bildung.* Aus Oxythymochinon und Aethyljodid bei 100° (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 60). — Sublimirt in goldgelben Blättchen.

Chloroxythymochinon $C_{10}H_{11}ClO_3 = OH.C_6Cl(CH_3,C_3H_7)O_2$. *Bildung.* Entsteht,

neben Oxythymochinon, bei der Destillation des Reduktionsproduktes von Chlordinitrocymol (erhalten aus Dinitrothymol und PCl_5) mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter Schwefelsäure (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1221). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Sublimirt leicht. Ungemein löslich in Alkohol und Toluol. Löst sich mit violetter Farbe in Aetzkali oder Pottasche. Geht, beim Kochen mit Kali, in Dioxythymochinon über.

Anilidooxythymochinon $C_{16}H_{17}NO_3 = OH.C_6(NH.C_6H_5).(CH_3,C_3H_7)O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxythymochinon mit Anilin und Alkohol (oder Eisessig) (H. SCHULZ, *B.* 16, 902). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure um. — Kleine, schwarzviolette, metallglänzende Nadeln. Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol mit tiefrother Farbe. Löst sich in NH_3 und Alkalicarbonaten mit blauvioletter Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure, in Anilin und Dioxythymochinon. Beim Kochen mit Anilin scheint ein Dianilidooxythymochinon zu entstehen. Mit alkoholischem NH_3 entsteht Diamidothymochinon.

p-Toluidooxychinon $C_{17}H_{19}NO_3 = OH.C_6(NH.C_7H_7)(CH_3,C_3H_7)O_2$. *Bildung.* Aus Oxythymochinon und p-Toluidin (H. SCHULZ). Gleicht der Anilidoverbindung. Schmelzp.: 164—165°.

Dioxythymochinon $C_{10}H_{12}O_4 = (OH)_2.C_6(CH_3,C_3H_7)O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxythymochinon oder von Chloroxythymochinon mit Kalilauge; entsteht, neben Oxythymochinon, bei der Destillation des Reduktionsproduktes von Dinitrothymoläthyläther (durch Zinn und Salzsäure) mit Eisenchloridlösung (LADENBURG, ENGELBRECHT). Beim Behandeln von Dimethylamidothymochinon mit Alkohol und H_2SO_4 (ZINCKE, *B.* 14, 95). $C_{12}H_{18}N_2O_2 + 2H_2O = C_{10}H_{12}O_4 + 2NH_2(CH_3)$. — Hellrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 213° (Z.), 220° (L., E.). Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser und nicht leicht in heifsem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien mit violetter Farbe.

Derivate: ZINCKE. — $Ba.C_{10}H_{10}O_4 + H_2O$. Dunkelviolette oder schwarzgrüne Nadeln und Blättchen. In Wasser schwer löslich. — Pb.Ā. Grüner Niederschlag.

Diacetat $C_{14}H_{16}O_6 = C_{10}H_{10}(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 81°.

Dibenzoat $C_{24}H_{20}O_6 = C_{10}H_{10}(C_7H_5O)_2O_4$. Gelbliche, dicke Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 163°.

2. **Durolchinon** $C_6(CH_3)_4O_2(CH_3.CH_3.O.CH_3.CH_3.O)$. *Bildung.* Durch Versetzen von salzsaurem Diamidodurol mit Eisenchlorid (NEF, *A.* 237, 5). Beim Erwärmen von Acetylpropionyl $CH_3.CO.CO.C_2H_5$ mit verdünnter Natronlauge (PECHMANN, *B.* 21, 1420). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 111°. Sublimirt schon bei 100° in langen, gelben Nadeln. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn.

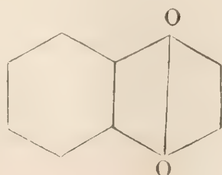
B. Chinone $C_nH_{2n-14}O_2$.

Das α-Naphtochinon und alle übrigen (wasserstoffärmeren) Chinone entstehen leicht beim Behandeln von Kohlenwasserstoffen mit CrO_3 und Essigsäure. Die Oxydation erfolgt stets nach der Gleichung $C_nH_{2m} + O_3 = C_nH_{2m-2}O_2 + H_2O$.

Die Konstitution des α-Naphtochinons ergiebt sich aus der Thatsache, dass dasselbe durch Oxydation von α-Naphtylendiamin $C_{10}H_6(NH_2)_2$ entsteht, in welchem beide Amidogruppen sich an der α-Stelle befinden. Da nun bei der Oxydation von α-Naphtochinon Phtalsäure entsteht, so müssen beide Sauerstoffatome in einem Benzolkerne enthalten sein.

Das β-Naphtochinon entsteht durch Oxydation des α-Amido-β-Naphtols $C_{10}H_6(NH_2)(OH)$. Also befinden sich die beiden Sauerstoffatome an der α- und β-Stelle, und zwar, wie sich aus den Eigenschaften des entsprechenden α-Nitro-β-Naphtylamins ergiebt (Bildung von Anhydrobase aus Nitroacetnaphtalid) in benachbarter Lagerung. Da nun β-Naphtochinon bei der Oxydation ebenfalls Phtalsäure liefert, müssen beide Sauerstoffatome im selben Benzolring enthalten sein.

1. Chinone $C_{10}H_6O_2$.

1. **α-Naphtochinon** 

. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtalin

mit CrO_3 und Essigsäure (GROVES, *A.* 167, 357). Bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch auf α-Naphtylendiamin oder α-Amido-α-Naphtol (LIEBERMANN, *A.* 183, 242), auf Naphtalidin, Dimethylnaphtalidin, γ-Naphtalidinsulfonsäure (MONNET, REVERDIN, NOELTING, *B.* 12, 2306). Bei der Oxydation von α-Naphtolacetat durch CrO_3 und Eisessig, in niederer Temperatur, werden drei isomere (?) Naphtochinone gebildet (J. MILLER, *B.* 14, 1600). — *Darstellung.* Man löst salzsaures α-Amido-α-Naphtol in kochendem Wasser, setzt etwas H_2SO_4 und dann überschüssige, verdünnte Chromsäurelösung hinzu. Das meiste Naphtochinon krystallisirt beim Erkalten aus, den Rest entzieht man der Lösung durch Aether (LIEBERMANN). — 1 Thl. Naphtalidin wird in 25 Thln. H_2O und 6 Thln. H_2SO_4 gelöst und in die abgekühlte Lösung allmählich $2^1/_2$ Thle. pulverisirtes Kaliumdichromat eingetragen. Aus dem entstandenen Niederschlage zieht man, nach dem Trocknen, durch Aether das Chinon aus (MONNET, REVERDIN, NOELTING). — Man löst je 5 g Naphtalin in 30 g Eisessig und giebt allmählich 15 g CrO_3 (gelöst in 10 ccm Wasser) hinzu, sodass stets eine lebhafte Einwirkung erfolgt. Dann wird aufgekocht, mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das Destillat wird aus Ligroïn umkrystallisirt (PLIMPTON, *Soc.* 37, 634). Oder besser: man giebt, nach erfolgter Einwirkung, 15 ccm Wasser hinzu, erhitzt im Wasserbade und lässt auf 20° abkühlen. Dann wird rasch vom Naphtalin abfiltrirt und aus dem Filtrat, durch Zugabe eines gleichen Volumens Wasser und dann von Soda, das Naphtochinon gefällt. Man krystallisirt dieses aus Ligroïn um (JAPP, MILLER, *Soc.* 39, 220). — Man behandelt Amido-α-Naphtol mit Chromsäuregemisch (siehe Darstellung von β-Naphtochinon) (LIEBERMANN, *B.* 14, 1796). Man reinigt das Chinon durch Destillation mit Wasserdämpfen. In eine fortwährend durch Eis gekühlte Lösung von 400 g CrO_3 in 740 g Essigsäure (von 80%) tröpfelt man eine Lösung von 100 g Naphtalin in 1 kg Eisessig und lässt das Gemisch 3 Tage lang bei 15—20° stehen. Dann giebt man $8^1/_2$ l Wasser hinzu, trocknet den mit Wasser gewaschenen Niederschlag an der Luft und krystallisirt ihn aus kochendem Ligroïn (Siedep.: 85—120°) um (MILLER, *Ж.* 16, 417). — Gelbe, trikline Nadeln. Schmelzp.: 125°. Verflüchtigt sich leicht im Wasserdampfstrome. Riecht wie gewöhnliches Chinon $C_6H_4O_2$. Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$. Löslich in Alkohol und Eisessig und nicht unbedeutend löslich in Wasser. Löst sich in Alkalien mit röthlich brauner Farbe. Wird von SO_2, in der Kälte, fast gar nicht angegriffen. Wird beim Erhitzen mit HJ und Phosphor zu Hydronaphtochinon $C_{10}H_6(OH)_2$ reducirt. Bei länger dauernder Einwirkung von HJ entsteht α-Dinaphtyldihydrochinon $C_{20}H_{14}O_4$ (?) (KORN, *B.* 17, 3025). Mit Sn + HCl wird α-Hydronaphtochinon gebildet. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure entsteht ein graues, amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, wohl aber theilweise in Eisessig löst, mit blauer Farbe (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 178). Liefert mit Schwefelsäure (von 50%) ein violettes Kondensationsprodukt (LIEBERMANN, *B.* 18, 967). Liefert mit Benzoësäure bei 160° die Verbindung $C_{27}H_{12}O_3$. Ammoniak verwandelt das Naphtochinon in einen braunen, amorphen Körper. Mit primären Alkoholbasen entstehen aber krystallisirte, indifferente Körper. Die Reaktion verläuft unter Bildung von Hydronaphtochinon. $2C_{10}H_6O_2 + NH_2R = C_{10}H_5(NH.R)O_2 + C_{10}H_6(OH)_2$. Sekundäre Basen wirken schwerer, tertiäre gar nicht ein. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Benzolazo-α-Naphtol.

Naphtochinonchlorimid $C_{20}H_{10}NClO_3 = C_{10}H_5\langle{}^{O}_{NCl}$ with $C_{10}H_5.O_2$ above (?). *Bildung.* Beim Behandeln von salzsaurem α-Amido-α-Naphtol mit Chlorkalklösung (HIRSCH, *B.* 13, 1910). — Hellbraune Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 85°. Explodirt bei 130°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure.

α-Naphtolblau (α-Naphtochinondimethylanilenimid) $C_{18}H_{16}N_2O = C_{10}H_6\langle{}^{N.C_6H_4.N(CH_3)_2}_{O}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Nitrosodimethylanilin und α-Naphtol mit Zinkstaub oder Glykose; bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Dimethyl-p-Phenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ und α-Naphtol (MÖHLAU, *B.* 16, 2851. Beim Erwärmen von Dibrom-α-Naphtol mit einer wässerigen Lösung von Dimethyl-p-Phenylendiamin, unter zeitweiligem Zusatz von Soda oder Natron (M.). — *Darstellung.* Man reducirt die Lösung von 32,5 Thln. salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin in 2500 Thln. Wasser mit Zinkstaub, säuert die filtrirte Lösung mit HCl an, giefst die Lösung von 30 Thln. salzsaurem α-Naphtylamin in 500 Thln. Wasser hinzu und dann eine Lösung von 30 Thln. $K_2Cr_2O_7$ in 500 Thln. H_2O. Den gebildeten Niederschlag filtrirt man ab und mischt ihn mit 500 Thln. H_2O, 50 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,4) und 100 Thln. einer 10procentigen Glykoselösung, erwärmt einige Zeit auf 80° und leitet in die filtrirte Lösung Luft (MÖHLAU, *B.* 18, 2917). — Blau-

violette, bronzeglänzende Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, in Alkohol leichter als in Aether löslich. Löst sich in Säuren mit gelber Farbe; die Lösung hält bald α-Naphtochinon-p-Dimethylamidoanilin.

Verbindung $C_{27}H_{12}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Naphtochinon mit 3 Thln. Benzoësäure auf 160° (JAPP, MILLER, *Soc.* 39, 221). $2C_{10}H_6O_2 + C_7H_6O_2 = C_{27}H_{12}O_3 + 3H_2O$. Den gleichzeitig entstehenden Farbstoff entfernt man durch Auskochen mit Anilin. Entsteht nicht bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Naphtochinon. — Hellröthlichbraune, kleine Nadeln. Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in den gewöhnlichen, indifferenten Lösungsmitteln und in Natronlauge; löst sich bei 300° in Anilin. Wird von Chromsäuregemisch oxydirt, ohne Benzoësäure zu liefern. Mit $KMnO_4$ entsteht Phtaläure. HJ (mit Phosphor) ist bei 250° ohne Wirkung. Entwickelt mit Zinkäthyl bei 100° kein Gas.

Hydroxylaminderivate des α-Naphtochinons. **α-Nitroso-α-Naphtol** siehe Bd. II, S. 556.

Dibromnitrosonaphtol (Dibromnaphtochinonoxim) $C_{10}H_5Br_2NO_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}C.N(OH).CBr \\ CO \quad\quad \ddot{C}Br\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von α-Nitroso-α-Naphtol mit Brom (BRÖMME, *B.* 21, 391). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174 bis 175°. Löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Soda, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Wird durch Kochen mit koncentrirter HCl nicht verändert. Durch Erhitzen mit Alkalien entsteht Bromoxynaphtochinon.

α-Naphtochinondioxim $C_{10}H_8N_2O_2 = C_{10}H_6(N.OH)_2$. *Bildung.* Man vertheilt 1 Thl. α-Nitroso-α-Naphtol in 500 Thln. Wasser, fügt 2 Mol. $NH_3O.HCl$ hinzu und soviel Alkohol, daſs sich beim Erwärmen alles löst, und kocht 2 Tage lang (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* 21, 433). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 207° unter Zersetzung. Wird von rothem Blutlaugensalz und Kali zu 1,4 Dinitrosonaphtalin oxydirt. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat.

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}N_2O_4 = C_{10}H_6(N.OC_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Naphtochinondioxim und Essigsäureanhydrid (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* 21, 433). — Verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 160°.

Chlornaphtochinon $C_{10}H_5ClO_2$ (O:Cl:O = 1:2:4). *Bildung.* Nebenprodukt der Darstellung von α-Dichlornaphtochinon aus Dinitronaphtol mit HCl und $KClO_3$ (PLAGEMANN, *B.* 15, 485). Beim Erwärmen von Dichlor-α-Naphtol (Schmelzp.: 107°) mit CrO_3 und Eisessig (CLEVE, *B.* 21, 873). Beim Kochen von Trichlorketonaphtalin mit wasserhaltigem Alkohol oder Eisessig (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1038). $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO \\ \dot{C}_3HCl_3\end{matrix}\right. + H_2O = C_{10}H_5ClO_2 + 2HCl$. — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Giebt mit Anilin Chloranilido-α-Naphtochinon $C_{10}H_4ClO_2.NH.C_6H_5$ (Schmelzp.: 202—203°).

Dichlornaphtochinone $C_{10}H_4Cl_2O_2 = C_{10}H_4Cl_2.O_2$. a. α-Dichlornaphtochinon (O:Cl₂:O = 1:2:3:4). *Bildung.* Beim Kochen von Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ mit Salpetersäure (LAURENT, *A.* 35, 299). Beim Behandeln einer essigsauren Naphtalinlösung mit CrO_2Cl_2 (CARSTANJEN, *B.* 2, 633). Beim Behandeln von Dinitro-α-Naphtol mit HCl und $KClO_3$ (GRAEBE, *A.* 149, 3). Beim Behandeln von Dichlor-α-Naphtol mit CrO_3 und Eisessig (CLAUS, KNYRIM, *B.* 18, 2928). Durch Oxydation von v-Tetrachlornaphtalin (Schmelzp.: 140°) mit HNO_3 oder mit CrO_3 (CLAUS, MIELCKE, *B.* 19, 1184). Beim Erhitzen von Pentachlorhydroketonaphtalin $C_{10}H_5Cl_5O$ (S. 187) mit verdünntem Alkohol oder mit verdünnter Essigsäure auf 120—130° (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1045). *Darstellung.* Ein Gemenge von 1 Thl. Dinitro-α-Naphtol und 3—4 Thln. $KClO_3$ wird in Salzsäure (gleiche Volume rohe Säure und Wasser) eingetragen. Zuletzt giebt man noch so lange $KClO_3$ hinzu, bis das gebildete rothgelbe Oel sich in gelbe Krystalle verwandelt. Diese werden erst mit Wasser, dann mit kaltem Wasser gewaschen und endlich aus Alkohol umkrystallisirt (GRAEBE). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 189° (GRAEBE). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heiſsem Alkohol. Kalte Natronlauge wirkt langsam ein; löst sich leicht in kochender Natronlauge, mit carmoisinrother Farbe, unter Bildung von Chloroxynaphtochinon. Wird beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) langsam in Phtalsäure verwandelt; daneben entsteht etwas Trichlornaphtochinon. SO_2 wirkt sehr schwer ein. Alkalisulfite bewirken aber sehr leicht die Bildung einer Oxynaphtochinonsulfonsäure. Beim Erhitzen mit HJ und Phosphor tritt Reduktion zu Dichlorhydronaphtochinon ein. Sehr leicht erfolgt diese Reduktion auch durch Sn und HCl, dabei wird aber auch zugleich ein Theil des Chlors gegen Wasserstoff ausgetauscht. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200° entsteht α-Pentachlornaphtalin. Alkoholisches Kali erzeugt Chloroxynaphtochinon. Mit Kaliumnitrit entsteht

Nitrooxynaphtochinon. Liefert mit Anilin Chloranilidonaphtochinon. Aehnlich verläuft die Einwirkung von primären und sekundären Basen überhaupt. [Es gelingt nicht, das andere Chloratom zu eliminiren.] Die gebildeten Amine lösen sich in, mit einigen Tropfen versetzter, Natronlauge mit rother oder tiefvioletter Farbe. Beim Kochen mit Natron oder Säuren zerfallen sie in Chloroxynaphtochinon und die Basen (PLAGEMANN, *B.* 15, 484). Mit Diphenylamin verbindet sich Dichlornaphtochinon nicht.

Chlorid $C_{10}H_4Cl_2O_2.Cl_2$. *Bildung.* Man erhitzt 10 g Dichlornaphtochinon mit 10 g Braunstein (von 90%) und 40 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) 10 Stunden lang auf 230° (CLAUS, *B.* 19, 1142). — Große Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 117°. Sublimirt unzersetzt. Wird von $SnCl_2$ zunächst zu Dichlornaphtochinon reducirt.

b. β-Dichlornaptochinon. Nebenprodukt der Darstellung von α-Dichlornaphtochinon aus Dinitronaphtol (PLAGEMANN). — Schmelzp.: 152—153°.

c. Dichlornaphtochinon. *Bildung.* Beim Behandeln von ε-Dichlornaphtalin mit CrO_3 und Essigsäure (CLAUS, MÜLLER, *B.* 18, 3073). Man krystallisirt das Rohprodukt aus Benzol und Ligroïn um, wobei man die ersten Krystallisationen, welche Dichlornaphtalin enthalten, entfernt. Den Rest an diesem Körper entfernt man durch Sublimiren bei 115—120°. Bei 125—130° sublimirt dann Dichlornaphtochinon. — Feine, intensiv gelbe Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Liefert mit alkoholischem Kali Chloroxynaphtochinon. Mit Anilin entsteht Chlornaphtochinonanilid.

d. p-Dichlornaphtochinon ($Cl_2 : O_2 = 1:4:1':4'$). *Bildung.* Entsteht, neben Dichlorphtalid, beim Versetzen einer Lösung von 10 g β-Dichlornaphtalin (Schmelzp.: 68°) in 150 ccm Eisessig mit einer Lösung von 30—35 g CrO_3 in 300—400 ccm Eisessig (GUARESCHI, *B.* 19, 1155). Man verdünnt mit dem 7—8fachen Volumen Wasser und krystallisirt das gefällte Dichlornaphtochinon aus Alkohol um. — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Sublimirt in Nadeln. Löslich in Aether.

Anilid $C_{16}H_{10}ClNO_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_4Cl.O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Dichlornaphtochinon mit Anilin (GUARESCHI, *B.* 19, 1156). — Granatrothe Nadeln. Schmelzp.: 183—185°.

Trichlornaphtochinon $C_{10}H_3Cl_3O_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von α-Dichlornaphtochinon mit rauchender Salpetersäure (CLAUS, SPRUCK, *B.* 15, 1403; CLAUS, LIPPE, *B.* 16, 1017). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 250°. Sublimirt in Nadeln. Leicht löslich in heißem Alkohol; versetzt man die Lösung mit Wasser, so fallen farblose Blättchen eines Hydrates (?) aus, die bei 95° schmelzen. Löst sich in alkoholischer Natronlösung mit intensiv rother Farbe; aus der Lösung fällen Säuren farblose Krystalle.

Tetrachlornaphtochinon $C_{10}H_2Cl_4O_2 = C_6Cl_4.C_4H_2O_2$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen von 1 Thl. α-Pentachlornaphtalin mit 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5), im Rohr, auf 110—120° (CLAUS, LIPPE, *B.* 16, 1018). — Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Sublimirt unzersetzt. Löst sich in Alkalien unter Bildung von Metallchloriden. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200°, Heptachlornaphtalin. Wandelt sich beim Erhitzen mit koncentrirter Salpetersäure, im Rohr, in Tetrachlorphtalsäure um. Mit alkoholischem Kali entsteht Trichloroxynaphtochinon.

β-**Pentachlornaphtochinon** $C_{10}HCl_5O_2 = C_6Cl_4.C_4\left\langle\begin{matrix}OH\\OCl\end{matrix}\right.$ *Bildung.* Entsteht, neben Tetrachlorphtalsäure, bei 5—6stündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von 1 Thl. β-Heptachlornaphtalin mit 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (CLAUS, WENZLIK, *B.* 19, 1166). Man fällt mit Wasser, entzieht dem Niederschlage, durch alkoholhaltiges Wasser, die Tetrachlorphtalsäure und durch Alkohol von 90% das unveränderte Heptachlornaphtalin. — Goldgelbe Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 217°. Sublimirt in langen Nadeln. Wird von CrO_3 zu Tetrachlorphtalsäure oxydirt. Mit alkoholischem Kali entsteht Tetrachloroxynaphtochinon. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 250° wird Perchlornaphtalin gebildet. Anilin erzeugt Anilidotetrachlornaphtochinon.

Perchlornaphtochinon $C_{10}Cl_6O_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Hexachlornaphtalin mit Salpetersäure (LAURENT, *Gm.* 7, 66). — Gelbe Blättchen (aus Aether). Schmilzt in hoher Temperatur und verflüchtigt sich fast unzersetzt. Unlöslich in Alkohol; sehr wenig löslich in siedendem Aether, ziemlich leicht in siedendem Steinöl. Wird von Alkalien in Pentachloroxynaphtochinon übergeführt.

Trichlor-α-Ketonaphtalin (Chlor-α-Naphtochinonchlorid) $C_{10}H_5Cl_3O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CCl_2\\CCl:\dot{C}H\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO:CCl\\CCl_2.\dot{C}H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. α-Naphtol in 10 Thln. Eisessig, bis die Lösung hell wird und etwas freies Chlor enthält (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1037). Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Dichlor-α-Naphtol (Schmelzp.: 107°) (Z., K.). — Große, flache, wasserklare, monokline Prismen. Schmelzp.: 120—121°.

Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünntem Alkohol oder mit verdünnter Essigsäure, in HCl und Chlor-α-Naphtochinon. Mit Anilin entsteht Anilidonaphtochinonanilid $N(C_6H_5).C_{10}H_5O.NH.C_6H_5$ (S. 205). Wird von Na_2SO_3 oder $SnCl_2$ zu Dichlor-α-Naphtol reducirt.

Tetrachlorketonaphtalin (Dichlor-α-Naphtochinonchlorid) $C_{10}H_4Cl_4O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CCl_2\\CCl:\dot{C}Cl\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO:CCl\\CCl_2.\ddot{C}Cl\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen beim Einleiten von überschüssigem Chlor in ein nicht gekühltes Gemisch aus 1 Thl. Trichlor-α-Naphtol und 10 Thln. Eisessig (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1040). Beim Stehen krystallisirt die α-Modifikation aus. Die Mutterlauge wird verdunstet, der Rückstand aus Aether umkrystallisirt und die Krystalle mechanisch ausgelesen.

α-Derivat. Rhomboëderartige Krystalle. Schmelzp.: 104—105°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol oder heifser Essigsäure.

β-Derivat. Entsteht auch durch Uebergiefsen von Pentachlorketonaphtalin, gelöst in absolutem Alkohol, mit alkoholischer Kalilauge (Z., K.). Das α-Derivat wandelt sich, beim Kochen mit Alkohol, theilweise in das β-Derivat um; dabei entsteht gleichzeitig Dichlor-α-Naphtochinon. — Rhombische Krystalle, die am Lichte rasch amethystfarbig werden.

Beide Modifikationen gehen, durch Kochen mit verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure, in Dichlor-α-Naphtochinon über. Beim Erwärmen mit verdünntem alkoholischem Kali liefern sie Chloroxynaphtochinon. Mit koncentrirter, wässeriger Kalilauge und einigen Tropfen Alkohol entsteht Dichloroxyindencarbonsäure $C_{10}H_8Cl_2O_3$. Beim Eintröpfeln koncentrirter, wässeriger Kalilauge in eine warme Lösung in absolutem Alkohol entsteht ein Chloroxy-β-Naphtochinonäthyläther $C_{10}H_4ClO_3.C_2H_5$ (?). Wird von $SnCl_2$ oder Na_2SO_3 zu Trichlor-α-Naphtol reducirt. Beim Erhitzen mit Braunstein und koncentrirter HCl auf 140° entsteht Hexachlorketohydronaphtalin $C_{10}H_4Cl_6O_2$. Alkoholisches Anilin erzeugt Chloranilidonaphtochinonanilid $N(C_6H_5).C_{10}H_4ClO.NH(C_6H_5)$.

Pentachlorketohydronaphtalin $C_{10}H_5Cl_5O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CCl_2\\CCl_2.\dot{C}HCl\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Sättigen einer abgekühlten Lösung von 1 Thl. α-Naphtol in 10 Thln. Eisessig mit Chlor (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1044). Man lässt einige Zeit stehen, sättigt nöthigenfalls nochmals mit Chlor und fällt schliefslich mit Wasser. — Klare, monokline Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 156—157°. Kaum löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in heifsem Benzol. Verliert oberhalb 200° Salzsäure. Wird von $SnCl_2$ zu Trichlorketonaphtalin $C_{10}H_{15}Cl_3O$ und von Na_2SO_3 zu Trichlor-α-Naphtol reducirt. KJ bewirkt, in alkoholischer Lösung, Reduktion zunächst zu Tetrachlorketonaphtalin und dann zu Trichlor-α-Naphtol. Wird durch Erhitzen mit verdünntem Alkohol oder Essigsäure auf 120—130° zu Dichlor-α-Naphtochinon reducirt. Beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol und überschüssiger Natronlauge entsteht Chloroxynaphtochinon. Mit koncentrirter, wässeriger Kalilauge und wenig Alkohol entsteht Dichloroxyindencarbonsäure $C_{10}H_8Cl_2O_3$. Anilin erzeugt Chloranilidonapthochinonanilid. Beim Behandeln einer alkolischen Lösung mit verdünntem Alkali entstehen α- und β-Tetrachlorketonaphtalin.

Hexachlorketohydronaphtalin $C_{10}H_4Cl_6O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO:\dot{C}Cl_2\\CCl_2.CCl_2\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Tetrachlorketonaphtalin mit 1 Thl. Braunstein und 15 Thln. koncentrirter Salzsäure auf 140—150° (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1046). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 130°. Schwer löslich in Aether, leicht in Benzol und in heifsem Alkohol. Wird durch Reduktionsmittel in Trichlor-α-Naphtol umgewandelt. Anilin wirkt nicht ein. Mit Alkohol und Kalilauge die Säure $C_{10}H_5Cl_3O_3$.

Trichlordiketohydronaphtalin $C_{10}H_5Cl_3O_2$ s. S. 202.

Tetrachlordiketohydronaphtalin $C_{10}H_4Cl_4O_2$ s. S. 202.

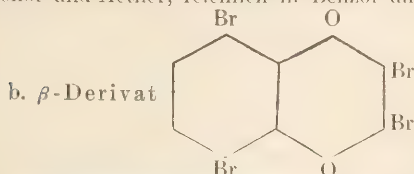
Dibromnaphtochinon $C_{10}H_4Br_2O_2$. a. α-Dibromnaphtochinon. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. α-Naphtol oder Dinitro-α-Naphtol mit 2 Thln. Jod, 7 Thln. Brom und viel Wasser, am Kühler. Das Produkt wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1065). — Kleine Körner. Schmelzp.: 149,5°; die sublimirte Substanz schmilzt bei 151,5°. 1 Thl. löst sich bei 13° in 102 Thln. Alkohol (von 98%). Sehr wenig löslich in Aether, Benzol und kaltem Eisessig; leicht in siedendem Weingeist oder Eisessig. Sublimirt nicht ganz unzersetzt. Wird von Alkalien leicht zersetzt in HBr und Bromoxynaphtochinon.

b. **o-Dibromnaphtochinon** (O : Br : Br : O = 1 : 2 : 3 : 4). *Darstellung.* Man löst 1 Thl. α-Naphtochinon in 16 Thln. Eisessig, giebt ½ Thl. Jod und 2½ Thle. Brom hinzu und erhitzt am Kühler. Ist die Reaktion beendet, so verjagt man, durch Kochen, das freie Brom und den Bromwasserstoff und wäscht das, beim Erkalten auskrystallisirte, Produkt

mit Alkohol (MILLER, *Ж.* 16, 419). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 218°. Löst sich bei 14° in mehr als 1000 Thln. Alkohol (von 98%). Wenig löslich in Aether, Ligroïn und Essigsäure. Krystallisirt unverändert aus warmer, rauchender Salpetersäure. Liefert mit Anilin Bromanilidonaphtochinon.

c. **p-Dibromnaphtochinon** (O : O : Br : Br = 1 : 4 : 1' : 4') (?). *Bildung.* Entsteht, neben Dibromphtalid $C_8H_4Br_2O_2$, beim Vermischen der Lösung von 30 g (1,4) Dibromnaphtalin in 800 g Eisessig mit der Lösung von 60 g CrO_3 in 400 g Eisessig (GUARESCHI, *A.* 222, 280). — *Darstellung.* Nach beendeter Reaktion erhitzt man das Gemisch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade und fällt dann mit dem 4—5 fachen Volumen Wasser. Hierbei bleibt Dibromphtalid gelöst. Das gefällte Dibromnaphtochinon wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171—173°. Sublimirt nicht unzersetzt, verflüchtigt sich aber mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser. 1 Thl. löst sich bei 16° in 290—300 Thln. Alkohol (von 95%). Wird durch $KMnO_4$ leicht oxydirt. Ist ein Derivat des β-Naphtochinons?

Tetrabromnaphtochinon $C_{10}H_2Br_4O_2$ a. α-Derivat. *Bildung.* Beim Kochen von Pentabrom-α-Naphtol mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2489). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 265°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, reichlich in Benzol und Eisessig. Sublimirt in goldgelben Blättchen.

b. β-Derivat 

(?). *Bildung.* Bei 1½ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade der Lösungen von 1 g α-Tetrabromnaphtalin (Schmelzp.: 175°) in 120 g Eisessig und von 5 g CrO_3 in 90 g Eisessig (GUARESCHI, *G.* 16, 150). — Orangegelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 221—225°. Sublimirt in gelben Nadeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Methylamidonaphtochinon $C_{11}H_9NO_2 = (NH.CH_3)C_{10}H_5O_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von α-Naphtochinon mit einer überschüssigen, durch Essigsäure neutralisirten, Lösung von Methylamin, verdunstet nahe zur Trockne, giebt dann Wasser hinzu, löst den Niederschlag in Alkohol und behandelt die Lösung mit Thierkohle (PLIMPTON, *Soc.* 37, 639). — Hellrothe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 232°. Leicht löslich in Alkohol. Giebt, beim Erhitzen mit wässeriger, schwefliger Säure auf 150°, ein sehr unbeständiges, farbloses Reduktionsprodukt.

Dimethylamidonaphtochinon $C_{12}H_{11}NO_2 = [N(CH_3)_2]C_{10}H_5O_2$. *Darstellung.* Durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von α-Naphtochinon mit essigsaurem Dimethylamin an der Luft (PLIMPTON). — Hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 118°. Wird durch Sn und HCl leicht reducirt.

Aethylamidonaphtochinon $C_{12}H_{11}NO_2 = (NH.C_2H_5)C_{10}H_5O_2$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 139—140° (PLIMPTON). Sublimirt unzersetzt in langen, glänzenden Nadeln. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroïn.

Anilidonaphtochinon $C_{16}H_{11}NO_2 = (NH.C_6H_5)C_{10}H_5O_2$. *Bildung.* Entsteht nicht nur aus α-Naphtochinon und Anilin, sondern auch beim Stehen einer alkoholischen, mit Anilin versetzten, Lösung von α-Hydronaphtochinon, an der Luft (PLIMPTON). Beim Kochen von Oxynaphtochinon mit Essigsäure und Anilin (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 82). — *Darstellung.* Man erwärmt eine alkoholische Lösung von (1 Thl.) Naphtochinon mit überschüssigem (2 Thle.) Anilin, fällt die Lösung mit Wasser und Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus wässerigem Alkohol um. — Glänzende, rothe, lange Nadeln. Schmelzp.: 190—191°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Benzol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn; unlöslich in kalter Natronlauge; löst sich mit Purpurfarbe in alkoholischem Kali. Wird von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Zersetzt sich, beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Alkohol oder beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, in Anilin und Oxynaphtochinon. Mit Zn und HCl oder mit $(NH_4)_2S$ entsteht ein farbloses, unbeständiges Reduktionsprodukt. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Anilin (und Alkohol) auf 200°.

p-Bromanilidonaphtochinon $C_{16}H_{10}BrNO_2 = NH(C_6H_4Br).C_{10}H_5O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Naphtochinon oder Oxynaphtochinon mit p-Bromanilin; beim Kochen von Bromanilidobromnaphtochinon mit alkoholischem Kali (BALTZER, *B.* 14, 1902). — Rothe Nadeln (aus Essigsäure oder Toluol). Schmelzp.: 266—269°. Zerfällt durch Alkalien oder Säuren in Oxynaphtochinon und p-Bromanilin.

Nitranilidonaphtochinon $C_{16}H_{10}N_2O_4 = NH(C_6H_4.NO_2).C_{10}H_5O_2$. a. m-Nitranilid.

Bildung. Durch längeres Kochen von α-Naphtochinon mit m-Nitranilin und Alkohol (BALTZER, *B.* 14, 1902). — Gleicht dem p-Nitranilid. Schmilzt oberhalb 270°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig.

b. p-Nitranilid. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Anilidonaphtochinon mit salpetriger Säure oder mit rauchender Salpetersäure; beim Kochen von α-Naphtochinon mit p-Nitranilin und Alkohol oder von Oxynaphtochinon mit p-Nitranilin und Eisessig (BALTZER). — Flache, rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 270°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in heifsem Toluol und Eisessig, leicht in Vitriolöl; unlöslich in Soda. Wird beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure langsam zerlegt in Oxynaphtochinon und p-Nitranilin.

Aethylanilidonaphtochinon $C_{18}H_{15}NO_2 = N(C_2H_5)(C_6H_5).C_{10}H_5O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 2 Thln. α-Naphtochinon, 5 Thln. Eisessig und 3 Thln. Aethylanilin (ELSBACH, *B.* 15, 1810). Daneben entsteht ein gelblichgrüner, krystallinischer Körper $C_{20}H_{10}O_4$ (α-Dinaphtodichinon?), der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Man versetzt, nach beendeter Reaktion, die Flüssigkeit mit etwas Alkohol, filtrirt und krystallisirt die aus dem Filtrate sich ausscheidenden Krystalle aus Alkohol um. — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge, löslich in Eisessig und Alkohol mit violetter, in Aether mit rosa Farbe. Wird von koncentrirter Natronlauge schwer angegriffen. Schwache Base. — $C_{18}H_{15}NO_2.HCl$. Fällt in hellgelben Nadeln aus, wenn eine ätherische Lösung von Aethylanilidonaphtochinon mit salzsäurehaltigem Aether versetzt wird. Schmilzt unter Zersetzung bei 225—230°. Unlöslich in Aether, wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

Diphenylamidonaphtochinon $C_{22}H_{17}NO_2$ (?) = $[N(C_6H_5)_2]C_{10}H_5O_2$. *Bildung.* Diphenylamin verbindet sich mit α-Naphtochinon nur bei Gegenwart von HCl. Die Lösung beider Körper in Alkohol wird mit starker Salzsäure (10 ccm auf je 5 g Naphtochinon) versetzt, 20 Minuten lang im Wasserbade gekocht und dann mit Wasser gefällt. Den Niederschlag löst man in Alkohol, fällt die heifse Lösung mit HCl, erwärmt den Niederschlag mit Sodalösung und fällt ihn dann wiederholt aus seiner Lösung in Benzol durch Ligroïn. Schliefslich wird die Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt (PLIMPTON). — Purpurfarbene Nadeln. Schmelzp.: 164°. Wird von wässeriger, schwefliger Säure bei 150° in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das an der Luft wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeht.

Acetylderivat $C_{24}H_{19}NO_3 = C_{22}H_{16}(C_2H_3O)NO_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Diphenylamidonaphtochinon mit Essigsäureanhydrid auf 120° (P.). — Kleine, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 172—173°.

Toluidonaphtochinon $C_{17}H_{13}NO_2 = NH(C_7H_7).C_{10}H_5O_2$. a. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Toluidin und α-Naphtochinon. Wird leichter rein erhalten durch Kochen von Oxy-α-Naphtochinon mit (2 Thln.) o-Toluidin und etwas Alkohol (ELSBACH, *B.* 15, 689). — Hellrothe, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—142°. Unlöslich in Alkalien.

b. p-Derivat. *Bildung.* Aus α-Naphtochinon und p-Toluidin (PLIMPTON). Beim Erhitzen von Oxynaphtochinon mit p-Toluidin und Alkohol (ELSBACH). Beim Erhitzen von p-Toluido-β-Naphtochinon mit Eisessig auf 150° (ELSBACH). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 200° (P.); 202—203° (E.). Unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge; löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe.

Naphtochinonphenylendiamin $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_5O_2.NH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Nitranilidonaphtochinon mit alkoholischem Schwefelammonium (BALTZER). — Feine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—177°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Toluol. Liefert bei der Spaltung Oxynaphtochinon.

Acetamidonaphtochinon $C_{12}H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_5O_2$ (?). *Bildung.* Diamido-α-Naphtoltriacetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_5(NH.C_2H_3O)_2$ löst sich langsam in verdünnter Kalilauge. Säuert man die Lösung mit HCl an und giebt $FeCl_3$ hinzu, so fällt Acetamidonaphtochinon aus (MEERSON, *B.* 21, 1196). Diacetdiimido-α-Naphtol löst sich in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) unter Bildung von Acetamidonaphtochinon (MEERSON). — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 198° unter Zersetzung.

Bromacetamidonaphtochinon $C_{12}H_8BrNO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_4BrO_2$ (?). *Bildung.* Aus Acetamidonaphtochinon und Brom, gelöst in Eisessig (MEERSON, *B.* 21, 1199). — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 205° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol.

Identisch mit S. 191 (?).

Methylamidochlornaphtochinon $C_{11}H_8ClNO_2 = NH(CH_3).C_{10}H_4ClO_2$. *Darstellung.* Aus Dichlornaphtochinon und Methylamin, in alkoholischer Lösung (PLAGEMANN, *B.* 15, 485). — Röthlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Alhohol.

Dimethylamidochlornaphtochinon $C_{12}H_{10}ClNO_2 = N(CH_3)_2.C_{10}H_4ClO_2$. *Bildung.* Aus Dichlornaphtochinon und Dimethylamin (PLAGEMANN). — Scharlachrothe Nadeln. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol.

Aethylamidochlornaphtochinon $C_{12}H_{10}ClNO_2 = NH(C_2H_5).C_{10}H_4ClO_2$. *Bildung.* Aus Dichlornaphtochinon und Aethylamin (PLAGEMANN). — Bräunlichrothe Nadeln. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol.

Anilidochlornaphtochinon $C_{16}H_{10}ClNO_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_4ClO$. a. *α*-Derivat. *Bildung.* Aus *α*-Dichlornaphtochinon (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 189) oder Chlor-*α*-Naphtochinon (Schmelzp.: 117°) (CLEVE, *B.* 21, 893; ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1039) mit Anilin und Alkohol, in der Wärme. — Lange, kupferrothe Nadeln. Schmelzp.: 202°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, leicht in heifsem Eisessig. Löst sich in Alkalien mit tiefvioletter Farbe. Löslich in Vitriolöl mit fuchsinrother Farbe. Wird von Zinnchlorür zu Chloranilidohydronaphtochinon reducirt.

Nitrosoderivat $C_{16}H_9ClN_2O_3 = N(NO)(C_6H_5).C_{10}H_4ClO_2$. *Darstellung.* Man leitet einen langsamen Strom von salpetriger Säure auf, in wenig Eisessig suspendirtes, Anilidochlornaphtochinon, mit der Vorsicht, dafs das Gemisch sich nicht zu hoch erhitzt. Dann wird sofort mit Wasser gefällt, der Niederschlag gewaschen, gepresst, über H_2SO_4 getrocknet und aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisiert (PLAGEMANN, *B.* 16, 895). — Gelbe, breite Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Benzol. Liefert, beim Auflösen in heifsem Eisessig, p-Nitranilidochlornaphtochinon. Wandelt sich, beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge, in Anilidooxynaphtochinon um.

b. *β*-Derivat. *Bildung.* Durch Kochen von Dichlornaphtochinon (Schmelzp.: 149°) mit Anilin und Alkohol (CLAUS, MÜLLER, *B.* 18, 3075). — Dunkelrothviolette Kryställchen. Schmelzp.: 155°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

β-**Chloranilidonaphtochinonanilid** $C_{22}H_{15}ClN_2O = NH(C_6H_5).C_{10}H_4Cl\langle{}^{O}_{N.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen, eisessigsauren Lösung von Pentachlorketohydronaphtalin $C_6H_4\langle{}^{CO.CCl_2}_{CCl_2.CHCl}$ (S. 187) mit überschüssigem Anilin (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1046). — Tiefrothe, glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und HCl, leicht in Chloranilidonaphtochinon und Anilin. — $(C_{22}H_{15}ClN_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, schwarzviolette, metallglänzende Blättchen.

p-Bromanilidochlornaphtochinon $C_{16}H_9ClBrNO_2 = NH(C_6H_4Br).C_{10}H_4ClO_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Dichlornaphtochinon, p-Bromanilin und Eisessig auf 170—180°; durch Uebergiefsen von, in CS_2 vertheiltem, Anilidochlornaphtochinon mit Brom (PLAGEMANN, *B.* 15, 486). — Kirschroth. Schmelzp.: 262°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Nitranilidochlornaphtochinon $C_{16}H_9ClN_2O_4 = NH(C_6H_4.NO_2).C_{10}H_4ClO_2$. a. m-Nitroderivat. *Bildung.* Aus Dichlornaphtochinon und m-Nitranilin (PLAGEMANN, *B.* 15, 485). — Gelbrothe, schwerlösliche Nadeln. Schmelzp.: 245°.

b. p-Nitroderivat. *Bildung.* Aus p-Nitranilin und Dichlornaphtochinon; beim Erwärmen einer essigsauren Lösung von Anilidochlornaphtochinon mit Salpetersäure (PLAGEMANN, *B.* 15, 485). Beim Erhitzen des Nitrosoderivates von Anilidochlornaphtochinon mit Eisessig (PLAGEMANN, *B.* 16, 895). — Ziegelrothe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 282°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Eisessig.

o-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{12}ClNO_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_{10}H_4ClO_2$. a. *α*-Derivat. *Darstellung.* Aus *α*-Dichlornaphtochinon und o-Toluidin (PLAGEMANN, *B.* 15, 487). — Kupferroth, metallglänzend. Schmelzp.: 152°.

b. *β*-Derivat. *Bildung.* Aus Dichlornaphtochinon (Schmelzp.: 149°) und o-Toluidin (CLAUS, MÜLLER, *B.* 18, 3075). — Schmelzp.: 175°.

Brom-o-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClBrNO_2 = CH_3.C_6H_3Br.NH.C_{10}H_4ClO_2$. *Darstellung.* Durch Bromiren von o-Toluidochlornaphtochinon (PLAGEMANN, *B.* 15, 487). — Kirschroth. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in Natronlauge mit tiefvioletter Farbe.

Nitro-o-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClN_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.C_{10}H_4ClO_2$. *Darstellung.* Durch Nitriren von o-Toluidochlornaphtochinon (PLAGEMANN, *B.* 15, 487). — Ziegelroth. Schmelzp.: 230°.

p-Toluidochlornaphtochinon $CH_3.C_6H_4.NH.C_{10}H_4ClO_2$. a. *α*-Derivat. *Darstellung.* Aus *α*-Dichlornaphtochinon, p-Toluidin und Alkohol oder Eisessig (PLAGEMANN, *B.* 15, 487). — Metallglänzende, carmoisinrothe Prismen. Schmelzp.: 196°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Löslich in Natron mit tiefvioletter Farbe.

b. β-Derivat. *Bildung.* Aus Dichlornaphtochinon (Schmelzp.: 149°) und p-Toluidin (CLAUS, MÜLLER, *B.* 18, 3075). — Schmelzp.: 164°.

Brom-p-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClBrNO_2 = CH_3.C_6H_3Br.NH.C_{10}H_4ClO_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in, mit CS_2 übergossenes, p-Toluidochlornaphtochinon (PLAGEMANN, *B.* 15, 487). — Kirschrothe, seideglänzende pilzförmig zusammengewachsene Nädelchen. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Die Lösung in Natron ist tief violett gefärbt.

Nitro-p-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClN_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.C_{10}H_4ClO_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von p-Toluidochlornaphtochinon mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (PLAGEMANN, *B.* 15, 487). — Ziegelrothe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 236—240°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Anilidodichlornaphtochinon $C_{16}H_9Cl_2NO_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_3Cl_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Trichlornaphtochinon (erhalten durch Oxydation von Trichlornaphtalin [aus β-Naphtol-β-Disulfonsäure und PCl_5]) mit Anilin (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 3178). — Rothviolette Blättchen. Schmelzp.: 228°. Sublimirt ziemlich schwer. Schwer löslich in Alkohol.

Anilidotetrachlornaphtochinon $C_{16}H_7Cl_4NO_2 = C_6Cl_4.C_4\left\langle\begin{matrix}O.NH(C_6H_5)\\O.H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Pentachlornaphtochinon mit Anilin und Alkohol (CLAUS, WENZLIK, *B.* 19, 1169). — Dunkelrothe Blättchen (aus Alkohol.) Schmelzp.: 240°.

Bromamidonaphtochinon $C_{10}H_6BrNO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.C.NH_2\\CO.\dot{C}.Br\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Bromamidonaphtochinonimid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO \quad C.NH_2\\C(NH).\dot{C}Br\end{matrix}\right.$ (S. 192) mit viel Wasser, unter mehrmaligem Zusatz von etwas H_2SO_4, bis die Lösung nicht mehr durch NH_3 gefällt wird (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 1514). — Intensiv orangefarbene, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 205°. Sublimirt unzersetzt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Alkalien, in NH_3 und Bromoxy-α-Naphtochinon. Brom erzeugt die Verbindung $C_{10}H_6Br_2O_4$ u. a. Körper.

Acetylderivat $C_{12}H_8BrNO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_4BrO_2$. Schwefelgelbe Blättchen. Schmelzp.: 136—137° (ZINCKE, GERLAND).

Anilidobromnaphtochinon $C_{16}H_{10}BrNO_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_4BrO_2$. a. α-Derivat $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\,C.Br\\CO.\dot{C}.NH.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus Bromoxynaphtochinon und Anilin (BALTZER, *B.* 14, 1902). Beim Behandeln von Brom-β-Naphtochinon (Schmelzp.: 200°) mit Anilin und Eisessig (BRÖMME, *B.* 21, 389). — Rubinrothe, vier- und achtseitige Prismen. Schmelzp.: 165—166°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol und heifser Essigsäure. Zerfällt, schon beim Lösen in kalter Natronlauge, in Anilin und Bromoxynaphtochinon.

b. o-Anilidobromnaphtochinon (O : Br : N : O = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Kochen von 10 Thln. o-Dibromnaphtochinon mit 10 Thln. Anilin und 400 Thln Alkohol (MILLER, *Ж.* 16, 420). — Rothe, metallglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 194°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Kalte Kalilauge ist ohne Wirkung. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge oder mit verdünnter H_2SO_4, in Anilin und Bromoxynaphtochinon.

p- **Bromanilidobromnaphtochinon** $C_{16}H_9Br_2NO_2 = NH(C_6H_4Br).C_{10}H_4BrO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anilidonaphtochinon mit (2 Mol.) Brom, in Gegenwart von CS_2 oder Eisessig; bei längerem Kochen von Bromoxychinon mit p-Bromanilin und Eisessig (BALTZER, *A.* 14, 1901). — Tiefrothe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 238—240°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure, in p-Bromanilin und Bromoxynaphtochinon. Wird von wässeriger, schwefliger Säure nicht angegriffen. Mit Schwefelammonium oder mit Zinn und Salzsäure entstehen Reduktionsprodukte, die beim Stehen an der Luft wieder in Bromanilidobromnaphtochinon übergehen. Löst sich mit blauer Farbe in alkoholischem Kali und liefert beim Kochen damit Bromanilidonaphtochinon.

Amidonaphtochinonimid (Diimidonaphtol) $C_{10}H_8N_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO \quad C.NH_2\\C(NH).\dot{C}H\end{matrix}\right.$ *Bildung.* Bei der Oxydation von Diamidonaphtol (MARTIUS, GRIESS, *A.* 134, 377). $C_{10}H_{10}N_2O + O = C_{10}H_8N_2O + H_2O$. — *Darstellung.* Man reducirt Dinitro-α-Naphtol mit Sn und HCl, fällt das gelöste Zinn durch Zinkstreifen und versetzt die vom Zink abgegossene Lösung mit Eisenchlorid. Das gefällte salzsaure Diimidonaphtol wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann durch NH_3 zerlegt (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 307). — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Geht beim Erwärmen mit Wasser in Oximidonaphtol $C_{10}H_7NO_2$ und mit Alkalien

in Oxynaphtochinon $C_{10}H_6O_3$ über. Wie die Alkalien, so wirkt auch verdünnte Salzsäure bei 120°. Reduktionsmittel (H_2S, Natriumamalgam, Sn und HCl, Zn und H_2SO_4 . .) bewirken Reduktion zu Diamido-α-Naphtol. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Diphenyldiimidonaphtol. Liefert mit Brom die Verbindungen $C_{10}H_6Br_3NO_3$, Dibromdiketohydrinden $C_9H_4Br_2O_2$ u. s. w.

Salze: GRÄBE, LUDWIG. — $C_{10}H_8N_2O.HCl$. Dunkelrothe, metallgrünglänzende, monokline Säulen und Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in starker Salzsäure. — $2(C_{10}H_8N_2O.HCl).PtCl_4$. Lange, rothe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_8N_2O).H_2SO_4$. Rothe Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_8N_2O.H_2CrO_4$. Rothe Nadeln. 1 Thl. löst sich in 767 Thln. Wasser von 12,5°, viel leichter in heifsem Wasser (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1316).

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_{10}H_6N_2O(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Diimidonaphtol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrird (MEERSON, *B.* 21, 1199). — Dunkelgelbe, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 178° unter Zersetzung. Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von Acetamidonaphtochinon.

β-Bromamido-α-Naphtochinonimid $C_{10}H_7BrN_2O = C_6H_4\langle{CO—C.NH_2 \atop C.NH.CBr}$. *Bildung.* Man zerreibt 10 g des Zinndoppelsalzes des Diamido-α-Naphtols mit Eisessig und läfst langsam 5—6 ccm Brom zufliefsen (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 1513). Man wäscht das Produkt mit Eisessig, zerlegt es durch koncentrirtes NH_3 und krystallisirt es dann aus Alkohol um. — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 200,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und heifsem Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in NH_3 und Bromamidonaphtochinon. Beim Kochen mit Alkalien erfolgt Spaltung in NH_3 und Bromoxynaphtochinonimid $C_{10}H_6BrNO_2$. Brom erzeugt die Verbindungen $C_{10}H_6Br_3NO_3$ und $C_9H_4Br_2O_2$. — Einsäurige Base. $C_{10}H_7BrN_2O.HCl + 2H_2O$. Rothe Nadeln. — $(C_{10}H_7BrN_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Braune Nadeln (aus Alkohol).

Verbindung $C_{10}H_6Br_3NO_3 = CBr_3.CO.C_6H_4.C(NH).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromdiketohydrinden $C_9H_4Br_2O_2$, beim Eintragen von überschüssigem Brom in eine warme, wässerige Lösung von salzsaurem Amidonaphtochinonimid (KRONFELD, *B.* 17, 716). $C_{10}H_8N_2O + 6Br + 2H_2O = C_{10}H_6Br_3NO_3 + 3HBr + NH_3$. Der erhaltene gelbe, krystallinische Niederschlag wird mit $CHCl_3$ behandelt, wodurch der Körper $C_9H_4Br_2O_2$ in Lösung geht. Den Rückstand krystallisirt man zunächst aus Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und dann aus heifsem Alkohol oder Toluol um. Die Verbindungen $C_{10}H_6Br_3NO$ und $C_9H_4Br_2O_2$ entstehen auch bei der Einwirkung von Brom auf eine heifse, wässerige Lösung von Bromamidonaphtochinonimid $C_{10}H_7BrN_2O$ und auf Bromoxynaphtochinonimid (Z., G., *B.* 20, 3218). — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 213°. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in CO_2, Brom und den Körper $C_9H_6Br_2NO$. Wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien, schon in der Kälte, zersetzt, unter Bildung von Bromoform und Phtalimid $C_6H_4(CO)_2.NH$.

Verbindung $C_9H_6Br_2NO$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{10}H_6Br_3NO_3$ über den Schmelzpunkt oder besser mit Vitriolöl auf 140° (KRONFELD, *B.* 17, 718). $C_{10}H_6Br_3NO_3 = C_9H_6Br_2NO + CO_2 + Br_2$. — Lange, gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 237°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$, unlöslich in Wasser. Unzersetzt löslich in heifsen, verdünnten Alkalien. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkalien. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen CO_2, HBr, Phtalsäure und Brom.

Dibromtriketonaphtalinhydrat $C_{10}H_6Br_2O_4 = C_6H_4\langle{CO.C(OH)_2 \atop CO.CBr_2}$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Eintröpfeln von überschüssigem Brom in eine Lösung von Bromoxynaphtochinon oder Bromamidonaphtochinon in Essigsäure (von 50%) (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3220). Man krystallisirt das Produkt aus einem Gemisch von Essigsäure und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) um. — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 114—115°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether, weniger leicht in Benzol oder Ligroïn. Löslich in Alkalien. Wandelt sich, beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Benzol, mit Alkohol oder mit verdünnter Essigsäure in Bromoxynaphtochinon um. Beim Kochen mit Wasser entstehen Bromoxynaphtochinon und Dibromdiketohydrinden $C_9H_4Br_2O_2$. Salzsäure erzeugt Chloroxynaphtochinon. Alkalien bewirken Spaltung in CO_2, HBr und den Körper $C_9H_5BrO_2$, der aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, gefällt wird. Derselbe krystallisirt aus Benzol in Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 118—119°.

Verbindung $C_{10}H_6ClBrO_4$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine essigsaure Lösung von Chloroxynaphtochinon oder beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von Bromoxynaphtochinon (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3227). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Nadeln. Schmelzp.: 104—105°. Wird von Anilin in Chlor-

oxynaphtochinon zurückverwandelt. Beim Kochen mit Wasser entstehen Chloroxynaphtochinon und das Diketon $C_9H_4BrClO_2$ (Schmelzp.: 147°).

Oxynaptochinon $C_{10}H_6O_3 = OH.C_{10}H_5O_2$. a. α-Oxynaphtochinon (Juglon' Nucin) (O:O:OH = 1:4:1'). *Bildung.* Bei der Oxydation des in den grünen Theilen des Wallnussbaumes vorkommenden α-Hydrojuglons (MYLIUS, *B.* 17, 2411; vgl. VOGEL, REISCHAUER, *J.* 1858, 533; R., *B.* 10, 1544). Bei eintägigem Stehen von Dioxynaphtalin $C_{10}H_6(OH)_2$ (OH : OH = 1 : 1' oder 4') mit Chromsäuregemisch (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 20, 939). — *Darstellung.* Man digerirt je 4 kg frischer, reifer Wallnussschalen 24 Stunden lang mit je 3 kg Aether, in der Kälte, schüttelt die ätherische Lösung mit Chromsäurelösung (10 g $K_2Cr_2O_7$, 13 g H_2SO_4, 500 g Wasser) um beigemengtes Hydrojuglon zu oxydiren, verdunstet dann die ätherische Lösung und kocht das auskrystallisirte Juglon wiederholt mit kleinen Mengen Aether aus. Es wird dann in nicht zu wenig Chloroform gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volumen Ligroïn versetzt und nach dem Filtriren verdunstet (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 18, 204). — Gelbrothe bis braunrothe Nadeln oder Prismen (aus $CHCl_3$). Wird oberhalb 125° allmählich dunkler und ist bei 160° tief braunschwarz. Schmilzt bei 151—154° (B., S., vgl. *B.* 17, 1947). Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in heifsem Eisessig, wenig in Aether und Ligroïn. Löst sich in sehr verdünnter Natronlauge mit Purpurfarbe, die bald braun wird. Sublimirt nicht unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung färbt die Haut langsam tief gelbbraun. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl mit intensiv blutrother Farbe. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, an der Luft zu Oxyjuglon. Wird von $KMnO_4$ total verbrannt. Wird von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd zu v-Oxyphtalsäure oxydirt. Beim Kochen mit verdünnter HNO_3 entsteht Dinitro-v-Oxyphtalsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Naphtalin (BERNTHSEN). Geht durch Reduktion in α-Hydrojuglon $C_{10}H_8O_3$ über. Verbindet sich mit 1 und 2 Mol. Hydroxylamin.

Beim Kochen von Juglon mit Wasser entsteht ein grünbraunes **Pulver** $C_{20}H_{20}O_7$ (?), das in Wasser, Alkohol u. s. w. unlöslich ist, sich aber in Alkalien mit tiefvioletter Farbe löst (MYLIUS, *B.* 18, 474).

$Cu(C_{10}H_5O_3)_2$. Wird durch Versetzen einer alkoholischen Juglonsösung mit Kupferacetat in bronzefarbenen, metallglänzenden, kleinen Krystallen erhalten (R.). Dunkelviolette, mikroskopische Prismen; unlöslich in Wasser (MYLIUS, *B.* 18, 464).

Acetyljuglon $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_5O_3.C_2H_3O$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Juglon mit (4—5 Thln.) Essigsäureanhydrid (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 18, 206). Beim Behandeln von α-Dioxynaphtalindiacetat mit überschüssiger Chromsäure (BERNTHSEN, SEMPER, 20, 940). — Hellgelbe, fettglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 154—155°. Sublimirt in langen, dünnen Blättern. Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, mäfsig leicht in Aether, CS_2 und Ligroïn, leicht in Benzol, ungemein leicht in $CHCl_3$. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird schon durch verdünnte, kalte, wässerige Natronlauge verseift. Löst sich in alkoholischen Kali mit grüner Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung schmutzig violettbraun. Liefert, beim Kochem mit salzsaurem Hydroxylamin, Jugloxim.

Jugloxim $C_{10}H_7NO_3 = OH.C_{10}H_5(N.OH)O$. *Bildung.* Bei 1—2 stündigem Kochen von je 5 g Juglon mit 100 g Alkohol und 4,2 g reinem Hydroxylaminhydrochlorid und einigen Tropfen Salzsäure (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 18, 208; 20, 940). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag wiederholt aus verdünntem Alkohol und dann aus Eisessig um. — Rothe, stark glänzende Nadeln oder dünne Prismen. Schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 187—187,5°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol oder Eisessig, weniger in Aether, sehr wenig in Wasser. Löst sich in Vitriolöl und in verdünnter Natronlauge mit intensiv blutrother Farbe.

Juglondioxim $C_{10}H_8N_2O_3 = OH.C_{10}H_5(N.OH)_2$. *Bildung.* Aus Juglon und 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin bei 140° (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 19, 168). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Verpufft bei 225°. Schwer löslich in Alkohol. Löst sich in Eisessig weit schwerer als Jugloxim. Löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe..

Hydrojuglone $C_{10}H_8O_3$. *Vorkommen.* In allen grünen Theilen des Wallnussbaumes (Juglans regia); die Schalen der reifen Nüsse enthalten kein Hydrojuglon (MYLIUS, *B.* 17, 2412). — *Bildung.* Bei der Reduktion von Juglon entsteht nur α-Hydrojuglon (MYLIUS). — *Darstellung.* Die unreifen Wallnussschalen werden mit salzsäurehaltigem Wasser und etwas $SnCl_2$ ausgekocht, die wässerigen Auszüge mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Den Rückstand kocht man mit zinnchlorürhaltigem Wasser aus, schüttelt die wässerige Lösung mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung und behandelt den Rückstand mit $CHCl_3$. Hierdurch wird β-Hydrojuglon gelöst, während α-Hydrojuglon ungelöst bleibt (MYLIUS, *B.* 18, 2567).

a. α-Hydrojuglon. Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 168—170°. Löslich in 200 Thln. Wasser von 25°, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; unlöslich in $CHCl_3$; fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Wird durch Brom oder Eisenchlorid in Juglon übergeführt. Leicht löslich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe, die an der Luft schnell in roth übergeht. Beim Schmelzen mit Kali entsteht m-Oxybenzoësäure, neben Phenol, Salicylsäure und Brenzkatechin (M., *B.* 18, 475). Säureanhydride wandeln α-Hydrojuglon in β-Hydrojuglon um; es entstehen Ester des β-Hydrojuglons. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wandelt sich β-Hydrojuglon in α-Hydrojuglon um. Mit Dimethylamin entsteht, an der Luft, die Verbindung $C_{12}H_5O_3.N(CH_3)_2$. — Giftig.

Verbindung $C_{12}H_{11}NO_3 = C_{10}H_5O_3.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Hydrojuglon mit Dimethylamin an der Luft (Mylius, *B.* 17, 2413). — Rothe, glänzende Tafeln.

b. β-Hydrojuglon. Findet sich in viel kleinerer Menge als das α-Hydrojuglon in den grünen Theilen des Wallnussbaumes (Mylius, *B.* 17, 2412; 18, 2569). — Silberglänzende, dünne, sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96—97°. Löslich in 900—1000 Thln. Wasser von 25°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in α-Hydrojuglon um. Verhält sich gegen Kali wie α-Hydrojuglon. Wird durch Eisenchlorid tief rothgelb. Geht durch Kochen mit saurer Eisenchloridlösung in Juglon über.

Triacetylderivat $C_{16}H_{14}O_6 = C_{10}H_5O_3(C_2H_3O)_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von α- oder β-Hydrojuglon mit Essigsäureanhydrid (Mylius, *B.* 18, 2569). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—130°. Unlöslich in Wasser. Wird von Alkalien oder Vitriolöl zerlegt in Essigsäure und β-Hydrojuglon. Sublimirt unzersetzt.

Tribenzoylderivat $C_{31}H_{20}O_6 = C_{10}H_5O_3(C_7H_5O)_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 228—229° (Mylius). Sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w.

b. β-Oxynaphtochinon. *Bildung.* Beim Kochen von Oximidonaphtol $C_{10}H_5(OH)\langle{}^{NH}_{O}$ (s. u.) mit Salzsäure (Martius, Griess, *A.* 134, 377) oder mit Alkalien (Graebe, Ludwig, *A.* 154, 321). $C_{10}H_7NO_2 + H_2O = C_{10}H_6O_3 + NH_3$. Beim Erhitzen von salzsaurem Diimidonaphtol mit verdünnter Salzsäure auf 180° (Diehl, Merz, *B.* 11, 1315). $C_{10}H_8N_2O + 2H_2O = C_{10}H_5(OH)O_2 + 2NH_3$. Beim Kochen von Anilido-α-Naphtochinon mit Natronlauge oder besser mit Alkohol und Schwefelsäure (Baltzer, *B.* 14, 1900). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Anilido-β-Naphtochinon mit Eisessig auf 140—150° (Zincke, *B.* 14, 1496). Leichter erfolgt diese Zerlegung beim Erhitzen von Anilido-β-Naphtochinon mit HCl (Liebermann, Jacobson, *A.* 211, 80). — *Darstellung.* Man trägt in mäfsig koncentrirte, siedende Sodalösung salzsaures Diimidonaphtol portionenweise ein und fällt die Lösung mit HCl (Diehl, Merz). — Hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 190° (Liebermann, Jacobson). Sublimirt, zum Theil unzersetzt, in röthlichgelben Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Liefert, beim Behandeln mit Sn und HCl, Trioxynaphtalin $C_{10}H_5(OH)_3$ und beim Glühen mit Zinkstaub Naphtalin. Giebt, beim Kochen mit Anilin und Essigsäure, Anilido-α-Naphtochinon. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Oxynaphtochinonphenylhydroxyd. Oxynaphtochinon und NH_3: Ludwig, Mauthner, *J.* 1880, 734. — Ziemlich starke Säure. Die Salze der Alkalien und Erden sind roth und in Wasser löslich.

Das rothe Natriumsalz wird aus der wässerigen Lösung durch Natron gefällt. — Das Baryumsalz löst sich leicht in heifsem Wasser und bildet rothe Krystalle (Graebe, Ludwig). — $Ag.C_{10}H_5O_3$. Zinnoberrothe Nadeln (aus heifsem Wasser) (G., L.).

Aethyläther $C_{12}H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_{10}H_5O_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethylbromid (Baltzer). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäure und Anilin, β-Naphtochinondianilid.

Oximidonaphtol $C_{10}H_7NO_2 = OH.C_{10}H_5\langle{}^{NH}_{O}$. *Bildung.* Beim Kochen von Diimidonaphtol mit Wasser (Martius, Griess, *A.* 134, 377). (Man versetzt salzsaures Diimidonaphtol mit NH_3 bis zur alkalischen Reaktion und kocht) (Graebe, Ludwig, *A.* 154, 318). $C_{10}H_8N_2O + H_2O = C_{10}H_7NO + NH_3$. — Gelblichrothe Nadeln. Sublimirt nur zum geringeren Theile unzersetzt. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in kalten verdünnten Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, in NH_3 und Oxynaphtochinon. Durch Reduktionsmittel entsteht Amidooxynaphtol $NH_2.C_{10}H_5(OH)_2$. — $Ag.C_{10}H_6NO_2$. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Oximidonaphtol mit 1 Mol. Natriumäthylat fällt

das Salz $Na.C_{10}H_6NO_2$ in gelben Nadeln aus. Dasselbe giebt mit $AgNO_3$ einen voluminösen, dunkelrothen Niederschlag des Silbersalzes (KRONFELD, *B.* 17, 714).

Benzal-dis-Oxynaphtochinon $C_{27}H_{16}O_6 = C_6H_5.CH[C_{10}H_4(OH).O_2]_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Benzaldehyd mit 1 Thl. Oxynaphtochinon und 2—3 Thln. Alkohol (ZINCKE, THELEN, *B.* 21, 2203). Man zieht das Produkt mit heifsem Alkohol aus und fällt die filtrirte, alkoholische Lösung mit Natron. Das Natriumsalz wird mit Alkohol ausgekocht und dann durch eine Säure zerlegt. — Hellgelbe, kleine Nadaln (aus verdünnter Essigsäure). Schmilzt bei 211—214° unter Schwarzwerden. Kaum löslich in Ligroïn; leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin scheidet sich das Hydrazid $(C_{16}H_{11}N_2O_2)_2.CH.C_6H_5$ aus.

Chloroxynaphtochinone (Chlornaphtalinsäure) $C_{10}H_5ClO_3 = OH.C_{10}H_4Cl.O_2$. a. o-Derivat (O : Cl : OH : O = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Kochen von Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ mit Salpetersäure (LAURENT, *A.* 35, 293). Beim Behandeln von α-Dichlornaphtochinon mit alkoholischem Kali (LAURENT). Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Bromoxynaphtochinon oder beim Kochen desselben mit koncentrirter HCl (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3222). Beim Erwärmen von Pentachlorketohydronaphtalin $C_{10}H_5Cl_5O$ (S. 187) mit verdünntem Alkohol und überschüssiger Natronlauge (Darstellung von Chloroxynaphtochinon). Darstellung im Grofsen: P. und E. DEPOUILLY, *Z.* 1865, 507. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 215° (ZINCKE; vgl. GRAEBE, *A.* 149, 14). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Sublimirt unzersetzt. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Phtalsäureanhydrid entsteht auch beim Glühen des Kalium- oder Baryumsalzes (GRAEBE). Wird von Reduktionsmitteln in einen farblosen Körper $[C_{10}H_4Cl(OH)_3 ?]$ übergeführt, der sich aber sehr rasch wieder zu Chloroxynaphtochinon oxydirt. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Pentachlornaphtalin; beim Glühen mit Natronkalk wird Benzol gebildet. Chlor erzeugt den Körper $C_{10}H_6Cl_2O_4$ und Brom: $C_{10}H_6ClBrO_4$. — Kräftige Säure. Die Salze sind gelb oder roth und meist sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Salze: LAURENT; WOLFF, STRECKER, *A.* 75, 14; GRAEBE; P. und E. DEPOUILLY. — $K.C_{10}H_4ClO_3$ (bei 100°). Carmoisinrothe Nadeln (L.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, seideglänzende, eigelbe, Nadeln (L.; G.). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem. — Anilinsalz $C_{10}H_5ClO_3.C_6H_5(NH_2)$. Krystalle (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3222). Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Alkalien. Wird durch Säuren gespalten.

Aethyläther. Existirt in 2 Formen, die bei 96—97° und 149—150° schmelzen (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1043).

Verbindung $C_{10}H_6Cl_2O_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von α-Chloroxynaphtochinon (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3226). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Dicke Nadeln (aus salpetersäurehaltiger Essigsäure). Schmelzp.: 105°. Regenerirt, beim Kochen mit Wasser, Chloroxynaphtochinon. Löst sich in Alkalien.

β-Chlor-β-Oxynaphtochinonimid $C_{10}H_6ClNO_2 = OH.C_{10}H_4Cl\langle{}^{O}_{NH}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen alkoholischen Lösung von Chlor-β-Naphtochinon oder Dichlor-β-Naphtochinon mit alkoholischem NH_3 (ZINCKE, *B.* 19, 2499). — Dunkle, metallglänzende Blätter. Schmelzp.: 260°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe. Liefert, bei längerem Kochen mit HCl, Chloroxynaphtochinon.

β-Chlor-β-Oxynaphtochinonanilid $C_{16}H_{10}ClNO_2 = OH.C_{10}H_4Cl\langle{}^{O}_{N.C_6H_5}$. *Bildung.* Wie das Imid $C_{10}H_6ClNO_2$ (ZINCKE). — Dunkele, metallglänzende Blätter. Schmelzp.: 253°.

b. β-Derivat. *Bildung.* Durch Kochen von Dichlornaphtochinon (Schmelzp.: 149°) mit alkoholischem Kali (CLAUS, MÜLLER, *B.* 18, 3074). — Feine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 205°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Sublimirt unzersetzt. — $Pb.\bar{A}_2$. Gelbrother Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Zinnoberrother Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Braunrother, pulveriger Niederschlag.

Trichloroxynaphtochinon $C_{10}H_3Cl_3O_3 = OH.C_{10}H_2Cl_3O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Tetrachlornaphtochinon mit alkoholischem Kali (CLAUS, *B.* 19, 1141). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 235°. Sublimirt unzersetzt. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Tetrachloroxynaphtochinon $C_{10}H_2Cl_4O_3 = C_6Cl_4.C_4\langle{}^{O.OH}_{O.H}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von β-Pentachlornaphtochinon mit alkoholischer Kalilauge (CLAUS, WENZLIK, *B.* 19, 1168). — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 265°. $Ag.C_{10}H_7Cl_4O_3$. Rother Niederschlag.

Pentachloroxynaphtochinon $C_{10}HCl_5O_3 = OH.C_{10}Cl_5O_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Perchlornaphtochinon mit Kali (LAURENT, *Gm.* 7, 66). — Gelbe Krystalle. Löslich in Alkohol und Aether. Die Alkalisalze sind roth.

Bromoxynaphtochinon $C_{10}H_5BrO_3 = OH.C_{10}H_4BrO_2$. a. α-Derivat $C_6H_4\langle{CO.C.OH \atop CO.\ddot{C}Br}$. *Bildung.* Durch Kochen von Dibrom-α-Naphtochinon mit Sodalösung; beim Kochen von Oxynaphtochinon mit Essigsäure und Brom, unter Zusatz von Jod (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1066). Beim Kochen von Bromanilidobromnaphtochinon mit verdünnter Natronlauge oder mit Alkohol und Schwefelsäure oder bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Anilido-α-Naphtochinon (BALZER, *B.* 14, 1901). Beim Behandeln von β-Brom-β-Naphtochinon mit kalter, verdünnter Natronlauge (ZINCKE, *B.* 19, 2495). Entsteht in kleiner Menge beim Bromiren von β-Naphtochinon (ZINCKE). Durch Kochen von Bromamidonaphtochinon (S. 191) mit verdünnter Natronlauge oder von Bromoxynaphtochinonimid (s. u.) mit konc. HCl (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 1515). Dibromtriketonaphtalinhydrat $C_{10}H_6Br_2O_4$ (S. 192) zerfällt, beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Benzol, mit verdünntem Alkohol oder Essigsäure, in HBrO und Bromoxynaphtochinon (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3220). Beim Behandeln von Brom-β-Naphtochinon (Schmelzp.: 200°) oder Dibrom-α-Nitroso-α-Naphtol mit Natronlauge oder mit alkoholischem NH_3 (BRÖMME, *B.* 21, 389). — Gelbe Nadeln oder Schuppen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 196,5°. Sublimirt unter starker Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und Benzol, leicht in kochendem Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Phtalsäure. Brom erzeugt den Körper $C_{10}H_6Br_2O_4$ u. a. Wandelt sich, beim Kochen mit konc. HCl oder auch beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäuregas, in Chloroxynaphtochinon um. Die Salze sind meist wenig löslich. — $K.C_{10}H_4BrO_3 + 4H_2O$. Kleine, dunkelrothe Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Löslich in 1464 Thln. Wasser von 13°. — $Ag.\bar{A}$. Kirschrother, körniger Niederschlag.

b. o-Derivat (O : Br : OH : O = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Kochen von o-Anlidobromnaphtochinon mit Kalilauge oder (langsamer) mit verdünnter H_2SO_4 (MILLER, *Ж.* 16, 420). — *Darstellung.* Man kocht 12 Thle. o-Anilidobromnaphtochinon mit 6 Thln. KOH, 60 Thln. Alkohol und 200 Thln. Wasser bis zu völliger Lösung, filtrirt kochendheiſs und zerlegt das beim Erkalten sich ausscheidende Kaliumsalz durch HCl. — Gelbe, lange Nadeln (aus heiſsem Wasser). Schmelzp.: 201—202°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem Alkohol. Wird von Salpetersäure wesentlich zu Phtalsäure oxydirt. — $K.C_{10}H_4BrO_3$. Rothe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Orangefarbener Niederschlag, erhalten aus dem Kaliumsalz mit $BaCl_2$. Fast unlöslich in kaltem Wasser; löst sich etwas in kochendem und krystallisirt daraus in langen, sehr feinen Nadeln.

Bromoxynaphtochinonimid $C_6H_4\langle{CO \quad C.OH \atop C(NH).\ddot{C}Br}$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromamidonaphtochinonimid (S. 192) mit verdünnter Natronlauge (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 1514). Man setzt von Zeit zu Zeit Alkohol hinzu, lässt absetzen, dekantirt und kocht den Rückstand aufs neue mit verdünnter Natronlauge. Die alkalischen Lösungen werden durch HCl gefällt. Entsteht auch aus Brom-β-Naphtochinon und NH_3. — Tiefbraunrothe, glänzende, feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 265°. Schwer löslich in Lösungsmitteln. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl, in NH_3 und α-Bromoxynaphtochinon. Verbindet sich mit Basen. Brom erzeugt die Verbindung $C_{10}H_6Br_3NO_3$ und Dibromdiketohydrinden $C_9H_4Br_2O_2$. — Das **Acetylderivat** bildet haarfeine, rothe Nadeln, die bei 270° schmelzen.

Nitrooxynaphtochinon $C_{10}H_5NO_5 = OH.C_{10}H_4(NO_2)O_2$ (O : OH : NO_2 : O = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Die Lösung von 1 Thl. β-Oxynaphtochinon in 10 Thln. Vitriolöl wird, unter Abkühlen, mit der theoretischen Menge rauchender Salpetersäure versetzt. Nach 48 Stunden gieſst man die Masse in Schnee und krystallisirt den Niederschlag aus $CHCl_3$ um (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1317). Entsteht auch beim Erwärmen von α-Dichlor-α-Naphtochinon mit KNO_2 (KEHRMANN, *B.* 21, 1780). — Kleine, hellgelbe Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 157°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heiſsem Wasser, wenig in kaltem Chloroform, Ligroïn, Benzol. Zersetzt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, in HCN und Phtalsäure. Wird von verdünnter Salpetersäure sehr leicht zu Phtalsäure oxydirt. Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu Amidotrioxynaphtalin reducirt. — $K.C_{10}H_4NO_5 + H_2O$. Lange, goldgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem und in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Orangerothe Schuppen; sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Scheidet sich aus heiſsen Lösungen in kurzen, rothen Prismen ab. Krystallisirt aus kalten (verdünnteren) Lösungen mit $4^1/_2 H_2O$ in

sehr langen, feinen goldgelben Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Ag.Ā. Dunkelgelbe Spiefse, leicht löslich in heifsem Wasser.

Amidooxynaphtochinon $C_{10}H_7NO_3 = OH.C_{10}H_4(NH_2)O_2$. *Darstellung.* Durch Uebergiefsen von 1 Thl. Nitrooxynaphtochinon und $1^1/_2$ Thln. Zinn mit 3 Thln. rauchender Salzsäure; oder durch Behandeln von Nitrooxynaphtochinon mit alkoholischem Schwefelammonium und Fällen der Lösung mit Essigsäure (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1319). — Dunkelbraunrothe Nadeln. Färbt sich gegen 100° schwarz. Lässt sich nur unter starker Zersetzung sublimiren. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig mit blutrother Farbe, wenig in der Kälte. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit tiefblauer Farbe. Wird von verdünnter Salpetersäure leicht zu Phtalsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit Sn und HCl entsteht eine farblose Lösung [Bildung von Amidotrioxynaphtalin $C_{10}H_4(NH_2)(OH)_3$?]. Spaltet sich, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180°, in NH_3 und Dioxynaphtochinon. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2$. Dunkelviolettblauer Niederschlag. Löst sich etwas in heifsem Wasser mit blauer Farbe. — Ag.Ā. Dunkelgrauer, pulveriger Niederschlag.

Anilidooxynaphtochinon $C_{16}H_{11}NO_3 = OH.C_{10}H_4(NH.C_6H_5)O_2$. *Bildung.* Beim Kochen des Nitrosoderivates des Anilidochlornaphtochinons mit verdünntem Alkali (PLAGEMANN, *B.* 16, 896). $C_{16}H_9ClN_2O_3 + 2KOH = C_{16}H_{11}NO_3 + KCl + KNO_2$. Man säuert die alkalische Flüssigkeit an und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol oder Essigsäure um. — Tief indigoblaue, metallglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 210°. Spaltet, beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure, Anilin ab. Löst sich in verdünntem NH_3 und Natronlauge. Bildet mit den schweren Metallen unlösliche Salze.

Dioxynaphtochinone $C_{10}H_6O_4 = (OH)_2.C_{10}H_4O_2$. a. α-Dioxynaphtochinon. *Bildung.* Durch Erhitzen von Amidooxynaphtochinon mit verdünnter Salzsäure auf 180° (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1322). $C_{10}H_4(NH_2)(OH)O_2 + H_2O = C_{10}H_4(OH)_2O_2 + NH_3$. — Rothbraune, feine Nadeln (aus Essig); dunkelrothe Schüppchen (aus Eisessig). Sublimirt, unter starker Zersetzung, in zinnoberrothen Nädelchen. Wenig löslich in Aether, Benzol und in siedendem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol oder Eisessig. Die Lösung in Alkalien ist dunkelviolettblau. Wird von verdünnter Salpetersäure leicht zu Phtalsäure oxydirt. Liefert mit Sn und HCl eine farblose Lösung, wahrscheinlich von Tetraoxynaphtalin $C_{10}H_4(OH)_4$. Die Salze sind meist dunkel gefärbt und wenig löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_4O_4$. Schwarzvioletter Niederschlag. — Pb.Ā. Dunkelblauer Niederschlag. — Ag_2.Ā. Graublaue Fällung; nimmt, nach dem Trocknen, messingfarbenen Glanz an.

Diacetat $C_{14}H_{10}O_6 = C_{10}H_4(C_2H_3O_2)_2O_2$. Braune Schüppchen (aus verdünntem Alkohol) (D., M.).

b. β-Dioxynaphtochinon (Naphtazarin). *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Dinitronaphtalin mit Zink und Vitriolöl auf 200° (ROUSSIN, *J.* 1861, 955; AGUIAR, BAYER, *B.* 4, 251). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 400 g gewöhnlicher und 40 g rauchender Schwefelsäure auf 200°, trägt 40 g Dinitronaphtalin ein und dann 5 bis 10 g granulirtes Zink in kleinen Antheilen, so dass die Temperatur des Gemisches zwischen 195—200° bleibt. Nach $^1/_4$ Stunde giefst man die Flüssigkeit in das zehnfache Volumen Wasser, filtrirt kochend heifs und reinigt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle durch Sublimation (LIEBERMANN, *A.* 162, 330). — Sublimirt in rothbraunen Nadeln. Wenig löslich in Aether und in kochendem Wasser, reichlich mit rother Farbe in Alkohol und krystallisirt daraus in grünbraun glänzenden Nadeln. Löst sich in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe und in Vitriolöl mit Fuchsinfarbe. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Naphtalin und beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) Oxalsäure, aber keine Phtalsäure. — Beim Fällen einer ammoniakalischen Lösung von β-Dioxynaphtochinon mit $BaCl_2$ entsteht ein blauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag $(Ba.C_{10}H_4O_4)_2.Ba(OH)_2$ (bei 120°) (LIEBERMANN).

c. Oxyjuglon. *Bildung.* Beim Stehen einer alkalischen Juglonlösung an der Luft; bei der Oxydation von α-Hydrojuglon durch rothes Blutlaugensalz und Natron; Dimethylamidojuglon zerfällt, beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure, in Dimethylamin und Oxyjuglon (MYLIUS, *B.* 18, 469). — *Darstellung.* Man trägt allmählich 10 g mit Wasser angerührtes α-Hydrojuglon in die kalte Lösung von 100 g rothem Blutlaugensalz und 30 g NaOH in 1 l Wasser ein, fällt mit H_2SO_4, kocht den getrockneten Niederschlag mit Benzol aus und verdunstet die Benzollösung. Den Rückstand löst man in heifser Natronlauge (von 10%$_0$ auf) und zerlegt das auskrystallisirte Natriumsalz durch HCl oder H_2SO_4. — Kleine, citronengelbe, rhombische Tafeln (aus Eisessig). Zersetzt sich unter Gasentwickelung und Schwarzfärbung gegen 220°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol, leicht in $CHCl_3$ und Aceton. Löst sich in Vitriolöl mit kirschrother Farbe. Sublimirbar. Liefert mit $SnCl_2$

ein äufserst leicht oxydirbares Reduktionsprodukt. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelbrother Farbe. Färbt die Haut blutroth. — $Na_2.C_{10}H_4O_4$. Ziegelrothe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in koncentrirter Natronlauge. — $Cu.C_{10}H_4O_4$ (bei 100°). Karminrother, amorpher Niederschlag, der bei 100° fast schwarz wird. — $Ag_2.C_{10}H_4O_4$. Niederschlag.

Dibenzoylester $C_{24}H_{14}O_6 = C_{10}H_4O_4(C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Oxyjuglonnatrium und Benzoylchlorid (MYLIUS, *B.* 18, 472). — Kleine Krystallkörner. Schmelzp.: 169 bis 170°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol.

Dimethylamidojuglon $C_{12}H_{11}NO_3 = C_{10}H_5O_3.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Stehen von Juglon oder α-Hydrojuglon mit überschüssiger Dimethylaminlösung an der Luft (MYLIUS, *B.* 18, 464). $C_{10}H_6O_3 + NH(CH_3)_2 = C_{12}H_{11}NO_3 + H_2O$. — Braunviolette Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Ligroïn und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löst sich leicht und unzersetzt in kaltem Vitriolöl mit purpurrother Farbe. Wird durch Zinnchlorür zu Dimethylamidohydrojuglon reducirt. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, in Dimethylamin und Oxyjuglon.

Anilidojuglon $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{10}H_5O_3.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei ½ stündigem Kochen von Oxyjuglon mit Anilin und Alkohol (MYLIUS, *B.* 18, 473). — Rothe Tafeln. Schmelzp.: 230°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit Purpurfarbe. Schwer löslich mit purpurrother Farbe in Alkalien. Sublimirbar. Wird durch Kochen mit koncentrirter Salzsäure in Anilin und Oxyjuglon gespalten.

Trioxynaphtochinon $C_{10}H_6O_5 = (OH)_3.C_{10}H_3O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Dioxynaphtochinon mit Vitriolöl auf 200°. Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von β-Dioxynaphtochinon aus α-Dinitronaphtalin, Zn und H_2SO_4 (AGUIAR, BAYER, *B.* 4, 439). Der in Wasser unlösliche Antheil des rohen β-Dioxynaphtochinons wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, dann in Natron gelöst und mit HCl gefällt. — Amorph, schwarz, nimmt nach dem Trocknen einen röthlichen Metallglanz an. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; etwas löslich in einem heifsen Gemisch von Alkohol und Eisessig. Löst sich in Alkalien mit schmutzig blauvioletter Farbe. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Naphtalin.

Dichlornaphtochinonsulfonsäure $C_{10}H_4Cl_2SO_5 = SO_3H.C_6H_3.C_4Cl_2O_2(O:Cl_2:O:SO_3H = 1:2:3:4:2')$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 100 g $NaClO_3$ in ein Gemisch aus 100 g Naphtolgelb (dinitro-α-naphtolsulfonsaures Natrium) und 3 l Salzsäure (spec. Gew. = 1.09) (CLAUS, SCHONEVELD, *J. pr.* [2] 37, 181). Man läfst 1 Tag stehen und verdunstet dann auf die Hälfte. Das ausgeschiedene Natriumsalz wird mit $BaCl_2$ gefällt und das Baryumsalz durch H_2SO_4 zerlegt. — Kleine, hellgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 229°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Wird von Alkalien leicht in HCl und Chloroxynaphtochinonsulfonsäure zerlegt; Anilin erzeugt Chloranilidonaphtochinonsulfonsäure. Beim Erhitzen mit KOH auf 220° entsteht a-Oxyphtalsäure. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. — $Na.C_{10}H_3Cl_2SO_5$. Gelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$. Hellgelbes Krystallpulver, kaum löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Mattgelbes Krystallpulver, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Mattgelbes Krystallpulver, wenig löslich in kaltem Wasser.

Chloranilidonaphtochinonsulfonsäure $C_{16}H_{10}ClNSO_5 = NH(C_6H_5).C_{10}H_3Cl(SO_3H).O_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (2 Mol.) Anilin in eine heifse, wässerige Lösung von dichlornaphtochinonsulfonsaurem Natrium (CLAUS, SCHONEVELD, *J. pr.* [2] 37, 190). Das gebildete Natriumsalz fällt man mit $BaCl_2$ und zerlegt das Baryumsalz durch H_2SO_4. — Dunkelrothe Blättchen. Schmelzp.: 190°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Färbt Seide und Wolle roth. — $Ba.\bar{A}_2$. Karminrother, krystallinischer Niederschlag. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_{16}H_9ClNSO_5 + Ag_2SO_4$. Rother, krystallinischer Niederschlag.

Oxynaphtochinonsulfonsäure *Bildung.* Beim Lösen von Dichlornaphtochinon in sauren oder neutralen Alkalisulfiten scheiden sich Salze einer Trisulfonsäure aus (GRAEBE, *A.* 149, 9). $C_{10}H_4Cl_2O_2 + 3KHSO_3 = (SO_3.K)_2.C_{10}H_4(OH)(O.SO_3K) + 2HCl$. Durch Behandeln mit Alkalien geht dann das Trisulfonsäuresalz in Oxynaphtochinonsulfonsäuresalz über. $(SO_3.K)_2.C_{10}H_4(OH)(O.SO_3K) + 2KOH = C_{10}H_4(OH)(SO_3K)O_2 + 2K_2SO_3 + H_2O$.

Salz der Oxynaphtochinonsulfonsäure. $C_{10}H_4SO_6.K_2$ (bei 140°). Gelbrothe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in koncentrirten Alkalien, unlöslich in Alkohol. Giebt mit $BaCl_2$ einen gelben, in Wasser schwer löslichen Niederschlag.

Salze der Trisulfonsäure. $C_{10}H_5S_3O_{11}.Na_3 + 3H_2O$. Undeutliche Tafeln. In Wasser sehr leicht löslich. — $C_{10}H_5S_3O_{11}.K_3 + 2H_2O$. Grofse Oktaëder. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird von Chlorbaryum und Bleiacetat nicht gefällt.

Chloroxynaphtochinonsulfonsäure $C_{10}H_5ClSO_6$. a. Säure. $SO_3H.C_6H_3.C_4Cl(OH).O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlornaphtochinonsulfonsäure mit Alkalien (CLAUS, SCHONEVELD, *J. pr.* [2] 37, 184). — Gelbe, undeutlich krystallinische Masse. Schmilzt bei 211° unter Zersetzung. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelroth gefärbt. Die primären Salze sind gelbroth, die sekundären dunkelrubinroth. — $Na_2.C_{10}H_3ClSO_6 + 2H_2O$. Dunkelrothe, glänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — $Ba.C_{10}H_3ClSO_6 + 2H_2O$. Dunkelrother krystallinischer Niederschlag. Löst sich wenig in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in glänzenden, mikroskopischen Nadeln. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$. Gelatinöser Niederschlag, der sich beim Kochen in ein feuerrothes Krystallpulver umwandelt. Spurenweise löslich in heifsem Wasser).

b. Säure $C_{10}H_5ClSO_6 = OH.C_{10}H_3Cl(SO_3H)O_2 = ClO.C_{10}H_4(SO_3H)O_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Chloroxynaphtalinsäure $C_{10}H_7ClO_5$, beim Behandeln von Naphtalin mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure (HERMANN, *A.* 151, 83). — *Darstellung.* Siehe Chloroxynaphtalinsäure (s. Bd. II, S. 1243). Die wässerige, von der Chloroxynaphtalinsäure durch Aether befreite, Lösung scheidet, bei längerem Stehen, Krystalle des Salzes $K.C_{10}H_4ClSO_6$ ab, welche man mit Wasser wäscht und aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

$K.C_{10}H_4ClSO_6$. Braune, krystallinische Masse. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Liefert beim Erhitzen Naphtochinon (?). Reducirt ammoniakalische Silberlösung. — Bei einigen Darstellungen erhielt HERMANN, statt des Salzes $K.C_{10}H_4ClSO_6$, ein Salz $K_3.C_{20}H_9Cl_3S_3O_{12}$. Dasselbe glich ersterem Salze, war aber in Alkohol weniger schwer löslich.

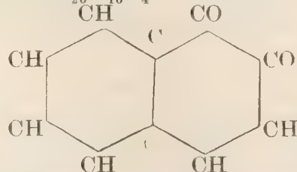
Chlorphenoxynaphtochinonsulfonsäure $C_{16}H_9ClSO_6 = SO_3H.C_6H_3.C_4Cl(OC_6H_5).O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer siedenden, wässerigen Lösung von dichlornaphtochinonsulfonsaurem Natrium mit einer heifsen Lösung von Phenol in Kalilauge (CLAUS, SCHONEVELD, *J. pr.* [2] 37, 186). — Zäher, orangegelber Syrup, der beim Trocknen faserig wird. Schmilzt bei 121° unter Zersetzung. — $Ba(C_{16}H_8ClSO_6)_2 + 2C_6H_5.OH$. Dunkelgelbe, mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_{16}H_8ClSO_6)_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2C_6H_5.OH$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — $Ag.C_{16}H_8ClSO_6 + C_6H_5.OH$. Niederschlag; dunkelgelbe Nadeln (aus heifsem Wasser).

Chloracetoxylnaphtochinonsulfonsäure $C_{12}H_7ClSO_7 = SO_3H.C_6H_3.C_4Cl(C_2H_3O_2).O_2$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen von 1 Thl. chloroxynaphtochinonsulfonsaurem Natrium $C_{10}H_3ClSO_6.Na_2$ mit 3 Thln. Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (CLAUS, SCHONEVELD, *J. pr.* [2] 37, 188). — $Na.C_{12}H_6ClSO_7$. Hellgelbe Nädelchen. Sehr beständig gegen Säuren. Wird durch Erwärmen mit Alkalien in Essigsäure und Chloroxynaphtochinonsulfonsäure zerlegt. — $Na.\bar{A}$. Hellgelb. — $Ba(C_{12}H_6ClSO_7)_2 + BaCl_2$. Hellrother Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in braunen, kleinen Nadeln. — $Pb(C_{12}H_6ClSO_7)_2 + 2Pb(C_2H_3O_2)_2$. Pulveriger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in dunkelrothen, seideglänzenden, kleinen Nadeln. — $Ag.C_{12}H_6ClSO_7 + 2AgNO_3$. Dunkelrother Niederschlag; feuerrothe, seideglänzende, feine Nädelchen (aus heifsem Wasser).

Nitroxynaphtochinonsulfonsäure $C_{10}H_5NSO_8 = OH.C_{10}H_3(NO_2)O_2.SO_3H$ (O : OH : NO_2 : O : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 4 : 2'). *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlornaphtochinonsulfonsäure (Schmelzp.: 229°) mit KNO_2 (KEHRMANN, *B.* 21, 1782). — $K_2.C_{10}H_3NSO_8$ (bei 100°). Gelbe, haarfeine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_3NSO_8$ (bei 100°). Gelber, krystallinischer Niederschlag.

α-Dinaphtyldichinon $C_{20}H_{10}O_4$ s. S. 206.

2. β-**Naphtochinon**



. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Amido-β-Naphtol mit Chromsäuregemisch (STENHOUSE, GROVES, *A.* 189, 153). — *Darstellung.* Man löst 1,8 Thle. α-Amido-β-Naphtol in 140 Thln. Wasser und 6 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) und giefst die Lösung in eine Lösung von (3 Thln.) $K_2Cr_2O_7$ in (30 Thln.) Wasser. Das Chinon scheidet sich sofort aus (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 202; LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 49). Nach GROVES (*Soc.* 45, 298) übergiefst man 1 Thl. salzsaures α-Amido-β-Naphtol mit 2 Thln. einer gesättigten, wässerigen Lösung von SO_2 und giefst dann 40 Thle. kochendes Wasser hinzu. Die erkaltete Lösung wird in 12—14 Thle. Eisenchloridlösung (10 g Fe_2O_3 in 100 ccm) filtrirt und das ausgeschiedene Naphtochinon nach 1 Stunde abgesogen und gut mit Wasser gewaschen. — Kleine rothe Nadeln (aus Aether); hellorangefarbene Blättchen (aus siedendem Benzol). Erweicht, unter Schwäzung und Zersetzung, bei 115—120°. Unterscheidet

sich von α-Naphtochinon durch seine Farbe, Geruchlosigkeit und Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen. Leicht zersetzbar. Löslichkeit wie bei α-Naphtochinon. Wird von SO_2 oder HJ in β-Hydronaphtochinon übergeführt, während mit Sn + HCl Dinaphtyldihydrochinon $C_{20}H_{14}O_4$ (S. 207) entsteht. Liefert, bei längerer Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder beim Behandeln mit $KMnO_4$, Phtalsäure. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht Dinaphtyldichinhydron. Die Lösung von Naphtochinon in verdünntem Alkali ist gelb und absorbirt lebhaft Sauerstoff. Chlor, in eine eisessigsaure Lösung von β-Naphtochinon geleitet, erzeugt Chlornaphtochinon und Trichlordiketohydronaphtalin $C_{10}H_5Cl_3O_2$. Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin β-Nitroso-α-Naphtol und mit salzsaurem Methylhydroxylamin β-Nitroso-α-Naphtolmethyläther. Liefert mit Anilin Anilidonaphtochinon und bei überschüssigem Anilin Naphtochinondianilid. Beim Kochen mit Ammoniumacetat entsteht β-Naphtazin $C_{20}H_{12}N_2$ (s. Basen $C_nH_{2n-28}N_2$).

Konstitution des β-Naphtochinons s. S. 183.

Chlornaphtochinon $C_{10}H_5ClO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CO\\ CH:\dot{C}Cl\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Man leitet Chlor in ein Gemisch aus 1 Thl. β-Naphtochinon und 10 Thln. Eisessig, bis sich aus der Lösung ein Niederschlag abzusetzen anfängt, und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag besteht aus rothem Chlornaphtochinon und dem farblosen Hydrochlorid (?) desselben; er wird mit Wasser erwärmt (ZINCKE, *B.* 19. 2497). Rothe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Soda. Löst sich beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, dabei in Chloroxy-a-Naphtochinon übergehend. Wird von SO_2 zu Chlorhydronaphtochinon reducirt. NH_3 erzeugt Chloroxy-α-Naphtochinonimid, Anilin das entsprechende Anilid.

Dichlornaphtochinon $C_{10}H_4Cl_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CO\\ CCl:\dot{C}Cl\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Durch Chloriren von β-Naphtochinon. Entsteht leichter durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus α-Amido-β-Naphtol und Eisessig (ZINCKE, *B.* 19, 2499). Man fällt die filtrirte Lösung durch Wasser. — Rothe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 184°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in Alkokol, ziemlich in $CHCl_3$. Liefert auf NH_3 und Anilin dieselben Produkte wie Chlornaphtochinon. SO_2 reducirt zu Dichlorhydronaphtochinon. Löst sich in kalter, verdünnter Natronlauge, dabei in die Säure $C_{10}H_6Cl_2O_3$ übergehend. Liefert mit Methylamin die Verbindung $OH.C_{10}H_4ClO.N.CH_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{11}H_8ClNO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.C.OH\\ C(N.\overline{CH_3}).CCl\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von alkoholischem Methylamin auf Dichlornaphtochinon oder Trichlordiketohydronaphtalin (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2893). — Intensiv rothe, metallglänzende Schuppen. Schmelzp.: 200°. Löslich in Alkalien.

Trichlordiketohydronaphtalin $C_{10}H_5Cl_3O_2 + 2H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO—CO\\ CHCl.\dot{C}Cl_2\end{matrix}\right. + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Uebersättigen einer nicht abgekühlten Lösung von 1 Thl. β-Naphtochinon in 10—12 Thln. Eisessig mit Chlor (ZINCKE, FRÖHLICH, *B.* 20, 2892). Man läfst 2 Tage stehen und fällt dann mit Wasser. — Grofse, glänzende Krystalle (aus Eisessig.) Schmilzt bei 112° unter Verlust des Krystallwassers. Zerfällt bei 180° in HCl und Dichlornaphtochinon. Hydroxylamin und Essigsäureanhydrid wirken nicht ein. Methylamin und Anilin liefern dieselben Produkte wie mit Dichlorchinon. Kalte Natronlauge bewirkt Umwandlung in Trichloräthylenphenylenglykolsäure $C_{10}H_7Cl_3O_3$. CrO_3 oxydirt zu dem Keton $C_9H_5Cl_3O$.

Tetrachlordiketohydronaphtalin $C_{10}H_4Cl_4O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CO\\ CCl_2.\dot{C}Cl_2\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1 Thl. α-Amido-β-Naphtol in 15 Thln. Eisessig, ohne zu kühlen (ZINCKE, *B.* 21, 495). Man läfst 1—2 Tage lang stehen, fällt dann mit Wasser, trocknet das gefällte Hydrat bei 100—105° und krystallisirt es aus absolutem Aether um. — Grofse, glänzende, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 90 bis 91°. Zerfällt oberhalb 180° in Chlor und Dichlornaphtochinon. Scheidet aus KJ Jod ab unter Bildung von Dichlornaphtochinon. Wird von $SnCl_2$ oder K_2SO_3 zu Dichlorhydronaphtochinon reducirt. Löst sich in Soda unter Bildung von Dichlordiketooxyhydrindocarbonsäure $C_{10}H_6Cl_2O_4$ und wenig Trichlorvinylbenzoylcarbonsäure $C_{10}H_5Cl_3O_3$. Verbindet sich mit Wasser und mit Alkoholen.

Hydrate. Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Tetrachlordiketohydronaphtalin mit Wasser fällt das Hydrat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + 3H_2O$ nieder. Dasselbe bildet atlasglänzende Blättchen, die bei 86° schmelzen. Versetzt man eine heifse eisessigsaure Lösung von $C_{10}H_4Cl_4O_2$ mit dem gleichen Volumen heifsen Wassers, so krystallisirt das Hydrat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + H_2O$ in Nadeln oder Blättchen aus; Schmelzp.: 86—87° (Z.).

Alkoholat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + C_2H_6O$. Säulen (aus Alkohol). Schmilzt unter Aufschäumen bei 103° (Z.). Verliert, in der Hitze, Alkohol. Unlöslich in Soda, löslich in Natron.

Bromnaphtochinon $C_{10}H_5BrO_2$. a. β-Derivat. *Bildung.* Man versetzt in Eisessig vertheiltes β-Naphtochinon mit Brom, fällt mit Wasser, digerirt den abfiltrirten Niederschlag vorsichtig mit Eisessig und krystallisirt ihn aus Benzol um (ZINCKE, *B.* 19, 2495). — Rothe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 177—178°. Sublimirt unzersetzt. Ziemlich löslich in warmem Alkohol, Benzol oder Eisessig. Unlöslich in Soda. Löst sich langsam in verdünnter, kalter Natronlauge, dabei in Bromoxy-a-Naphtochinon übergehend. Liefert mit Anilin ein Bromoxynaphtochinonanilid $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO & COH \\ C(N.C_6H_5).CBr\end{matrix}$, das von Alkalien nicht zerlegt wird (BRÖMME, *B.* 21, 390).

b. Bromnaphtochinon (O : O : Br = 1 : 2 : 3) (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen eisessigsauren Lösung von α-Isonitroso-β-Naphtol (s. Bd. II, S. 565) mit Brom (BRÖMME, *B.* 21, 388). Beim Erhitzen von α-Isonitroso-β-Naphtolbromid oder von Bromisonitroso-β-Naphtol mit koncentrirter Salzsäure und Eisessig (B.). — Braune Krystalle. Schmelzp.: 200—201°. Wird von Alkalien in Bromoxy-α-Naphtochinon übergeführt; mit Anilin entsteht Bromanilidonaphtochinon (Schmelzp.: 166°). SO_2 reducirt zu Bromhydronaphtochinon (Schmelzp.: 193°).

Dibromnaphtochinon $C_{10}H_4Br_2O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Bromnaphtochinon oder besser von α-Amido-β-Naphtol mit reinem Brom (ZINCKE, *B.* 19, 2496). — Dicke, rothe Blätter oder Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 172—174°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit NH_3 und Anilin dieselben Produkte wie Bromnaphtochinon.

Tetrabromnaphtochinon $C_{10}H_2Br_4O_2$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von je 10 g Pentabrom-β-Naphtol mit 100 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) (FLESSA, *B.* 17, 1481). — Zinnoberrothe Krystallkörner. Schmelzp.: 164°. Wenig löslich in warmem Alkohol und Aether, etwas reichlicher in siedendem Eisessig und $CHCl_3$, leicht in heifsem Benzol, unlöslich in Ligroïn. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in warmer Kalilauge. Liefert beim Erhitzen mit verdünnter HNO_3, im Rohr, Tribromphtalsäure.

Nitronaphtochinon $C_{10}H_5(NO_2)O_2$. *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemisch von 10 Thln. β-Naphtochinon und 72 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) kurze Zeit im Wasserbade und krystallisirt das ausgeschiedene Produkt aus dem 15-fachen seines Gewichtes kochenden Benzols und dann wiederholt aus dem doppelten Gewicht kochenden Eisessigs um (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 203). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 158°. Wenig löslich in Wasser und in Aether; unlöslich in CS_2, löslich in Benzol und kochendem Alkohol, sehr leicht in heifsem Eisessig. Zersetzt sich beim Auflösen in Vitriolöl. Wird von SO_2 reducirt. Wird von $SnCl_2$ erst zu Nitro-β-Hydronaphtochinon und dann zu Amido-β-Hydronaphtochinon (OH : OH : NH_2 = 1 : 2 : 3) reducirt. Liefert mit Anilin Nitronaphtochinonanilid (s. u.). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Phtalsäure.

Nitronaphtochinonanilid $C_{16}H_{10}N_2O_4 = OH.C_{10}H_4(NO_2)\langle\begin{matrix}O \\ N.C_6H_5\end{matrix}$. *Bildung.* Entsteht, neben Nitro-β-Tetrahydronaphtochinon, bei kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung von Nitro-β-Naphtochinon mit 2—3 Mol. Anilin (KORN, *B.* 17, 908; BRAUNS, *B.* 17, 1133). — Rothe, glänzende Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 253° (K.), 246—248° (B.). Schwer löslich in siedendem Xylol u. s. w. Löslich in verdünnten kalten Alkalien; zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Natronlauge. Wird von salpetriger Säure nicht verändert.

Nitrotetrahydronaphtochinon $C_{16}H_{14}N_2O_4$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von, in Benzol suspendirtem, Nitronaphtochinon mit überschüssigem Anilin (BRAUNS, *B.* 17, 1134). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 186°. Löslich in heifsem Alkohol und Benzol, schwer löslich in verdünnter Natronlauge, unlöslich in Ammoniak. Durch Natriumäthylat wird Anilin abgespalten.

Nitronaphtochinon-p-Bromanilid $C_{16}H_9BrN_2O_4 = OH.C_{10}H_4(NO_2)\langle\begin{matrix}O \\ N.C_6H_4Br\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Nitro-β-Naphtochinon und p-Bromanilin (BRAUNS, *B.* 17, 1136). — Roth. Schmelzp.: 245—246°.

Anilidonaphtochinon $C_{16}H_{11}NO_2 = OH\beta.C_{10}H_5\langle\begin{matrix}O_\alpha \\ (N.C_6H_5)_\alpha\end{matrix} = NH(C_6H_5).C_{10}H_5O_2$ (?). *Darstellung.* Durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von 1 Thl. β-Naphtochinon mit einer alkoholischen Lösung von 1½ Thln. Anilin (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 75; ZINCKE, *B.* 14, 1494). — Rothe, gold- bis grünglänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 240° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Wird von wässeriger, schwefliger Säure, beim

Kochen, nicht reducirt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und in heifsem Benzol, viel leichter in heifsem Eisessig. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Bildet mit Salzsäure ein hellgelbes Salz, das von Wasser in seine Komponenten zerlegt wird. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Säuren (Salzsäure), in Anilin und Oxy-α-Naphtochinon; die gleiche Umwandlung erfolgt beim Kochen mit Alkohol und etwas H_2SO_4, beim Erhitzen mit C_2H_5Br und durch Behandeln des Silbersalzes $Ag.C_{16}H_{10}NO_2$ mit Acetylchlorid (Z.). Wandelt sich daher bei längerem Kochen mit Eisessig in das Anilido-α-Naphtochinon um. Erhitzt man β-Anilidonaphtochinon mit Essigsäure auf 140—150°, so entsteht daneben noch etwas Oxy-α-Naphtochinon. Liefert mit koncentrirter Salpetersäure ein Nitroprodukt. Brom, in eine Lösung des Anilids in CS_2 eingetragen, erzeugt ein Additionsprodukt, das sich unter Bildung von Naphtochinon-p-Bromanilid (auch aus β-Naphtochinon und p-Bromanilin darstellbar) zerlegt. Wird von SO_2, in der Wärme, nicht reducirt. Unterscheidet sich von Anilido-α-Naphtochinon durch seine Löslichkeit in kalten Alkalien. Verhält sich wie eine schwache Säure; bildet Salze und Alkylderivate; die Einführung von Säureradikalen gelingt aber nicht (Z.).

Salze: ZINCKE. — Die Alkalisalze sind harzig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Alkalilauge. — $Ca(C_{16}H_{10}NO_2)_2$. Gleicht dem Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine, dunkelrothe Nadeln (aus Alkohol); sehr wenig löslich in Wasser. — Das Zink- und Quecksilberoxydsalz krystallisiren. — $Ag.\bar{A}$. Braunrother Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Die Aether erhält man durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Anilids mit (1 Atom) Natrium und etwas überschüssigem Alkylbromid. Man erwärmt einige Zeit, setzt etwas Natronlauge hinzu, um unverändertes Anilid gelöst zu halten, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (ZINCKE, *B.* 15, 282). — Die Aether werden durch Natronlauge etwas verharzt, aber nicht verseift. Sie lösen sich leicht in heifser Essigsäure; die Lösung färbt sich beim Kochen violett und hält dann Anilido-β-Naphtochinon, neben etwas Anilido-α-Naphtochinon.

Methyläther $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{16}H_{10}NO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (Z.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 150—151°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{16}H_{10}NO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz mit $C_2H_5.Br$ (Z.). — Orangegelbe, monokline Krystalle. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$, Benzol, weniger in Ligroïn. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, Oxynaphtochinon und bei 106° schmelzende Nadeln. Beim Erwärmen mit Vitriolöl werden bei 105—106° schmelzende, gelbe Nadeln erhalten, aber kein Anilido-β-Naphtochinon (Z., *B.* 15, 283).

Propyläther $C_{19}H_{17}NO_2 = C_{16}H_{10}NO_2.C_3H_7$. Gleicht dem Aethyläther. Schmelzp.: 103—104° (Z.).

Isopropyläther $C_{16}H_{10}NO_2.C_3H_7$. Grofse, röthlichgelbe Krystalle. Schmelzp.: 99—100° (Z.). Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, bei 111—113° schmelzende, gelbe Nadeln und beim Erwärmen mit Vitriolöl Anilido-β-Naphtochinon.

β-Anilidonaphtochinon und salpetrige Säure (ZINCKE, *B.* 15, 284). Leitet man salpetrige Säure zu, in Alkohol vertheiltem, Anilidonaphtochinon, unterbricht das Einleiten, ehe völlige Lösung erfolgt ist, und lässt kalt stehen, so scheiden sich farblose Nadeln einer Alkoholverbindung des Nitrosonaphtochinonanilids $C_{16}H_{10}(NO)NO_2.C_2H_6O$ (?) aus. Beim Erwärmen verliert die Verbindung Alkohol und hinterlässt freies **Nitrosonaphtochinonanilid**, das man auch sofort erhält, wenn man Anilidonaphtochinon mit Alkohol und Essigsäure übergiefst und salpetrige Säure einleitet. Die Nitrosoverbindung bildet rothe Nadeln. Sie löst sich sehr wenig in Alkohol und Benzol, etwas leichter in heifser Essigsäure. Unlöslich in NH_3 und Soda. Wird von Natronlauge in einen gelben Körper $C_{16}H_9N_2O$ (?) umgewandelt, der aus Alkohol in feinen, schwefelgelben Nadeln krystallisirt und bei 217° schmilzt.

Nitrosonaphtochinonanilid löst sich in einer Kaliumdisulfitlösung, beim Erwärmen. Säuren fällen aus der Lösung **Amidonaphtochinonanilid** $C_{16}H_{10}(NH_2)NO_2$ in blauen Flocken. Getrocknet gleicht dieser Körper ganz dem Indigo. Er löst sich wenig in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in heifser Essigsäure. Mit Säuren liefert er sehr unbeständige Salze (das salzsaure Salz bildet kleine, dunkle Nadeln). Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat $C_{16}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_2$, das aus Alkohol in goldgelben Blättern krystallisirt und bei 215° schmilzt.

Erwärmt man Amidonaphtochinonanilid mit Essigsäure und Salpetersäure, so entsteht ein gelbrother Körper $C_{16}H_9(NH)NO_2$, der aus heifser Essigsäure in feinen Blättchen krystallisirt und bei etwa 275° schmilzt. Von reducirenden Mitteln wird er in Amidonaphtochinonanilid übergeführt, mit Alkalien liefert er den gelben Körper $C_{16}H_9N_2O$.

β-Anilidonaphtochinon-α-Anilid (Naphtochinondianilid) $C_{22}H_{16}N_2O$ =

$(NH.C_6H_5).C_{10}H_5\langle{}^{O}_{(NC_6H_5)}$ (O : NH.C$_6$H$_5$: NC$_6$H$_5$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Theile Anilin und salzsauren α-Diimidonaphtols auf 100—130° (GOËS, *B.* 13, 124). $2C_6H_5.NH_2 + C_{10}H_8N_2O = 2NH_3 + C_{22}H_{16}N_2O$. Beim Erwärmen von β-Nitroso-α-Naphtol mit Anilin und Essigsäure auf 100° (FUCHS, *B.* 8, 1023). $2C_6H_5.NH_2 + C_{10}H_6(NO)(OH) = C_{22}H_{16}N_2O + NH_3 + H_2O$. Durch Kochen einer mit überschüssigem Anilin versetzten, heifsen, alkoholischen Lösung von β-Naphtochinon. Entsteht auch aus dem Monoanilid und dessen Aethern durch Erhitzen mit Anilin und Essigsäure (ZINCKE, *B.* 15, 481). Durch Kochen einer essigsauren Lösung von Oxynaphtochinonäthyläther (ZINCKE, *B*, 14. 1900), Oximidonaphtol (ZINCKE, *B.* 15, 481) oder von salzsaurem Diimidonaphtol (GOËS, *B.* 13, 124) mit Anilin. Beim Erhitzen von Dibrom-α-Naphtol mit Anilin (MELDOLA, *Soc.* 45, 156). Beim Behandeln von Trichlorketonaphtalin $C_{10}H_5Cl_3O$ (S. 186) mit Anilin (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1039). Beim Erhitzen von α-Nitroso-α-Naphtol, von α-Nitroso-β-Naphtol oder von Naphto-β-Imido-α-Oxim $C_{10}H_8N_2O$ (s. Bd. II, S. 568) mit Anilin und Eisessig (BRÖMME, *B.* 21, 393). Durch Erhitzen von Benzolazo-α-Naphtol (oder Benzolazo-α-Naphtylamim, Nitrosophenyl-α-Naphtylamin, Benzolazoäthyl-α-Naphtylamin) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100° (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 679). Hierbei wird gleichzeitig ein Körper $C_{34}H_{28}N_4$ gebildet, der bei 191° schmilzt und sich sehr schwer in Alkohol löst (F., H.). Beim Schmelzen von p-Chlorbenzolazo-α-Naphtol mit Anilin (F., H.). — *Darstellung.* Man erhitzt eine essigsaure Lösung von salzsaurem Diimidonaphtol mit Anilin (ZINCKE, *B.* 15, 481). — Lange, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187° (kor.) (BRÖMME). Sublimirt in kleinen Mengen unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol. Unlöslich in wässerigen Alkalien und in verdünnten Säuren. Leicht löslich in koncentrirten Säuren mit violetter Farbe. Löst sich in Essigsäure mit tiefvioletter Farbe, unter Bildung eines Acetates, das aber schon durch Wasser fast völlig zerlegt wird. Unlöslich in verdünnter Natronlauge (Unterschied und Trennung von Naphtochinonmonoanilid). Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. Wird von alkoholischer Schwefelsäure, beim Kochen, sehr langsam zersetzt, unter Abscheidung von Oxynaphtochinon. Salpetrige Säure, koncentrirte Salpetersäure und Brom wirken substituirend. Reduktionsmittel bewirken die Bildung farbloser Verbindungen, die sich an der Luft schnell röthen. Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure auf 150° erfolgt Spaltung in Anilin und Anilido-α-Naphtochinon; bei 180° wird Oxynaphtochinon gebildet. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in Naphtalin und Anilin. — Die Salze sind goldgrün bis schwarzviolett und in Alkohol unzersetzt löslich; Wasser spaltet die Salze in freie Säure und Naphtochinondianilid.

Salze: ZINCKE, *B.* 15, 483. — $C_{22}H_{16}N_2O.HCl$. Goldgrüne Krystalle oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol mit violetter Farbe. — $(C_{22}H_{16}N_2O.HCl)_2.ZnCl_2$. Breite, schwarzgrüne Blättchen oder Krystalle. Wird vom Alkohol zerlegt. — $(C_{22}H_{16}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, braune Blättchen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (GOËS). Violettes Krystallpulver (BRÖMME). — $C_{22}H_{16}N_2O.HJ$. Schwarze Nädelchen; sehr beständig. $C_{22}H_{16}N_2O.H_2SO_4$. Rothbraun, metallglänzend.

Dichloranilidonapthochinonanil $C_{22}H_{14}Cl_2N_2O$. Beim Schmelzen von Nitroso-α-Naphtol oder Nitroso-β-Naphtol mit p-Chloranilin und mit salzsaurem p-Chloranilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 681). Entsteht auch aus Benzolazo-α-Naphtol und p-Chloranilin (F., H.). — Schmelzp.: 217—218°.

Dibromanilidonaphtochinonanil $C_{22}H_{14}Br_2N_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Nitroso-α-Naphtol oder Nitroso-β-Naphtol mit p-Bromanilin und salzsaurem p-Bromanilin (FISCHER, HEPP). — Lange, rothe, verfilzte Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 235°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol, leichter in kochendem Benzol.

p-Dinitroderivat $C_{22}H_{14}N_4O_5 = NH.C_6H_4(NO_2).C_{10}H_5\langle{}^{O}_{N.C_6H_4(NO_2)}$. *Bildung.* Beim Eintragen von Anilidonaphtochinonanilid in Salpeterschwefelsäure (BRÖMME, *B.* 21, 394); aus den Nitrosonaphtolen mit p-Nitranilin und Eisessig (BRÖMME). — Schmelzp.: 143°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Löslich in Natronlauge.

Aethylanilidonaphtochinon $C_{18}H_{15}NO_2 = N(C_2H_5)(C_6H_5).C_{10}H_5O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von β-Naphtochinon mit Aethylanilin und Alkohol (ELSBACH, *B.* 15, 691).

Derbe, dunkelrothe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 165°. Unlöslich in verdünnter, kalter Natronlauge. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Alkalien, aber nicht durch Wasser gefällt. Zerfällt leicht, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Oxynaphtochinon und Aethylanilin.

Toluidonaphtochinon $C_{17}H_{13}NO_2 = OH.C_{10}H_5\langle{}^{O}_{N(C_7H_7)}$. a. o-Derivat. *Dar-*

stellung. Durch Kochen gleicher Theile β-Naphtochinon und o-Toluidin mit Alkohol (ELSBACH). — Feine, rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 240°. Löslich in verdünnter, kalter Natronlauge mit gelber, in Vitriolöl mit rother Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 130°, in Toluidin mit Oxynaphtochinon. Bleibt beim Erhitzen mit Eisessig auf 150° unverändert.

b. p-Derivat. *Darstellung.* Durch Aufkochen von 1 Thl. β-Naphtochinon mit 2 Thln. p-Toluidin und etwas Alkohol (ELSBACH). — Rothe, grünglänzende Nadeln. Schmelzp.: 246°. Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig. Löslich in kalter verdünnter Natronlauge. Wandelt sich beim Erhitzen mit Eisessig auf 150° um in p-Toluido-α-Naphtochinon. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150°, in p-Toluidin und Oxynaphtochinon.

Aether des Toluidonaphtochinons: ZINCKE, BRAUNS, *B.* 15, 1970. Beim Kochen der Aether mit Essigsäure entsteht Naphtochinonditoluid. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird aus ihnen Naphtochinontoluid abgeschieden. Bei längerer Einwirkung von HCl entsteht Oxynaphtochinon.

Methyläther $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{17}H_{12}NO_2.CH_3$. Hellrothe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°.

Aethyläther $C_{19}H_{17}NO_2 = C_{17}H_{12}NO_2.C_2H_5$. Große, rothe Krystalle. Schmelzp.: 135—137°.

Isopropyläther $C_{20}H_{19}NO_2 = C_{17}H_{12}NO_2.C_3H_7$. Gleicht dem Aethyläther. Schmelzp.: 137—139°.

Toluidonaphtochinon und salpetrige Säure (ZINCKE, BRAUNS, *B.* 15, 1970).

a. Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Naphtochinontoluid mit Kaliumnitrit entsteht die **Nitrosoverbindung** $C_{34}H_{22}N_4O_6$. Dieselbe krystallisirt aus Eisessig in kleinen, rothen Nadeln. Wird von CrO_3 in einen in Nadeln krystallisirenden Körper übergeführt, der bei 212—214° schmilzt. Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge einen gelben bei 224° schmelzenden Körper. Wendet man bei der Darstellung der Nitrosoverbindung Alkohol und salpetrige Säure an, so entsteht eine Alkoholverbindung der Nitrosoverbindung, welche beim Erhitzen den Alkohol abgiebt.

b. **Blaue Verbindung** $C_{34}H_{26}N_4O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln der Nitrosoverbindung $C_{34}H_{22}N_4O_6$ mit Reduktionsmitteln, am besten mit K_2SO_3. — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Liefert mit Säuren rothe, mit Alkalien grüne Salze.

Tetracetylderivat $C_{42}H_{34}N_4O_8 = C_{34}H_{22}(C_2H_3O)_4N_4O_4$. Krystalle. Schmelzp.: 190—191°.

c. **Gelbrothe Verbindung** $C_{34}H_{22}N_4O_4$. *Bildung.* Beim Oxydiren der blauen Verbindung $C_{34}H_{26}N_4O_4$ mit HNO_3, in essigsaurer Lösung. — Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 260—265°. Unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure. Wird durch Reduktionsmittel in die blaue Verbindung zurückverwandelt.

Nitronaphtochinontoluid $C_{17}H_{12}N_2O_4 = OH.C_{10}H_4(NO_2)\langle{}^{O}_{N.C_7H_7}$. a. o-Derivat. *Bildung.* Entsteht, neben einer bei 144° schmelzenden gelben Verbindung, beim Behandeln von Nitro-β-Naphtochinon mit o-Toluidin (BRAUNS, *B.* 17, 1136). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 240°. Liefert mit Anilin einen bei 154° schmelzenden Körper.

b. p-Derivat. *Bildung.* Entsteht, neben einer bei 222° schmelzenden gelben Verbindung, aus Nitronaphtochinon und p-Toluidin (BRAUNS, *B.* 17, 1136). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 241°. Liefert mit Anilin einen bei 155° schmelzenden Körper.

Naphtochinondi-p-Toluid (Toluidonaphtochinontoluid) $C_{24}H_{20}N_2O = (NH.C_7H_7).C_{10}H_5\langle{}^{O}_{N.C_7H_7}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) salzsaurem Diimidonaphtol mit (2 Mol.) p-Toluidin auf 100—130° (GOËS, *B.* 13, 125; KRONFELD, *B.* 17, 715). Beim Erhitzen von β-Nitroso-α-Naphtol mit Essigsäure und p-Toluidin (FUCHS, *B.* 8, 1025). Aus α-Nitroso-α-Naphtol oder α-Nitroso-β-Naphtol mit p-Toluidin und Eisessig (BRÖMME, *B.* 21, 394). Beim Kochen von Dibrom-α-Naphtol mit p-Toluidin (MELDOLA, *Soc.* 45, 159). — Lange, orangefarbene, seideglänzende Nadeln oder metallgrüne, rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 183° (kor.) (B.). Unlöslich in Aether. — $C_{24}H_{20}N_2O.HCl$. Krystallpulver mit kantharidengrünem Schimmer (B.). Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol mit violetter Farbe. — Pikrat $C_{24}H_{20}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Blaues Krystallpulver (B.).

Naphtochinondipseudocumidid. Schmelzp.: 181° (kor.) (BRÖMME).

Naphtochinondinaphtalid $C_{30}H_{20}N_2O = NH(C_{10}H_7).C_{10}H_5\langle{}^{O}_{N.C_{10}H_7}$. a. α-Derivat. Schmelzp.: 178° (kor.) (BRÖMME, *B.* 21, 395). Leicht löslich in Alkohol.

Naphtochinon-β-Dinaphtalid $C_{30}H_{20}N_2O = (NH.C_{10}H_7).C_{10}H_5\langle{}^{O}_{N.C_{10}H_7}$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibrom-α-Naphtol mit β-Naphtylamin (MELDOLA, *Soc.* 45, 160).

— Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 246—247°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in heifsem Toluol und $CHCl_3$.

Hydroxylderivate des β-Naphtochinons. a. **β-Nitroso-α-Naphtol** — siehe Bd. II, S. 556.

Bromid $C_{10}H_7Br_2NO = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO - C.N.OH\\ CHBr.CHBr\end{smallmatrix}$. Siehe Bd. II, S. 557. Schmelzp.: 154—155° (BRÖMME, *B.* 21, 390). Unzersetzt löslich in kaltem Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig, in HBr und Bromnitrosonaphtol.

Brom-β-Nitroso-α-Naphtol (β-Bromnaphtochinon-β-Oxim) $C_{10}H_6BrNO_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO.C.N.OH\\ CH:CBr\end{smallmatrix}$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Nitroso-α-Naphtolbromid mit Alkohol oder Eisessig (BRÖMME, *B.* 21, 390). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°.

b. **α-Nitroso-β-Naphtol** s. Bd. II, S. 565.

Bromid $C_{10}H_7Br_2NO = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C(N.OH).CO\\ CHBr\ .\ CHBr\end{smallmatrix}$. *Bildung.* Fällt allmählich in kleinen Nadeln aus beim Versetzen einer koncentrirten Lösung von α-Isonitroso-β-Naphtol in $CHCl_3$ mit einem kleinen Ueberschuss an Brom (BRÖMME, *B.* 21, 388). — Schmelzp.: 130—131°. Verliert beim Stehen über H_2SO_4 oder beim Erhitzen auf 100° HBr. Unzersetzt löslich in kaltem Eisessig; zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol oder Eisessig, in HBr und Bromisonitrosonaphtol.

Bromisonitroso-β-Naphtol (β-Bromnaphtochinon-α-Oxim) $C_{10}H_6BrNO_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C(N.OH).CO\\ CH = CBr\end{smallmatrix}$. *Bildung.* Beim Auflösen von α-Nitroso-β-Naphtolbromid $C_{10}H_7Br_2NO$ in Alkalien oder beim Kochen desselben mit Alkohol oder Eisessig (BRÖMME, *B.* 21, 388). Entsteht auch beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von α-Nitroso-β-Naphtol mit Brom (BRÖMME). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Schwer löslich in Alkalien mit braungrüner Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl und Essigsäure, in NH_3O und Bromnaphtochinon (Schmelzp.: 200°).

c. **o-Naphtalindioxim** (Diisonitrosonaphtalindihydrür, β-Naphtochinondioxim) $C_{10}H_8N_2O_2 = C_{10}H_6(N.OH)_2$ (N : N = 1 : 2). *Bildung.* Bei mehrtägigem Erwärmen, auf dem Wasserbade, einer Lösung von 1 Thl. α-Nitroso-β-Naphtol oder von β-Nitroso-α-Naphtol in möglichst wenig Holzgeist mit $1^1/_2$ Thln. salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 17, 2066). $C_{10}H_6(NO).OH + NH_2(OH) = C_{10}H_8N_2O_2 + H_2O$. [Man giefst die Lösung in Wasser und behandelt den Niederschlag mit sehr verdünnter Natronlauge, wobei etwas des Anhydrides $C_{10}H_6N_2O$ (s. u.) ungelöst bleibt. Die alkalische Lösung fällt man mit verdünnter H_2SO_4 aus, krystallisirt den Niederschlag erst aus heifsem Wasser um, löst ihn dann in heifsem Benzol und fällt mit Ligroïn.] Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von o-Naphtalinoximimid (siehe Bd. II, S. 568) mit salzsaurem Hydroxylamin (ILINSKI, *B.* 19, 345). $C_{10}H_8N_2O + NH_3O.HCl = C_{10}H_8N_2O_2 + NH_4Cl$. Beim Behandeln von o-Naphtalinoximimid mit NaOBr oder mit Alkali und rothem Blutlaugensalz entsteht Naphtalindioximanhydrid (ILINSKI). — Gelbe Nädelchen. Bräunt sich bei 140° und schmilzt bei 149° (G., SCHM.); 166° (BRÖMME, *B.* 21, 392). Löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe. Wandelt sich, beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 oder rascher mit Alkalien, in das Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$ um. Verbindet sich direkt mit Phenylhydrazin. Wird von Zinnchlorür zu 1,2-Naphtylendiamin reducirt. Mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz entsteht Dinitrosonaphtalin $C_{10}H_6N_2O_2$. — $K.C_{10}H_7N_2O_2$. Braunrother, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Naphtochinondioxim mit alkoholischem Kali und Aether (ILINSKI, *B.* 19, 342). — $Ag_\beta.C_{10}H_7N_2O_2$. Dunkelrother Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Naphtochinondioxim mit $AgNO_3$ und NH_3 (KOREFF, *B.* 19, 176).

Methyläther $C_{11}H_{10}N_2O_2$. a. α-Methyläther $(N.OH)_\beta.C_6H_6(N.OCH_3)_\alpha$. *Bildung.* Aus α-Nitroso-β-Naphtolmethyläther und Hydroxylamin (KOREFF, *B.* 19, 177). — Hellgelb. Schmelzp.: 158—159°. Unlöslich in Wasser; löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

b. β-Methyläther $(N.OCH_3)_\beta.C_{10}H_6.(N.OH)_\alpha$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz $Ag.C_{10}H_7N_2O_2$ und CH_3J; aus dem Methyläther des β-Nitroso-α-Naphtols und $NH_3.OH$ (KOREFF, *B.* 19, 178). — Hellgelbes Oel. Löslich in Alkalien.

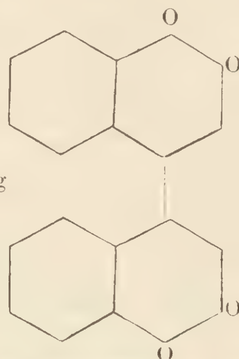
α-Aethyläther $C_{12}H_{12}N_2O_2 = (N.OH)_\beta.C_{10}H_6.(N.OC_2H_5)_\alpha$. *Bildung.* Bei $^1/_2$stündigem Erwärmen gleicher Theile α-Nitroso-β-Naptholäthyläther und salzsaurem Hydroxylamin mit der 100fachen Menge Alkohol (von 80%) (ILINSKI, *B.* 19, 341). Man fällt mit Wasser, löst den abfiltrirten Niederschlag in verdünnter Nalilauge, schlägt ihn daraus durch HCl nieder und krystallisirt ihn aus verdünntem Alkohol um. — Derbe, grüngelbe Nadeln. Schmelzp.: 153°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich schwer löslich in

verdünnter Essigsäure und Benzol. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, das Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$. — $K.C_{12}H_{11}N_2O_2$. Braune Nadeln.

Anhydrid $C_{10}H_6N_2O = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>O(N:N = 1:2)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Diisonitrosonaphtalindihydrür oder beim Erwärmen dieses Körpers mit Alkalien oder verdünnten Säuren (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 17, 2067). Daher auch bei 3stündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von β-Nitroso-α-Naphtol mit salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure auf 130° (H. GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 216). Ebenso aus α-Nitroso-β-Naphtol und salzsaurem Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 803). — Feine, monokline Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77° (G., *B.* 17, 803). Unlöslich in Alkalien.

Dinaphtyldichinhydron $C_{20}H_{12}O_4 = C_{20}H_{10}(OH)_2O_2$. *Darstellung.* Man erwärmt 10 Minuten lang 1 Thl. β-Naphtochinon mit 10 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) auf 55° und fällt dann mit Wasser (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 205). — Blauschwarzes Pulver, unlöslich in Wasser, CS_2, Ligroïn, fast unlöslich in Benzol, löslich in Eisessig. Wird von Reduktionsmitteln in Dinaphtyldihydrochinon, durch Oxydationsmittel in Dinaphtyldichinon verwandelt.

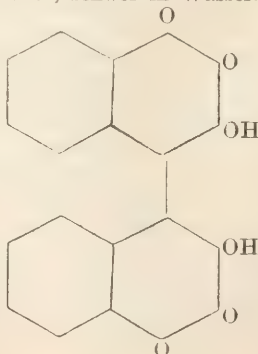
$\alpha\alpha$-Dinaphtyl-β-Dichinon $C_{20}H_{10}O_4$. a. Verbindung



. *Darstellung.* Beim Schütteln von Dinaphtyldichinhydron mit Bromwasser oder beim Erwärmen desselben mit Salpetersäure oder Chromsäuregemisch (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 206). Bei der Oxydation von β-Amido-α-Naphtol durch Eisenchlorid oder CrO_3 (ZINCKE, RATHGEN, *B.* 19, 2483). — Orangefarbene, kleine Prismen. Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich unzersetzt in kochender Salpetersäure. Wird von Reduktionsmitteln in Dinaphtyldihydrochinon übergeführt. Wird von $KMnO_4$ zu Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$ oxydirt. Absorbirt, in alkalischer Lösung, an der Luft Sauerstoff unter Bildung von Dioxydinaphtyldichinon. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, $\alpha\alpha$-Dinaphtyl. Verbindet sich mit Anilin zu Dinaphtyldichinontetranilid.

Dinaphtyldichinontetranilid $C_{44}H_{30}N_4O_2 = C_{20}H_6O_2(NH.C_6H_5)_4$. *Bildung.* Entsteht, neben β-Naphtochinondianilid, beim Aufkochen von Dinaphtyldichinon mit Anilin und wenig Alkohol (KORN, *B.* 17, 3022). — Dunkelrothe, metallglänzende Blätter. Schmelzp.: 248—250°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Alkalien; löslich in Eisessig. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. — $C_{44}H_{30}N_4O_2.2HCl$. Scheidet sich aus der Lösung des Tetranilids in kalter, koncentrirter Salzsäure, auf Zusatz von Wasser, in Nadeln aus. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Dioxydinaphtyldichinon $C_{20}H_{10}O_6$ =



. *Bildung.* Bei

längerem Stehen einer Lösung von Dinaphtyldichinon in verdünntem Alkali an der Luft (KORN, *B.* 17, 3021). Man fällt die braunroth gewordene Lösung mit HCl, kocht den erhaltenen Niederschlag mit $BaCO_3$ und Wasser und fällt die Lösung mit HCl. — Gelbe, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 245—250°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, fast unlöslich in Ligroïn und Benzol.

Dinaphtyldihydrochinon (Dinaphtyldichinol) $C_{20}H_{14}O_4$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen von Dinaphtyldichinhydron (oder Dinaphtyldichinon) mit dem doppelten Volumen einer gesättigten, wässerigen Lösung von SO_2 (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 207). Aus β-Naphtochinon mit Sn + HCl (KORN, *B.* 17, 3024). Entsteht, neben Naphtochinonphenylhydrazid u. s. w., bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin oder Tolylhydrazin auf β-Naphtochinon (ZINCKE, RATHGEN, *B.* 19, 2492). — Farblose Nadeln (aus verdünnter, mit SO_2 versetzter Essigsäure). Schmelzp.: 176—178°. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, CS_2, Benzol, leicht in Eisessig. Wird leicht zu Dinaphtyldichinon oxydirt.

Tetracetat $C_{28}H_{22}O_8 = C_{20}H_{10}(O.C_2H_3O)_4$. Seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 165—166° (KORN). Leicht löslich in Lösungsmitteln.

b. Isodinaphtyldichinon $C_{20}H_{10}O_4$. *Bildung.* Beim Vermischen der eisessigsauren Lösungen von 10 g Isodinaphtyl und 3 g CrO_3 (STAUB, SMITH, *Soc.* 47, 104). — Gelbes amorphes Pulver. Bräunt sich bei 215° und schmilzt unter Zersetzung bei 250—260°. Wenig löslich in Lösungsmitteln.

3. γ-**Naphtochinon** (O : O = 1 : 1'). **Nitronaphtochinon** $C_{10}H_5NO_4 = C_{10}H_5(NO_2)O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Nitronaphtalsäure, bei dreistündigem Kochen von 30 g Acenaphten mit 600 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (QUINCKE, *B.* 21, 1460). Wird von der Nitronaphtalsäure durch Natronlauge getrennt. — Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 208°.

Anilid $C_{16}H_{10}N_2O_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_4O_2$. *Bildung.* Beim Stehen von Nitronaphtochinon mit Anilin (QUINCKE, *B.* 21, 1462). — Dunkelviolette Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 128°.

Diphenylaminderivat $C_{22}H_{14}N_2O_2 = N(C_6H_5)_2.C_{10}H_4O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Nitronaphtochinon mit Diphenylamin und Alkohol (QUINCKE, *B.* 21, 1462). — Krystallinische Flocken. Zersetzt sich unterhalb 80°.

2. Guajenchinon $C_{12}H_{10}O_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Guajen $C_{12}H_{12}$ mit CrO_3 und Essigsäure (WIESER, *M.* 1, 604). — Sublimirt in citronengelben Nadeln. Schmelzp.: 121—122°. Ziemlich löslich in Wasser. Löst sich nicht in Soda oder $NaHSO_3$.

C. Chinone $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Chinon $C_{12}H_8O_2$

Tetrachlordiphenylchinon $C_{12}H_4Cl_4.O_2$ s. Bd. II, S. 632.

Tetrabromdiphenylchinon $C_{12}H_4Br_4.O_2$ s. Bd. II, S. 632.

Tetramidodioxydiphenylchinon. Acetylderivat $C_{12}H_2(OH)_2(NH.C_2H_3O)_4.O_2$ s. Bd. II, S. 632.

Tetraoxydiphenochinon $C_{12}H_4(OH)_4O_2$ s. Bd. II, S. 659.

2. Chinon $C_{15}H_{14}O_2$.

Lapachosäure $C_{15}H_{14}O_3$ s. Bd. II, S. 1089.

D. Chinone $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Chinone $C_{13}H_8O_2$.

1. **Fluorenchinon.** *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylenketon, beim Behandeln von Fluoren $C_{13}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 500). Man fällt das Produkt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus einem Gemenge von Benzol und Alkohol um. — Körnige Aggregate (aus Benzol). Schmelzp.: 181—182°. Wässerige schweflige Säure erzeugt bei 100° ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Reduktionsprodukt.

Durch Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Phenol mit 5 Thln. Bleioxyd erhielten BEHR und DORP (*B.* 7, 399) eine kleine Menge eines bei 173—174° schmelzenden **Körpers** $C_{13}H_8O_2$, der aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirte, sich nicht in Alkalien, aber leicht in Alkohol und Benzol löste. Mit Brom lieferte er das (aus Alkohol) in

Nadeln krystallisirende **Dibromderivat** $C_{13}H_6Br_2O_2$ (Schmelzp.: 211—212°). — Vielleicht war dieser Körper Fluorenchinon.

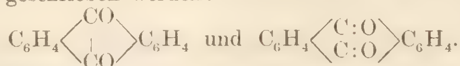
2. γ-**Methylendiphenylenchinon.** *Bildung.* Aus γ-Methylendiphenylen $C_{13}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, *Soc.* 37, 709). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 280—281°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, wenig in heifsem. Sublimirt, ohne vorher zu schmelzen.

3. δ-**Methylendiphenylenchinon.** *Bildung.* Aus δ-Methylendiphenylen $C_{13}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY). — Weifses Pulver. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 276—278°. Mäfsig löslich in Eisessig.

2. Dithymoläthylenchinon $C_{22}H_{26}O_2$ s. Bd. II, S. 638.

E. Chinone $C_nH_{2n-20}O_2$.

Im Anthrachinon $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$ sind zwei Sauerstoffatome an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen, im Anthracen, in der p-Stellung getreten. Es bleibt aber zu erforschen, in welcher Weise die Sauerstoffatome gebunden sind. Die Formel des Anthrachinons kann nämlich geschrieben werden:



Die zweite Formel ist die eines Diketones, und wirklich erinnert das Anthrachinon, in seinem Verhalten, vielfach an diese Körperklasse.

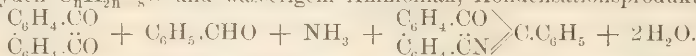
Im Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ sind aber ganz unzweifelhaft zwei Wasserstoffatome in der o-Stellung durch zwei Sauerstoffatome vertreten. Auch hier ist eine zweifache Auffassung möglich:



Die zweite Formel ist die eines Diketons (Phenanthrenchinon verbindet sich wie viele Ketone mit Alkalidisulfiten).

Im Anthrachinon ist jede CO-Gruppe mit zwei Benzolresten C_6H_4 verbunden, im Phenanthrenchinon nur mit einem (SOMMARUGA, *B.* 12, 981).

Diejenigen Chinone, welche eigentlich als Diketone aufzufassen sind, und deren Sauerstoffatome benachbart liegen (Phenanthrenchinon, Chrysochinon) liefern, beim Erhitzen mit Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ und wässerigem Ammoniak, Kondensationsprodukte.

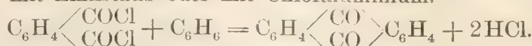


Chinone, in denen die Sauerstoffatome die p-Stellung einnehmen (Chinon $C_6H_4O_2$, α-Naphtochinon) liefern mit den Aldehyden und NH_3 keine solchen Derivate (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* 41, 157).

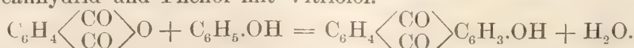
Anthrachinon und Phenanthrenchinon entstehen durch Oxydation von Anthracen, resp. Phenanthren mit Chromsäure. Ebenso entsteht, durch Oxydation von Anthracendisulfonsäure, Anthrachinondisulfonsäure, aus Tetrabromanthracen Dibromanthrachinon u. s. w.

Ketonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$ von der Formel $R.CO_{[1]}.C_6H_4.CO_2H_{[2]}$ liefern, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Anthrachinon, resp. dessen Homologe. $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H = C_6H_4(CO)_2.C_6H_4 + H_2O$. Die o-Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ von der Form $C_nH_{2n-7}.CH_{2[1]}.C_6H_4.CO_2H_{[2]}$ liefern, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Anthrachinon. I. $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle C_6H_4 + H_2O$. — II. $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle C_6H_4 + 2H_2SO_4 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4 + 3H_2O + 2SO_2$.

Anthrachinon wird auch gebildet durch Behandeln eines Gemenges von Benzol, und Phtalylchlorid mit Zinkstaub oder mit Chloraluminium.



In analoger Weise entsteht Oxyanthrachinon durch Behandeln eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit Vitriolöl.



Wendet man bei dieser Reaktion Oxyphenole (zweiatomige Phenole) an, wie Hydrochinon, so erhält man ein Dioxyanthrachinon. Mit Pyrogallol entsteht ein Trioxyanthrachinon. $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2 + H_2O$ u. s. w.

Oxyanthrachinon entsteht auch durch Behandeln von Amidoanthrachinon mit salpetriger Säure, sowie beim Schmelzen von Bromanthrachinon oder Anthrachinonsulfonsäure mit Kali. Ebenso erhält man Dioxyanthrachinon durch Schmelzen von Dichloranthrachinon, Anthrachinondisulfonsäure u. s. w. mit Kali.

Dioxyanthrachinone werden ebenfalls gebildet durch Behandeln von m-Oxybenzoësäure mit Vitriolöl: $2OH.C_6H_4.CO.OH = OH.C_6H_3\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_3.OH + 2H_2O$.

Ebenso entsteht aus m-Dioxybenzoësäure: $(OH)_2.C_6H_3.CO_2H$ Tetroxyanthrachinon $(OH)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$ und aus Gallussäure $(OH)_3.C_6H_2.CO_2H$: Hexaoxyanthrachinon $(OH)_3.C_6H(CO)_2.C_6H(OH)_3$. Durch Behandeln eines Gemenges von Gallussäure und Benzoësäure mit Vitriolöl entsteht Trioxyanthrachinon $C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)_3$. Diese Reaktion zeigen die Homologen der m-Oxybenzoësäure, welche das Hydroxyl an der m-Stelle (zum Carboxyl) enthalten. Man beobachtet sie überhaupt an m-Oxysäuren, wie z. B. den beiden Oxyphtalsäuren. Sind in einer Oxysäure zwei oder mehr Hydroxyle vorhanden, so verläuft die Reaktion nur dann glatt, wenn zwei Hydroxyle in der m-Stellung zum Carboxyl stehen (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 241, 260). Steht ein Hydroxyl in der m-Stellung, ein anderes in der o- oder p-Stellung, so wird die Bildung von Oxyanthrachinonen sehr beeinträchtigt.

Eine Anlagerung von Sauerstoff an die Oxyanthrachinone gelingt aber auch in anderer Art. So wandeln sich beide Oxyanthrachinone, beim Schmelzen mit Kali, in Alizarin um. $C_6H_4(CO)_2.C_6H_3(OH) + H_2O = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2 + H_2$. Auch alle Dioxyanthrachinone, das Alizarin ausgenommen, nehmen, beim Schmelzen mit Kali, Sauerstoff auf und gehen in Derivate mit „Alizarinstellung" über, d. h. in solche Derivate des Anthrachinons in welchen sich zwei Hydroxyle in der o-Stellung 1, 2 befinden. Aus dem Alizarin entsteht Purpurin, wenn man es mit einem Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure behandelt. $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2 + O = C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)_3$. Umgekehrt lässt sich Alizarin $C_6H_4.C_2O_2.C_6H_2(OH)_2$, durch alkalische Zinnchlorürlösung, zu Oxyanthrachinon reduciren.

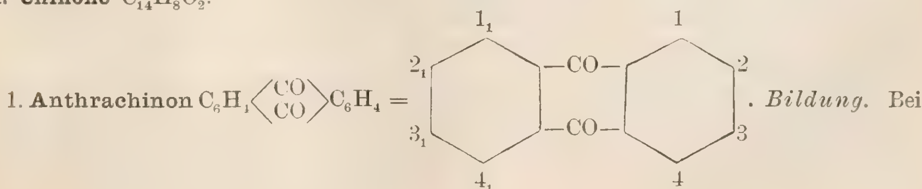
Durch anhaltendes Schmelzen mit Kali werden manche Oxyanthrachinone gespalten. So entstehen z. B. auf diese Weise aus Alizarin: Benzoësäure und Protokatechusäure. $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2 + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + (OH)_2.C_6H_3.CO_2H$. Von Salpetersäure werden manche Oxyanthrachinone zu Phtalsäure oxydirt.

Reduktionsmittel bewirken den allmählichen Austausch der beiden Sauerstoffatome im Anthrachinon und dessen Hydroxylderivaten. Aus Anthrachinon entsteht, mit Zinkstaub und Natronlauge, Oxyanthranol $C_6H_4\langle{CH(OH) \atop CO}\rangle C_6H_4$, während mit Zinkstaub und Ammoniak gebildet werden: Anthranol $C_6H_4\langle{C.OH \atop \dot{C}H}\rangle C_6H_4$ und Hydroanthranol $C_6H_4\langle{CH.OH \atop CH_2}\rangle C_6H_4$. Durch Zinkstaub und Ammoniak wird Oxyanthrachinon zu Oxyanthrol $C_6H_4\langle{C.OH \atop \dot{C}H}\rangle C_6H_3.OH$ reducirt. Aus Alizarin erhält man, auf dieselbe Art, Desoxyalizarin $C_6H_4\langle{C.OH \atop \dot{C}H}\rangle C_6H_2(OH)_2$. Jodwasserstoffsäure reducirt Anthrachinon und die Oxyanthrachinone zu Anthracen. Dieser Kohlenwasserstoff wird auch gebildet beim Glühen von Anthrachinon und allen seinen Hydroxylderivaten mit Zinkstaub.

Von den Oxyanthrachinonen sind viele (z. B. Alizarin) dadurch ausgezeichnet, dass sie gebeizte Zeuge färben. Es thun dies alle diejenigen Oxyanthrachinone, welche zwei Hydroxyle neben einander, in einem Kerne, enthalten (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 241, 246). Daher färben Monooxyanthrachinone überhaupt nicht, wohl aber Purpurin, Anthragallol, Rufigallussäure u. s. w. Dabei ist aber erforderlich, dass beide Hydroxyle frei sind und nicht etwa der Wasserstoff darin theilweise oder ganz durch Radikale vertreten ist. Alizarinmethyläther $CH_3O.C_4H_6O_2.OH$ und Alizarindiacetat $C_{14}H_6O_2(O.C_2H_3O)_2$ sind keine Farbstoffe.

1. Chinone $C_{14}H_8O_2$.

1. **Anthrachinon** $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4$ =



. *Bildung.* Bei

der Oxydation von Anthracen (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 16, 366; ANDERSON, *A.* 122, 301). Bei der Destillation von Calciumbenzoat (Nebenprodukt bei der Darstellung von Benzophenon) (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 908) und auch bei der Destillation von Benzoësäure mit P_2O_5, wahrscheinlich infolge vorheriger Bildung von o-Benzoylbenzoësäure. Diese Säure (aber nicht p-Benzoylbenzoësäure) liefert, beim Erhitzen mit P_2O_5, Anthrachinon (BEHR, DORP, *B.* 7, 578). $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H = C_6H_4(CO)_2.C_6H_4 + H_2O$. Beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit rauchender Schwefelsäure entsteht Anthrachinonsulfonsäure (LIEBERMANN, *B.* 7, 805). Bei der Oxydation von o-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ mit Braunstein und Schwefelsäure (BEHR, DORP, *B* 6, 753; 7, 16). Beim Erhitzen eines Gemenges von Phtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ und Benzol mit Zinkstaub auf 220° (PICCARD, *B.* 7, 1785) oder aus Phtalylchlorid und Benzol mit Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 523). Bei der trockenen Destillation von phtalsaurem Kalk (PANAOTOVITS, *B.* 17, 313). $2C_6H_4(CO_2)_2.Ca = C_{14}H_8O_2 + 2Ca.CO_3$. — *Darstellung.* Man tröpfelt in die heifse Lösung von Anthracen in Eisessig allmählich eine Lösung von überschüssigem Chromsäureanhydrid (in wenig Wasser und mit Eisessig verdünnt) und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag wird destillirt (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 285). — Darstellung im Kleinen (Vorlesungsversuch). Man leitet in die siedende Lösung von 1 Thl. Anthracen in 4—6 Thln. Alkohol Chlor ein oder fügt Brom hinzu. Man filtrirt, nach dem Erkalten, wäscht den Niederschlag mit kaltem Alkohol, dann mit verdünnter Natronlauge und sublimirt ihn hierauf (CLAUS, *B.* 10, 926). — Darstellung im Grofsen. Man oxydirt Anthracen mit der theoretischen Menge $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4. Das rohe Anthrachinon wird, nach dem Trocknen, mit der $2^1/_2$ fachen Menge Vitriolöl auf 80—100° erhitzt und die Lösung, nach dem Erkalten, in die 20 fache Menge kochenden Wassers gegossen. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird der Sublimation im überhitzten Dampfstrom unterworfen (E. KOPP, *J.* 1878, 1188). — Rhombische Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 587). Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 273° (GRAEBE, LIEBERMANN). Spec. Gew. = 1,419—1,438 (SCHROEDER, *B.* 13, 1071). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas reichlicher in heifsem Benzol, wenig in kaltem. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 0,05 Thl. und bei Siedehitze 2,249 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 15° 0,19 Thle. und bei 100° 2,56 Thle. (BECHI, *B.* 12, 1978). Sehr beständig. Wird von Oxydationsmitteln kaum angegriffen. Alkoholisches Kali ist bei 200° ohne Wirkung. Geht beim Erhitzen mit festem Kali auf 250° ziemlich glatt in Benzoësäure über (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 129). $C_{14}H_8O_2 + 2KHO = 2C_7H_5O_2.K$. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht Oxanthranol $C_{14}H_{10}O_2$. Mit Zinkstaub und Ammoniak entstehen Anthrapinakon $C_{28}H_{22}O_2$, Dihydroanthranol $C_{14}H_{12}O$ und Anthranol $C_{14}H_{10}O$. Mit Sn und HCl entstehen Anthranol und Dianthryl $C_{28}H_{18}$. Beim Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium auf hohe Temperatur werden Anthranol und Anthracen gebildet (WILLGERODT, *B.* 20, 2470). Beim Aufkochen mit Eisessig, Natriumacetat und Zinkstaub entsteht Diacetyloxanthranol $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird zunächst Anthranol gebildet, dann Anthracen und hierauf Anthracenhydrür. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Anthracen erhalten. Beim Erhitzen mit (2 Mol.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 200° entsteht Trichloranthracen. $C_{14}H_8O_2 + 2PCl_5 = C_{14}H_7Cl_3 + 2POCl_3 + HCl$. Brom ist in der Kälte ohne Wirkung; bei 100° erzeugt es Dibromanthrachinon. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen Anthrachinonmono- und disulfonsäure. Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol, erst bei 180°, Isonitrosoanthrachinon.

Reaktion auf Anthrachinon. Man vermischt Anthrachinon (1 mg ist genügend) mit etwas Natriumamalgam, giefst absoluten (alkoholfreien) Aether hinzu und schüttelt um. Giefst man nun einige Tropfen Wasser hinzu, so entsteht eine rothe Färbung, die beim Umschütteln infolge des Luftzutrittes verschwindet. Uebergiefst man das Gemenge von Anthrachinon und Natriumamalgam mit absolutem Alkohol, so entsteht eine grüne Färbung, die beim Durchschütteln mit Luft verschwindet. Bei ruhigem Stehen treten beide Färbungen wieder auf (CLAUS, *B.* 10, 927). Um Spuren von Anthrachinon zu erkennen, löst man die zu untersuchende Substanz in 1—2 Tropfen Natronlauge und kocht, nach dem Zusatze von Wasser und Zinkstaub. Es erfolgt eine intensive Rothfärbung, und die filtrirte Lösung scheidet beim Schütteln farbloses Anthrachinon ab und entfärbt sich. Allein durch Kochen mit Zinkstaub tritt wieder Rothfärbung ein (u. s. w.) (LIEBERMANN). — Man stellt Anthrachinonsulfonsäure dar und wandelt diese, durch Schmelzen mit Kali, in Alizarin um.

Konstitution des Anthrachinons. Im Anthrachinon befinden sich die CO-Gruppen in beiden Benzolresten (C_6H_4) in der o-Stellung. Aus gebromter Phtalsäure lässt sich durch Behandeln mit Benzol und Chloraluminium Brombenzoylbenzoësäure darstellen, und diese geht, durch Erhitzen mit Vitriolöl, in Bromanthrachinon über. $C_6H_3Br\langle{CO_2H \atop CO_2H}$

$+ C_6H_6 = C_6H_3Br\langle{}^{CO_2H}_{CO.C_6H_5} + H_2O = C_6H_3Br\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4 + 2H_2O$. In diesem Bromanthrachinon befinden sich die CO-Gruppen zum Benzolrest C_6H_3Br in der o-Stellung, weil beide CO-Gruppen der ursprünglich angewandten Bromphtalsäure angehören. Unbekannt ist nur die Stellung der CO-Gruppen im Benzolrest C_6H_4. Durch Erhitzen mit Kali auf 160° geht das Bromanthrachinon in Oxyanthrachinon über, und dieses liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Phtalsäure. Es wird also bei dieser Oxydation der HO-haltige Benzolrest verbrannt und nicht der Rest C_6H_4, denn sonst müsste Oxyphtalsäure entstehen. $C_6H_3(OH)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4 + O + H_2O = C_6H_3(OH) + {}^{CO_2H}_{CO_2H}\rangle C_6H_4 = C_6H_3(OH)\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H} + C_6H_4$. Da nun in der Phtalsäure die CO-Gruppen benachbart liegen und diese Säure aus dem Reste ${}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$ des Oxyanthrachinons entstanden ist, so müssen auch in dieser Hälfte des Anthrachinons die CO-Gruppen in der o-Stellung sich befinden (PECHMANN, *B.* 12, 2125).

Anthrachinonchlorid (Dichloranthron) $C_{14}H_8Cl_2O = C_6H_4\langle{}^{CCl_2}_{CO}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in, auf 100—120° erhitztes, o-Phenyltolylketon (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1479). $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3 + 6Cl = C_{14}H_8Cl_2O + 4HCl$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Anthranol $C_{14}H_{20}O$ (s. Bd. II, S. 685) in $CHCl_3$ (GOLDMANN, *B.* 21, 1176). — Glänzende, monokline (FOCK, *B.* 21, 1177) Prismen. Schmelzp.: 132—133°. Ziemlich schwer löslich in Aether und Ligroïn, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, sehr leicht in HCl und Anthrachinon und ebenso beim Erhitzen mit Alkohol. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 150 bis 160° entsteht ein sehr beständiger Körper ($C_{14}H_8Cl_4$?), der bei 203—204° schmilzt und dessen Lösung in Ligroïn blau fluorescirt.

3-Chloranthrachinon $C_{14}H_7ClO_2 = C_6H_3Cl(CO)_2.C_6H_4$. *Bildung.* Bei 10 Minuten langem Erhitzen von 1 Thl. Chlor-o-Benzoylbenzoësäure mit 20 Thln. Vitriolöl auf 160 bis 170° (RÉE, *A.* 233, 240). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 204°. Schwer löslich in kaltem Benzol.

Dichloranthrachinone $C_{14}H_6Cl_2O_2$. a. α-(v-)Dichloranthrachinon $C_6H_2Cl_2\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$ (CO : Cl : Cl = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Bei der Oxydation von α-Dichloranthracen $C_6H_2Cl_2.C_2H_2.C_6H_4$ durch CrO_3 und Eisessig (KIRCHER, *A.* 238, 348). — Nädelchen. Schmelzp.: 161°. Wird, aus der Lösung in $CHCl_3$, durch Alkohol gefällt. Liefert, beim Schmelzen mit NaOH, Alizarin.

b. Dichloranthrachinon. *Bildung.* Durch Behandeln von α-Tetrachloranthracen mit CrO_3 und Essigsäure (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 290). Durch Erhitzen von Anthrachinon mit $SbCl_5$ auf 100° (DIEHL, *B.* 11, 179). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 205° (HAMMERSCHLAG, *B.* 19, 1109). Ziemlich schwer löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin.

Trichloranthrachinon $C_{14}H_5Cl_3O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Anthrachinon mit $SbCl_5$ auf 180° (DIEHL, *B.* 11, 180). — Krystalle. Schmelzp.: 284—290°. Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben Nadeln. Löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Toluol, schwer in siedendem Benzol. Giebt, beim Erhitzen mit Natron auf 200°, Purpurin (?).

Tetrachloranthrachinone $C_{14}H_4Cl_4O_2$. a. α-Tetrachloranthrachinon $C_6Cl_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Bei 5 Minuten langem Erhitzen von o-Benzoyltetrachlorbenzoësäure mit 20 Thln. Vitriolöl auf 200° (KIRCHER, *A.* 238, 344). $C_6H_5.CO.C_6Cl_4.CO_2H = C_{14}H_4Cl_4O_2 + H_2O$. Man lässt die Masse an der Luft zerfließen und wäscht sie dann mit Wasser, löst in $CHCl_3$ oder Benzol und fällt mit Alkohol. — Goldgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 191°. Nicht sublimirbar. Kaum löslich in Alkohol und Aether, schwer in Eisessig, sehr leicht in Benzol und $CHCl_3$. Liefert, beim Erhitzen mit festem Aetznatron, Phtalsäure und mit rauchender Salpetersäure bei 140° Tetrachlorphtalsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht leicht Anthracen. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak wird Dichloranthracen gebildet.

b. Tetrachloranthrachinon. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichloranthrachinon mit (6 Thln.) $SbCl_5$ auf 200—220°; beim Kochen von Hexachloranthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL). — Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben Nadeln. Schmelzp.: 320—330°. Leicht löslich in Toluol, CS_2, $CHCl_3$ und in siedendem Eisessig. Wird von heißem alkoholischen Kali nicht angegriffen.

Pentachlorantrachinon $C_{14}H_3Cl_5O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dichlor-

anthrachinon mit (7—8 Thln.) $SbCl_5$ auf 250°; durch Behandeln von Heptachloranthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL). — Sublimirt, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; etwas löslich in CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn und Nitrobenzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit $SbCl_5$ auf 260—270°, in CO_2, CCl_4 und Perchlorbenzol C_6Cl_6.

Perchloranthrachinon $C_{14}Cl_8O_2$. *Bildung.* Beim Glühen von tetrachlorphtalsaurem Calcium (KIRCHER, *B.* 17, 1170). — Wird aus der Lösung in $CHCl_3$, CS_2 oder Benzol, durch Alkohol, in haarfeinen Nädelchen gefällt. Erweicht bei 210° und ist bei 235° ganz flüchtig.

Anthrachinonbromid $C_{14}H_8Br_2O = C_6H_4\langle{CO \atop CBr_2}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Anthranol $C_{14}H_{10}O$ in CS_2 mit (2 Mol.) Brom (GOLDMANN, *B.* 20, 2436). — Grofse, monokline (FOCK, *B.* 21, 1177) Krystalle. Schmelzp.: 157°. Unlöslich in Alkalien. Geht durch Kochen mit Eisessig glatt in Anthrachinon über.

Bromanthrachinone $C_{14}H_7BrO_2 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_3Br$. a. 1- oder o-Bromanthrachinon. *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Brom-o-Benzoylbenzoësäure mit (36 Thln.) Vitriolöl auf 180° (PECHMANN, *B.* 12, 2127). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 188°. Sublimirt leicht. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, o-Oxyanthrachinon.

b. 2- oder m-Bromanthrachinon. *Bildung.* Beim Behandeln von Tribromanthracen mit CrO_3 und Essigsäure (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 290). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 187°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in Alkohol, ziemlich reichlich in heifsem Benzol, kaum in kaltem. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin.

Dibromanthrachinone $C_{14}H_6Br_2O_2$. a. α-Dibromanthrachinon. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anthrachinon mit Brom (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 289). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Anthrachinon mit 1½—2 Thln. Brom und etwas Jod, im Rohr, auf 160°. Das mit Natron gewaschene Produkt wird aus Eisessig umkrystallisirt (DIEHL, *B.* 11, 181). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 236,5° (DIEHL); 145° (PERKIN, *Soc.* 37, 555). Destillirt fast unzersetzt. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform. Kali wirkt erst bei 200° ein und erzeugt dann Alizarin, neben Anthrapurpurin und etwas Flavopurpurin.

b. β-Dibromanthrachinon $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2Br_2$ (Br : Br = 1 : 2 ?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Tetrabromanthracen mit $K_2Cr_2O_7$ und Salpetersäure (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 289) oder besser mit CrO_3 und viel Essigsäure (PERKIN, *Soc.* 37, 555). Bei der Oxydation von Dichlordibromanthracen (HAMMERSCHLAG, *B.* 19, 1107). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 174—175° (P.); 265° (HAMMERSCHLAG). Destillirt unter geringer Zersetzung. Etwas schwerer löslich als α-Dibromanthrachinon. Giebt, beim Erhitzen mit Kali auf 250°, nur Alizarin.

Tribromanthrachinone $C_{14}H_5Br_3O_2$. a. Aus Dibromanthrachinon. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromanthrachinon mit Brom und etwas Jod auf 250° oder durch Erhitzen von Anthrachinon mit Bromjod auf 275° (DIEHL). — Kleine, schuppige Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und in heifsem Benzol, wenig in Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit Kali auf 140°, Dibromoxyanthrachinon, bei 180° Bromalizarin und bei 200° Purpurin (DIEHL, *B.* 11, 183, 190).

b. Aus Pentabromanthracen. *Darstellung.* Durch Behandeln von Pentabromanthracen mit CrO_3 und Essigsäure (HAMMERSCHLAG, *B.* 10, 1213). — Sublimirt in breiten Nadeln. Schmelzp.: 365°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol, ziemlich leicht in Xylol.

Tetrabromanthrachinone $C_{14}H_4Br_4O_2$. a. Aus Anthrachinon. *Bildung.* Durch Erhitzen von Tribromanthrachinon (Schmelzp.: 186°) mit Brom auf 320° oder durch Behandeln von Hexabromanthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL, *B.* 11, 182). — Gelbe Schuppen (aus Toluol). Schmelzp.: 295—300°. Leicht löslich in Toluol, $CHCl_3$, CS_2 und Nitrobenzol. Liefert, beim Erhitzen mit Natron auf 210°, ein Trioxyanthrachinon.

b. Aus Dichlortetrabromanthracen und Hexabromanthracen. Nach HAMMERSCHLAG (*B.* 10, 1213), soll bei der Oxydation von Hexabromanthracen oder Dichlortetrabromanthracen (*B.* 19, 1107) mit CrO_3 und Essigsäure ein Tetrabromanthrachinon entstehen, das bei 370° noch nicht schmilzt, in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist und aus CS_2 in kleinen, gelben Nadeln krystallisirt. Beim Schmelzen mit Natron soll es Alizarin liefern.

Pentabromanthrachinon $C_{14}H_3Br_5O_2$. *Darstellung.* Beim Erhitzen von Anthrachinon mit Bromjod auf 350° oder besser durch Behandeln von Heptabromanthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL). — Sublimirt, ohne zu schmelzen, in gelben Nadeln. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn, sehr wenig in siedendem Toluol. Liefert, beim Erhitzen

mit Aetzkali auf 200°, Tetrabromoxy- und Tribromdioxyanthrachinon, bei 240—250° Tribromdioxy- und Dibromtrioxyanthrachinon (DIEHL, *B.* 11, 187).

Isonitrosoanthrachinon $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4\langle{C(N.OH) \atop CO}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anthrachinon mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 180° (GOLDSCHMIDT, *B.* 16, 2179). Man verdunstet die filtrirte Lösung etwas, wobei Anthrachinon auskrystallisirt, dampft dann weiter ein und krystallisirt das Ausgeschiedene wiederholt aus Weingeist um. — Blassrothes Pulver. Beginnt über 200° zu sublimiren und verflüchtigt sich vollständig, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol mit braunrother Farbe.

Nitroanthrachinone $C_{14}H_7NO_4 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_3(NO_2)$. a. o-Nitroanthrachinon. *Bildung.* Beim Behandeln von Anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure (RÖMER, *B.* 15, 1787). — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 10 g Anthrachinon in Vitriolöl mit 4,5 g HNO_3 (spec. Gew. = 1,48), lässt 1—2 Tage stehen und fällt dann mit Wasser. Den Niederschlag schüttelt man wiederholt mit Aether, wobei (1,4)o-Dinitroanthrachinon ungelöst bleibt. Die ätherische Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation abdestillirt, wobei o-Nitroanthrachinon auskrystallisirt, während ein anderer Körper gelöst bleibt (R.). Das Nitroanthrachinon wird aus Alkohol umkrystallisirt. LIEBERMANN (*B.* 16, 54) erwärmt 1 Thl. Anthrachinon mit 6 Thln. Vitriolöl und 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,22) 1 Stunde lang auf 100°. — Glänzende, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 220°. Sublimirt in gelben, sägeförmigen Blättchen. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, leichter in $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erhitzen rothgelb und lässt, auf Zusatz von Wasser, einen rothvioletten, in Alkohol mit Purpurfarbe löslichen Niederschlag fallen. Liefert, bei der Reduktion mit Schwefelammonium oder mit Zinnoxydulalkali, o-Amidoanthrachinon.

b. α-Nitroanthrachinon. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Anthrachinon mit 10—12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48—1,50) (PETERSEN, BOETTGER, *A.* 166, 147). Durch Auflösen von Dibromanthracen in kaltgehaltener Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 978). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 230°. Sublimirt leicht. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, $CHCl_3$, Eisessig. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehen Anthrachinon und Anthracen. Wird von Natriumamalgam oder KHS zu Amidoanthrachinon reducirt.

Imidohydroxylanthrachinon (?) $C_{28}H_{16}N_2O_6 = C_{14}H_6(OH)O_2.NH.NH.C_{14}H_6(OH)O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Nitroanthrachinon mit (12—16 Thln.) Vitriolöl auf 200° (PETERSEN, BOETTGER). — Pfirsichblüthrothes Pulver; sublimirt in rosarothen feinen Nadeln, die bei 240° schmelzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Löst sich in Kali mit rothvioletter Farbe; beim Erwärmen der Lösung entweicht NH_3.

Dinitroanthrachinone $C_{14}H_6N_2O_6 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. a. α-Dinitroanthrachinon. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Anthrachinon mit 16 Thln. eines Gemisches aus gleichen Raumtheilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) und Vitriolöl (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 147); bei längerem Kochen von Anthrachinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 154). — Blassgelbe, mikroskopische, monokline Krystalle (aus $CHCl_3$). Backt bei 252° zusammen; Schmelzp.: 256—260° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 263). Sublimirt in höherer Temperatur unter starker Verkohlung. Fast unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas mehr in $CHCl_3$. Wird von koncentrirter Kalilauge nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit (10 Thln.) wässerigem Ammoniak (auf 195°) entsteht wesentlich α-Diamidoanthrachinon und daneben ein nur in Vitriolöl löslicher und (in kleiner Menge) ein in Baryt löslicher Körper. Zinkstaub wirkt, in Gegenwart von NH_3, heftig ein und bildet erst Diamidoanthrachinon und dann Diamidohydroanthrachinon (?) (PERGER, *J. pr.* [2] 19, 211). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Diimidodioxyanthrachinon (BOETTGER, PETERSEN). Nach LIEBERMANN und HAGEN (*B.* 15, 1801) erhält man bei raschem Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit (15 Thln.) Vitriolöl auf 200°, bis eine lebhafte Reaktion eintritt, ein Gemenge von Amidoerythrooxyanthrachinon und Amidopurpuroxanthin (vgl. LIEBERMANN, *B.* 16, 55).

Diimidodioxyanthrachinon $C_{14}H_8N_2O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. α-Dinitroanthrachinon mit 16—18 Thln. Vitriolöl auf 200° (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 155). — Dunkelviolette, körnige Aggregate (aus Alkohol). Lässt sich durch Erhitzen mit Wasser auf 200° in Nadeln erhalten (LIEBERMANN, *B.* 4, 231). Verkohlt beim Erhitzen zum gröfsten Theile und liefert wenig eines violetten Sublimates. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, $CHCl_3$, schwerer in Benzol mit pfirsichblüthrother Farbe. Löslich in Alkalien.

b. β-Dinitroanthrachinon (FRITZSCHE's Reagenz). *Bildung.* Beim Behandeln von Anthracen mit verdünnter Salpetersäure (FRITZSCHE, *Z.* 1869, 114; vgl. ANDERSON,

A. 122, 302). — *Darstellung.* In ein auf 90° erwärmtes Gemisch von 500 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38—1,40) und 250 ccm Wasser trägt man 15 g Anthracen ein, schüttelt, bis alles Anthracen in eine flockige Masse verwandelt ist, und kocht dann, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Man filtrirt siedend heifs und löst je 1 g des Niederschlages in 1 l kochenden Alkohols (von 95 %). Aus der noch warmen Lösung scheidet sich Dinitroanthrachinon ab (FRITZSCHE). — Zur Reindarstellung eignet sich die Verbindung von Chrysen mit Dinitroanthrachinon. Man kocht dieselbe mit Eisessig und CrO_3, wobei das Chrysen zu Phtalsäure oxydirt wird, das Dinitroanthrachinon aber unangegriffen bleibt (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 263). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmelzp.: 280° (SCHMIDT). Schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, fast unzersetzt in nahezu farblosen Blättchen. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl, einen Körper $C_{14}H_8N_2O_4$. Zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Verbindungen einzugehen, welche durch Farbe und Krystallform so charakterisirt sind, dass durch die Bildung dieser Verbindungen viele Kohlenwasserstoffe mit Leichtigkeit erkannt werden können (FRITZSCHE). Wird von $SnCl_2$ und Kalilauge in indifferentes Diamidoanthrachinon übergeführt, mit Sn und HCl entsteht aber ein anderer, basischer Körper (SCHMIDT).

Dinitroanthrachinon-Stilben $C_{14}H_{12}.C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. Orangerothe Blättchen (FRITZSCHE).

Dinitroanthrachinon-Anthracen $C_{14}H_{10}.C_{14}H_6(N_2O_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von 9 Thln. Anthracen und 10 Thln. Dinitroanthrachinon in 100 Thln. kochendem Toluol (FRITZSCHE). — Violette, rhombische Blättchen.

Dinitroanthrachinon-Chrysen $C_{18}H_{12}.C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Man setzt zur filtrirten Lösung von 40—50 g rohem (chrysenhaltigem) Anthracen in 5 l Alkohol (von 95 %) 30 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und erhitzt im Wasserbade. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol ausgekocht (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 250; vgl. BOLLEY, TUCHSCHMIDT, *B.* 3, 811). — Sehr feine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 294°. Löst sich, sogar bei Siedehitze, äufserst wenig in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, etwas leichter in siedendem Eisessig. Löst sich in Vitriolöl beim Erwärmen; durch Wasser wird aus der Lösung nur Dinitroanthrachinon gefällt, weil das Chrysen, als Sulfonsäure, in Lösung bleibt. Aus der Lösung in rauchender Salpetersäure scheidet sich Dinitroanthrachinon aus. Hinterlässt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, Chrysen, indem Diamidoanthrachinon in Lösung geht.

Verbindung $C_{14}H_8N_2O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Dinitroanthrachinon mit Vitriolöl auf 200° (SCHMIDT). Schwarzes, glänzendes Pulver. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure mit carmoisinrother Farbe; leicht löslich in Alkalien mit violetter Farbe.

c. (1,4'-)**Di-o-Nitroanthrachinon** ($NO_2:NO_2 = 1:4'$). ***Bildung.*** Beim Behandeln von Anthrachinon oder o-Nitroanthrachinon mit Salpeterschwefelsäure (RÖMER, *B.* 16, 363). — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 10 g Anthrachinon in Vitriolöl mit 10 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48), lässt einige Tage stehen, fällt dann mit Wasser und kocht den Niederschlag 5—6 Mal mit viel Alkohol aus, um Beimengungen zu entfernen. Das Auskochen ist so oft zu wiederholen, bis eine Probe des Rückstandes sich in Zinnoxydulkali mit rein blauer Farbe löst (RÖMER, *B.* 16, 366). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sehr schwer löslich in Eisessig und Vitriolöl, schwer in Xylol, leicht in kochendem Benzol. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Wird von Zinnoxydulkali zu (1,4')o-Diamidoanthrachinon reducirt. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl, vier Farbstoffe (s. u.).

Farbstoffe aus o-Dinitroanthrachinon. Beim Erhitzen von 1 Thl. o-Dinitroanthrachinon mit 15 Thln. Vitriolöl auf 200°, bis eine lebhafte Reaktion erfolgt, entstehen vier Farbstoffe (LIFSCHITZ, *B.* 17, 893). Dieselben lösen sich alle unzersetzt in Vitriolöl und in Alkalien. Sie sublimiren unter theilweiser Zersetzung in rothen bis blauvioletten Krystallen und geben, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Versetzt man eine Lösung der Farbstoffe in möglichst wenig Vitriolöl, unter gelindem Erwärmen, mit festem Kaliumnitrit, bis die Lösung braunroth geworden ist, trägt dann die erkaltete Masse vorsichtig in viel absolutem Alkohol ein und kocht, so gehen alle Farbstoffe quantitativ in Dioxyanthrachinon über. Zur Trennung der Farbstoffe fällt man die Lösung des Rohproduktes in Vitriolöl mit Wasser und kocht den feuchten Niederschlag 2—3 Mal mit 2procentiger Kalilauge aus. Hierbei bleibt der Farbstoff 2a ungelöst. Aus der filtrirten Lösung krystallisiren, beim Erkalten, die Kalisalze der Farbstoffe 2a und 2b. Die Mutterlauge von diesen Salzen fällt man mit HCl und kocht den Niederschlag wiederholt mit kleinen

Mengen Alkohol aus, filtrirt aber die alkoholische Lösung erst nach dem Erkalten. Dann befindet sich der Farbstoff 1b auf dem Filter und der Farbstoff 1a in Lösung.

a. **Farbstoff** 1a $C_{28}H_{17}N_3O_9 = C_{14}H_4O_2(OH)_2(NH_2).O.C_{14}H_3O_2(OH)_2(NH_2)_2$ (?) (L., *B.* 17, 894). Kleine, dunkelbraune Nadeln mit metallgrünem Glanze (aus verdünntem Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem mit fuchsinrother Farbe. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol. Leicht löslich in Alkalien mit tiefblauvioletter Farbe. Liefert mit salpetriger Säure m-Benzdioxyanthrachinon und Isochrysazin $C_{14}H_8O_4$.

b. **Farbstoff** 1b $C_{28}H_{17}N_3O_{12} = C_{14}H_2O_2(OH)_4(NH_2)_2.O.C_{14}H_2O_3(OH)_3.NH_2$ (?) (L., *B.* 17, 894). Dunkelbraunes Pulver, das beim Reiben Metallglanz annimmt. Bildet rothviolette Dämpfe, die sich zu kleinen, braunen Nadeln kondensiren. Schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Aether und Benzol mit rothvioletter Farbe und gelber Fluorescenz. Die Lösung in Vitriolöl ist tiefblauviolett, fluorescirt bräunlichroth und zeigt ein Absorptionsspektrum, das aus zwei tiefdunklen, breiten Bändern im Gelb und Grün und einer feinen Linie im Roth besteht (charakteristischer Unterschied vom Farbstoff 1a). Löslich in Alkalien mit tiefblauer Farbe. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol, Isochrysazin.

c. **Farbstoff** 2a $C_{28}H_{18}N_4O_7 = O[C_{14}H_4O_2(OH).(NH_2)_2]_2$ (O : NH$_2$: NH$_2$: OH = 1 : 4 : 1' : 4'). *Darstellung.* Siehe oben. Das trockene Gemenge der Kaliumsalze wird bei 100° in Vitriolöl gelöst, die Lösung mit Wasser gefällt, aufgekocht und nach dem Erkalten filtrirt. Den mit Wasser gewaschenen, noch feuchten Niederschlag behandelt man mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Benzol und Alkohol. Die Lösung wird verdunstet und aus dem Rückstande, durch nicht zu viel Alkohol, der Farbstoff 2b ausgezogen. Der ungelöst bleibende Farbstoff 2a wird so lange mit Aetheralkohol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr das Absorptionsspektrum von 2b zeigt (L., *B.* 17, 895). — Kupferglänzende, braune Nädelchen (aus Benzol + Alkohol). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol mit tiefblauer Farbe. Die Lösung zeigt zwei Absorptionsbänder bei d und D, die in stärkerer Verdünnung von je einer feinen Nebenlinie begleitet sind. Löst sich schwer in siedenden, verdünnten Alkalien und fällt beim Erkalten wieder aus. Bildet blaue Dämpfe, die sich zu feinen, kupferglänzenden Nadeln kondensiren. Liefert mit salpetriger Säure und Alkohol Anthrarufin.

d. **Farbstoff** 2b $C_{28}H_{17}N_3O_8$. Braunrothes Krystallpulver (aus Alkohol). Die rothen, fluorescirenden Lösungen in Alkohol, Aether und Benzol zeigen zwei Absorptionsstreifen auf D_1 und zwischen D und E. Löst sich schwer in heifsen, verdünnten Alkalien und fällt beim Erkalten wieder aus. Liefert mit salpetriger Säure Chrysazin (?).

Bromnitroanthrachinon $C_{14}H_6BrNO_4 = C_{14}H_6Br(NO_2)O_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von 1 Thl. Tetrabromanthracen mit 10—12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) (Claus, Hertel, *B.* 14, 980). — Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 261°. Sublimirbar. Wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von Natriumamalgam (in alkoholischer Lösung) zu α-Amidoanthrachinon reducirt.

Bromdinitroanthrachinon $C_{14}H_5BrN_2O_6 = C_{14}H_5Br(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Tribromanthracen in ein Gemisch von 2 Thln. rauchender Schwefelsäure und 3 Thln. rauchender Salpetersäure (Claus, Diernfellner, *B.* 14, 1333). Die Lösung wird längere Zeit gekocht, dann in Wasser gegossen und der Niederschlag wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 213°. Nicht sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, C_6H_6 und Eisessig, weniger in Aether und Alkohol.

Dibromnitroanthrachinon $C_{14}H_5Br_2NO_4 = C_{14}H_5Br_2(NO_2)O_2$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Tetrabromanthracen mit koncentrirter Salpetersäure, ehe noch Alles gelöst ist (Claus, Diernfellner, *B.* 14, 1334; vgl. *B.* 14, 980). — Sublimirt in feinen, gelben Nadeln. Schmelzp.: 245°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leicht in heifsem Eisessig. Wird von Natriumamalgam quantitativ in α-Amidoanthrachinon übergeführt, mit $SnCl_2$ entsteht aber Dibromamidoanthrachinon. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt Brom aus, und es entsteht ein phenolartiger Körper. Mit alkoholischem Ammoniak wird Tetrabromtetraimidoazoanthracen gebildet

Dibromdinitroanthrachinon $C_{14}H_4Br_2N_2O_6 = C_{14}H_4Br_2(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von (1 Thl.) Tetrabromanthracen mit (10 Thln.) Salpeterschwefelsäure (2 Thle. rauchende Schwefelsäure, 3 Thle. rauchende Salpetersäure) (Claus, Diernfellner). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 239°. Nicht sublimirbar. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in $CHCl_3$ und C_6H_6. Wird von Natriumamalgam schliefslich in α-Diamidoanthrachinon übergeführt. Mit $SnCl_2$ entsteht ein (aus Eisessig) in rothen Nadeln krystallisirender Körper (Dibromnitroamidoanthrachinon?), der von Natriumamalgam in α-Diamidoanthrachinon umgewandelt wird. Dibromdinitroanthrachinon giebt an Alkalien leicht Brom ab.

Tetrabromdinitroanthrachinon $C_{14}H_2Br_4N_2O_6 = C_{14}H_2Br_4(NO_2)_2O_2$ *Bildung.* Bei längerem Kochen von Tetrabromanthracenbromid mit 15—20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 981). Daneben entsteht eine geringe Menge eines in Alkohol schwer löslichen Körpers. — Rothbraune Krystalle. Schmelzp.: 105°. Löslich in Aether, Benzol, Eisessig und leicht in Alkohol. Nicht sublimirbar. Wird von Natriumamalgam und Alkohol zu α-Diamidoanthrachinon reducirt.

Amidoanthrachinone $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_3.NH_2$. a. o-Amidoanthrachinon. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Nitroanthrachinon mit einer Lösung von $SnCl_2$ in Natron (RÖMER, *B.* 15, 1790). — Glänzende, rubinrothe, irisirende Nadeln (aus verdünnter Salzsäure oder wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 241°. Sublimirt unzersetzt in tiefrothen Nadeln. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig. Ziemlich leicht löslich in koncentrirter HCl; aus der heifs gesättigten Lösung scheidet sich, beim Erkalten, das salzsaure Salz in fast weifsen Nadeln ab. Durch Wasser wird aus der Lösung das freie Amidoanthrachinon gefällt. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure, Erythrooxyanthrachinon.

Acetylderivat $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{14}H_7O_2.NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Aus Amidoanthrachinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (RÖMER). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kalter Salzsäure, löslich in Aether.

b. α-Amidoanthrachinon. *Darstellung.* Durch Erwärmen von α-Nitroanthrachinon mit einer wässerigen Lösung von KHS (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 149); aus α-Nitroanthrachinon und Natriumamalgam (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 979). — Ziegelrothes Pulver. Schmelzp.: 256°. Sublimirt in rothen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Nur spurenweise löslich in kochender, rauchender Salszsäure.

α-Diazoanthrachinonnitrat $C_{14}H_7N_3O_5 = C_{14}H_7N_2O_2.NO_3$. *Bildung.* Beim Durchleiten von salpetriger Säure durch eine Lösung von α-Amidoanthrachinon in absolutem Aether (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 150). — Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Essigäther, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in m-Oxyanthrachinon, Stickstoff und Salpetersäure.

c. m-Amidoanthrachinon. *Bildung.* Beim Erhitzen von je 2 g anthrachinon-m-sulfonsaurem Ammoniak mit 25 ccm Ammoniak (von 25 %) auf 190° (PERGER, *B.* 12, 1567; vgl. BOURCART, *B.* 12, 1418; *Bl.* 33, 264). Das Acetylderivat entsteht beim Kochen von Acetylanthramin $C_{14}H_9.NH(C_2H_3O)$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, *A.* 212, 61). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 302° (P.). Sublimirt in kleinen, rothen Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Aether, ziemlich löslich in Alkohol und Benzol. Die Lösungen fluoresciren nicht. Liefert mit HCl und H_2SO_4 krystallisirte Salze, die aber durch Wasser völlig zerlegt werden. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von m-Amidoanthrachinon scheiden sich braungelbe Flocken aus, die beim Erwärmen mit Alkohol gelb werden, bei 238—240° schmelzen und beim Kochen mit Aethylnitrit Anthrachinon liefern. Von kochendem Wasser wird der gelbe Körper in m-Oxyanthrachinon übergeführt. Beim Behandeln von Amidoanthrachinon mit HJ (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor entsteht Anthramin $C_{14}H_9.NH_2$ und eine andere Base, die sich leicht und ohne Fluorescenz in Alkohol löst und auch in Kalilauge löslich ist (Unterschied von Anthramin). Diese Base geht bei weiterem Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Anthramin über (H. RÖMER, *B.* 15, 224). Auch beim Glühen von m-Amidoanthrachinon mit Zinkstaub entsteht Anthramin (?) (BOURCART). — $C_{14}H_9NO_2.HCl$. Fast weifse, kleine Nadeln (RÖMER, *B.* 15, 1792).

Acetylderivat $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{14}H_7O_2.NH(C_2H_3O)$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 257° (PERGER). Scheidet sich aus essigsaurer Lösung, wahrscheinlich als Essigsäureverbindung, in farblosen Nadeln ab, die bei 120° gelb werden und dann bei 263° schmelzen (LIEBERMANN). Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Essigsäure und m-Amidoanthrachinon. Nicht sublimirbar. Löslich in Alkohol und Aether.

Diamidoanthrachinone $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_{14}H_6(NH_2)_2O_2$. a. α-Diamidoanthrachinon (Anthracenorange). *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Dinitroanthrachinon mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 195° (J. FISCHER, *J. pr.* [2] 19, 211). — *Darstellung.* Durch Behandeln von α-Dinitroanthrachinon mit NaHS, Sn und HCl, oder mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 148). — Kleine, rothe Krystalle (aus Aether). Sublimirt in feinen, granatähnlichen Nadeln mit grünem Flächenschein. Schmelzp.: 236°. Sehr wenig löslich in Wasser, mäfsig löslich in Alkohol, Aether und Aceton, etwas mehr in Essigäther, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in CS_2. Verbindet sich nicht mit Säuren. Liefert, beim Behandeln mit Alkohol und salpetriger Säure, Anthrachinon, und beim Behandeln mit Aether und

salpetriger Säure eine Azoverbindung $C_{14}H_8N_4O_4$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 150); nach LIEBERMANN (*B.* 4, 231 und 779) entsteht in der Kalischmelze ein vom Alizarin verschiedener Körper.

Verbindung $C_{14}H_8N_4O_4$ (Dinitrosoamidoanthrachinon oder Dioximidoanthrachinon?). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von α-Diamidoanthrachinon in Aether (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 151). — Bräunlichviolettes Pulver. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und in Weingeist.

Verbindung $C_{14}H_6N_6O_6$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von α-Diamidoanthrachinon in Chloroform (BOETTGER, PETERSEN). — Brauner Niederschlag; fast unlöslich in Wasser, in Weingeist zum Theil löslich. Leicht veränderlich; entwickelt beim Stehen salpetrige Dämpfe.

b. β-Diamidoanthrachinon. *Darstellung.* Durch Kochen von β-Dinitroanthrachinon mit einer kalischen Lösung von Zinnchlorür (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 266). — Rothbraunes Pulver; sublimirt in langen, dunkelrothen Nadeln. Schmilzt nicht bei 300. Wenig löslich in Wasser, löst sich reichlich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol mit rother Farbe. Löst sich in koncentrirten Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert gefällt.

c. o-Diamidoanthrachinon $C_6H_4.(CO)_2.C_6H_2(NH_2)_2(NH_2 : NH_2 = 1:2)$. *Bildung.* Bei 7stündigem Erhitzen von 20 g Alizarin mit 160 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,915) auf 170° (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 133). $C_{14}H_6(OH)_2O_2 + 2NH_3 = C_{14}H_6(NH_2)_2O_2 + 2H_2O$. — Blaue, dem Indigo ähnliche, kupferglänzende Masse. Fängt bei 130° an sich zu zersetzen; verkohlt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu sublimiren. Unlöslich in Ammoniak, löslich in Alkohol mit blauer Farbe. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kali, in NH_3 und Amidooxyanthrachinon. Liefert mit salpetriger Säure o-Oxyanthrachinon. Bildet mit Salzsäure eine in braunrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die schon durch Wasser in ihre Komponenten zerlegt wird.

d. Di-o-Amidoanthrachinon ($NH_2 : NH_2 = 1:4'$). *Bildung.* Beim Erwärmen von Di-o-Nitroanthrachinon ($NO_2 : NO_2 = 1:4'$) mit Zinnoxydulkalilösung (RÖMER, *B.* 16, 366). — Glänzende, tiefrothe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt in metallglänzenden, tiefrothen Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Vitriolöl und koncentrirter Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar. Geht, durch Behandeln mit salpetriger Säure, in Anthrarufin über.

Diacetylderivat $C_{18}H_{14}N_2O_4 = C_{14}H_6O_2(NH.C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Diamidoanthrachinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (RÖMER). — Rothgelbe Nadeln (aus Eisessig). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, unlöslich in kalter Salzsäure. Wird durch Kochen mit Salzsäure leicht verseift, sehr schwer durch Kalilauge.

Dibromamidoanthrachinon $C_{14}H_7Br_2NO_2 = C_{14}H_5Br_2(NH_2)O_2$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Dibromnitroanthrachinon mit koncentrirter Zinnchlorürlösung (CLAUS, DIERNFELLNER, *B.* 14, 1334). — Sublimirt in rothen, feinen Nadeln. Schmelzp.: 169 bis 170°. Sehr wenig löslich in $CHCl_3$, C_6H_6, Eisessig u. s. w., am besten noch in Aetheralkohol; unlöslich in verdünnten Säuren. Wird von Natriumamalgam glatt zu α-Amidoanthrachinon reducirt.

Anthrachinon-m-Sulfonsäure $C_{14}H_8SO_5 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3.SO_3H$. *Bildung.* Entsteht, neben der Disulfonsäure, beim Erhitzen von 1 Thl. Anthrachinon mit 2—3 Thln. Vitriolöl auf 250—260° GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 131). Beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit rauchender Schwefelsäure (LIEBERMANN, *B.* 7, 805). Beim Behandeln von Diamidoanthrachinonsulfonsäure mit Aethylnitrit (PERGER, *J. pr.* [2] 19, 218). — Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Bei der trockenen Destillation des Natriumsalzes entstehen Anthrachinon, m-Oxyanthrachinon und ein Körper $C_{28}H_{14}O_6$ (?) (A. und W. PERKIN, *B.* 18, 1723). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxyanthrachinon, dann Alizarin und daneben Benzoësäure, Protokatechusäure und p-Oxybenzoësäure (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1293, 1597). Geht, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in Anthracensulfonsäure, Anthracenhydrür und Anthracenhydrürsulfonsäure $C_{14}H_{11}.SO_3H$ über. Wird bei längerem Kochen mit Wasser und Natriumamalgam zu Anthracensulfonsäure reducirt. Diese Säure entsteht auch beim Erwärmen von Anthrachinonsulfonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak. Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 190°, Amidoanthrachinon.

Salze: GRAEBE, LIEBERMANN; LIEBERMANN, *A.* 212, 44. — $Na.C_{14}H_7SO_5 + H_2O$. Weifse Blättchen; in kaltem Wasser sehr wenig löslich (L.), unlöslich in Natronlauge und in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (L.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr kleine Blättchen. Löst sich sehr schwer in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 140°). Krystalle; schwer löslich in Wasser

(PERGER). — $Pb(C_{14}H_7SO_5)_2 + 2C_{14}H_8SO_5$. Leicht löslich in heifsem Wasser (STRUMPER, *B.* 16, 907).

Chlorid $C_{14}H_7SO_4.Cl$. Gelbliche Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 193° (HOUL, *B.* 13, 692). Fast unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in Toluol und Eisessig. Wird von kaltem Wasser nicht angegriffen. Liefert, beim Behandeln mit Natriumamalgam (und Wasser), anthracenhydrürsulfonsaures Salz, neben wenig anthracensulfonsaurem Salz und Anthrachinon. Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht fast nur Anthrachinon.

Amid $C_{14}H_9NSO_4 = C_{14}H_7SO_4.NH_2$. Lange, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 261° (HOUL). Fast unlöslich in Alkohol, Toluol, $CHCl_3$, CS_2.

Anilid $C_{20}H_{13}NSO_4 = C_{14}H_7SO_4.NH(C_6H_5)$. Lange, braune Prismen. Schmelzp.: 193° (HOUL). Löslich in Alkohol und Eisessig.

Dimethylanilidsulfon $C_{22}H_{17}NSO_4 = C_{14}H_7O_2.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen des Chlorids $C_{14}H_7SO_4.Cl$ mit Dimethylanilin (HOUL). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 171°.

Verbindung $C_{28}H_{14}O_6$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von anthrachinonsulfonsaurem Natrium (A. u. W. PERKIN, *B.* 18, 1724). Man behandelt das Destillat. mit Barytwasser und zieht den erhaltenen Niederschlag wiederholt mit heifsem Eisessig aus. — Röthlichgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, etwas löslicher in Eisessig, Toluol, Phenol und Anilin. Unlöslich in Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit intensiv karminrother Farbe. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure den Körper $C_{14}H_6O_4$, der bei 294—296° schmilzt, sich nicht in Kalilauge löst, aber beim Kochen mit alkoholischem Kali eine violette Lösung liefert.

Anthrachinondisulfonsäuren $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$. a. α-Anthrachinondisulfonsäure. Geht beim Schmelzen mit Kali erst in Anthraflavinsäure und dann in Flavopurpurin über (CARO, *B.* 9, 682). Liefert, beim Kochen mit Zinkstaub und NH_3, Anthracendisulfonsäure. Verhalten gegen H_2S u. s. w.: CLAUS, SCHNEIDER, *B.* 16, 908.

b. β-Anthrachinondisulfonsäure. Geht beim Schmelzen mit Kali erst in Isoanthraflavinsäure und dann in Anthrapurpurin über (CARO). Das Natronsalz liefert. beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180°, eine flockige Säure $C_{14}H_5(OH)(NH_2)O_2(SO_3H)$, die sich wenig in Wasser löst. Ihr Ammoniaksalz $NH_4.C_{14}H_8NSO_6 + 2^1/_2H_2O$ krystallisirt aus schwachem Alkohol in rothgelben, flachen Nadeln (BOURCART, *Bl.* 33, 264).

c. Anthrachinondisulfonsäure aus Anthrachinon. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Anthrachinon mit 4—5 Thln. Vitriolöl auf 270—280° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 134), neben Phtalsäure (WEITH, BINDSCHEDLER, *B.* 7, 1106). Beim Erwärmen von Dichlor- oder Dibromanthracen (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* 3, 63) oder von Dichloranthracendisulfonsäure, resp. Dibromanthracendisulfonsäure mit Vitriolöl (PERKIN, *A.* 158, 323). — Darstellung im Grofsen und Verarbeitung auf Alizarin u. s. w.: KOPP, *J.* 1878, 1189. Man erwärmt 1 Stunde lang gleiche Theile Anthrachinon und krystallisirte rauchende Schwefelsäure (mit 45% SO_3) auf 160°, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit Na_2CO_3. Aus der Lösung krystallisirt zunächst anthrachinonmonosulfonsaures Natrium, dann Glaubersalz und zuletzt anthrachinondisulfonsaures Salz.

Aus Anthrachinon und Schwefelsäure werden α- und β-Anthrachinondisulfonsäure gebildet. Die von GRAEBE und LIEBERMANN untersuchten Salze sind mit dem rohen Säuregemenge dargestellt. Beim Schmelzen mit Kali liefert „Anthrachinondisulfonsäure" (?) Alizarin. — $Ba.C_{14}H_6S_2O_8$ (bei 150°). Undeutliche, gelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Pb.Ā (bei 150). Undeutliche, gelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

d. γ-Anthrachinondisulfonsäure. *Darstellung.* Durch Kochen von α-anthracendisulfonsaurem Natrium mit roher Salpetersäure (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1288). — Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Chrysazin $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, dann Oxychrysazin und daneben m-Oxybenzoësäure und Salicylsäure. — $Na_2.C_{14}H_6S_2O_8 + 4H_2O$. Schwefelgelbe Prismen, schwer löslich in Wasser. Krystallisirt unverändert aus koncentrirter Salpetersäure.

e. ϱ-Anthrachinondisulfonsäure. *Darstellung.* Durch Oxydation von β-Anthracendisulfonsäure (LIEBERMANN, DEHNST). — Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Anthrarufin, dann Oxychrysazin und daneben m- und o-Oxybenzoësäure. — $Na_2.C_{14}H_6S_2O_8 + 5H_2O$. Schwache ledergelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

f. Anthrachinondisulfonsäure. Dem Isopurpurin entspechend. Giebt beim Erhitzen mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 180° Amidooxyanthrachinonsulfonsäure (BOURCART, *B.* 12, 1419).

Tetrachloranthrachinondisulfonsäure $C_{14}H_4Cl_4S_2O_8 = C_{14}H_2Cl_4O_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetrachlor-o-Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6Cl_4.CO_2H$ mit

rauchender Schwefelsäure (KIRCHER, *A.* 238, 349). — Krystallisirt schwer. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Beim Schmelzen mit NaOH entsteht Phtalsäure. — $Ca.C_{14}H_2Cl_4S_2O_8$. Sehr leicht in Wasser lösliche Büschel. — Ba.Ā. Nadeln; leicht löslich in Wasser.

Nitroanthrachinonsulfonsäuren $C_{14}H_7NSO_7 = C_{14}H_6(NO_2)O_2.SO_3H$. Beim Erhitzen von anthrachinonsulfonsaurem Natrium mit einem Gemisch aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Vitriolöl bis zu völliger Lösung entstehen zwei Sulfonsäuren. Auf Zusatz von Wasser wird die α-Säure gefällt; das Filtrat befreit man durch Abdampfen von der Salpetersäure und trennt dann durch $BaCO_3$ die β-Sulfonsäure von der freien Schwefelsäure (CLAUS, *B.* 15, 1514). — Von Natriumamalgam werden die Sulfonsäuren zunächst in Amidoanthrachinonsulfonsäuren übergeführt. Kocht man hierbei, so scheidet sich ein rother, unlöslicher Körper (Amidoanthrachinon?) aus, der bei 250° schmilzt. Bei anhaltendem Kochen der koncentrirten Lösungen mit Natriumamalgam resultiren schliefslich NH_3, Anthracensulfonsäure und Anthracenhydrürsulfonsäure. Zinnchlorür reducirt die Nitroanthrachinonsulfonsäuren zu Amidohydroanthrachinonsulfonsäuren (?). Schwefelwasserstoff ist auf die freien Nitrosulfonsäuren ohne Wirkung. Behandelt man aber die Bleisalze mit H_2S, so werden Amidoanthrachinonsulfonsäuren gebildet.

a. α-(o-)Säure ($NO_2:SO_3H = 1:2$). Kleine, gelbliche Blättchen (aus verdünnter Salpetersäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 255°. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in kochendem. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 200°, Amidodioxyanthrachinonsulfonsäure (S. 234). Beim Austausch der Nitrogruppe gegen OH entsteht o-Oxyanthrachinonsulfonsäure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin und dann Purpurin (?). — Starke Säure; treibt Salpetersäure aus ihren Salzen aus. Die wässerige Lösung der Säure röthet sich auf Zusatz von Alkalien. — NH_4.Ā + ½H_2O. Kleine Nadeln. — Na.Ā + H_2O. Lange Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in kochendem Wasser. — K.Ā. Kleine, glänzende Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — Ca.$Ā_2$ + H_2O. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — Ba.$Ā_2$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend.

Chlorid $C_{14}H_6NSO_6.Cl$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 194° (CLAUS). Fast unlöslich in Alkohol und Aether; reichlich löslich in heifsem Toluol und Eisessig. Wird von Wasser, erst beim Erhitzen im Rohr, zerlegt.

b. β-Säure. Undeutlich krystallinisches Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, kein Alizarin. Starke Säure. Die Salze sind in Wasser viel löslicher als jene der α-Säure. Die wässerige Lösung der Säure röthete sich auf Zusatz von Alkalien. — Ba.$Ā_2$ + 3½H_2O. Schwach gelbrothe Nadeln. — Pb.$Ā_2$ + 2H_2O. Kleine Nadeln.

α-Nitroanthrachinondisulfonsäure $C_{14}H_7NS_2O_{10} = C_{14}H_5(NO_2)O_2(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. α-anthrachinondisulfonsaures Blei mit 6—8 Thln. eines Gemisches gleicher Theile rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, verdünnt dann mit Wasser und verdunstet die filtrirte Lösung (CLAUS, SCHNEIDER, *B.* 16, 907). — Gelbe, langgestreckte Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 181—182°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn.

Amidoanthrachinonsulfonsäuren $C_{14}H_9NSO_5 = C_{14}H_6(NH_2)O_2.SO_3H$. a. α-Säure $C_{14}H_9NSO_5 + H_2O$. *Darstellung.* Man trägt in eine mäfsig koncentrirte Lösung von α-nitroanthrachinonsulfonsaurem Natrium Natriumamalgam ein, neutralisirt dann mit Essigsäure und dampft ein. Aus dem Rückstande entfernt man, durch absoluten Alkohol, Natriumacetat und zerlegt dann das ungelöste Sulfonsäuresalz durch verdünnte Mineralsäuren (CLAUS, *B.* 15, 1519). — Graues Pulver, das beim Kochen mit Wasser krystallinisch wird; ist im trockenen Zustande bronzefarben. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, ziemlich löslich in verdünnten Mineralsäuren und ziemlich reichlich in heifsem Wasser. Wird bei 110° wasserfrei; zersetzt sich oberhalb 360°, ohne zu schmelzen. Die Salze sind intensiv roth gefärbt. — Na.Ā + 1½H_2O. Rothe Warzen, aus Nadeln bestehend (aus Weingeist). Sehr leicht löslich in Wasser. — Ca.$Ā_2$ + 5H_2O. Rothe Nadeln; ziemlich löslich in heifsem Wasser. — Ba.$Ā_2$ + 3½H_2O. Feine, rothe, glänzende Nadeln. Ziemlich löslich in heifsem Wasser. — Pb.$Ā_2$ + 2½H_2O. Rothe, glanzlose Nadeln. — Cu.$Ā_2$ + 7½H_2O. Gelbe, rothe Nadeln. Ziemlich löslich in heifsem Wasser.

b. β-Säure $C_{14}H_9NSO_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-nitroanthrachinonsulfonsaurem Blei mit H_2S. — Rothbraunes Harz. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol; unlöslich in Aether. Schmilzt oberhalb 360° unter Zersetzung. — Die Salze sind in Wasser äufserst löslich. — Ba.$Ā_2$. Amorph.

α-Diamidoanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_{10}N_2SO_5 = C_{14}H_5(NH_2)_2O_2(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. α-Diamidoanthrachinon in 0,8—1 Thln. rauchender

Schwefelsäure (mit 27—30% SO_3) und sofortiges Fällen der Lösung mit Wasser (PERGER, *J. pr.* [2] 19, 215). — Rothbraune, krystallinische Masse. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol; löslich in Alkohol und Essigäther, schwieriger in Essigsäure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin und wenig Isopurpurin. Geht, beim Behandeln mit Aethylnitrit, in Anthrachinonsulfonsäure über. — $Ba(C_{14}H_9N_2SO_5)_2$. Braune, in Wasser fast unlösliche Fällung. Löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt, beim Erkalten, in kleinen Krystallen. — Das **Bleisalz** ist viel löslicher als das Baryumsalz.

Diamidoanthrachinondisulfonsäure $C_{14}H_{10}N_2S_2O_8 = C_{14}H_4(NH_2)_2O_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von 1 Thl. α-Diamidoanthrachinon in 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (PERGER). — Liefert mit Aethylnitrit eine Anthrachinondisulfonsäure, welche beim Schmelzen mit Kali Flavopurpurin bildet.

Oxyanthrachinone $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3(OH)$. a. o-Oxyanthrachinon (Erythrooxyanthrachinon). *Bildung.* Entsteht, neben m-Oxyanthrachinon, bei starkem Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl (BAEYER, CARO, *B.* 7, 969). $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5.OH = C_{14}H_8O_3 + H_2O$. Entsteht, neben m-Oxyanthrachinon, beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Benzoësäure und Vitriolöl auf 180—200° (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 241, 264). Beim Erhitzen von Erythrooxyanthrachinonsäure $C_{15}H_8O_5$ auf 270° (BIRUKOW, *B.* 20, 2438). Bei der Oxydation von Oxyhydroanthranol $C_6H_4\left\langle{CH_2 \atop CH(OH)}\right\rangle C_6H_3(OH)$ mit Braunstein und Schwefelsäure (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 10, 611; 11, 1611). Beim Behandeln von o-Diamidoanthrachinon und von Amido-m-Oxyanthrachinon mit Aethylnitrit (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 147). Beim Erhitzen von β-Bromanthrachinon mit Kali auf 160° (PECHMANN, *B.* 12, 2128). Beim Behandeln von o-Amidoanthrachinon mit salpetriger Säure (RÖMER, *B.* 15, 1793). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190° (PECHMANN). Sublimirt in orangerothen Nadeln. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Fast unlöslich in Ammoniak und kohlensauren Alkalien, leicht löslich in Natronlauge. Bildet mit Baryt eine unlösliche Verbindung, welche durch CO_2 zerlegt wird. Löst sich in Alkohol, leicht in Benzol und Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Färbt nicht gebeizte Zeuge. — Absorptionsspektrum des in Vitriolöl gelösten o-Oxyanthrachinons: PECHMANN.

Acetat $C_{16}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_{14}H_7O_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176 bis 179° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1804).

b. m-Oxyanthrachinon. *Bildung.* Beim Schmelzen von Anthrachinonsulfonsäure oder von m-Bromanthrachinon mit Kali (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 141). Beim Behandeln von α-Amidoanthrachinon (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 151) oder m-Amidoanthrachinon (PERGER, *B.* 12, 1569) mit salpetriger Säure. Das Acetat entsteht beim Behandeln von Anthrolacetat $C_6H_4\left\langle{CH \atop CH}\right\rangle C_6H_3.OC_2H_3O$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, *A.* 212, 52). Die Aether entstehen beim Oxydiren der Aether des Anthrols $C_6H_4.C_2H_2.C_6H_3(OH)$. Entsteht, neben o-Oxyanthrachinon, beim Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit Vitriolöl (CARO, BAEYER, *B.* 7, 969) oder von m-Oxybenzoësaure mit Benzoësäure und Vitriolöl auf 200° (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 241, 263). Beim Behandeln von Alizarinamid $C_{14}H_6(NH_2)(OH)O_2$ mit Aethylnitrit (LIEBERMANN, *A.* 183, 208); beim Behandeln von Alizarin mit alkalischer Zinnchlorürlösung (LIEBERMANN, FISCHER, *B.* 8, 975). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. anthrachinonsulfonsaures Natrium 5—6 Stunden lang mit 5 Thln. 20 procentiger Natronlauge auf 160—165°, kocht die mit Wasser verdünnte Lösung mit Salzsäure, filtrirt und behandelt den Niederschlag mit Baryt, um Alizarin abzuscheiden. Die erkaltete Barytlösung wird mit HCl gefällt und der Niederschlag zweimal aus Alkohol umkrystallisirt (SIMON, *B.* 14, 464; LIEBERMANN, *A.* 212, 25). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 302° (LIEBERMANN); 323° (CLAUS, *B.* 8, 531). Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt (LIEBERMANN, *A.* 183, 154). Löst sich leicht in NH_3 mit rothgelber Farbe und bildet mit Baryt ein leicht lösliches Salz (Unterschied und Trennung von o-Oxyanthrachinon). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor werden Anthrol $C_{14}H_9.OH$ und wenig Anthracenhexahydrür $C_{14}H_{16}$ gebildet. Liefert, beim Behandeln mit Ammoniak und Zinkstaub, Oxyanthranol $C_{14}H_{10}O_2$. Färbt nicht gebeizte Zeuge. — Das **Kaliumsalz** ist in Alkohol löslich (Trennung des m-Oxyanthrachinons von Alizarin) (WILLGERODT, *J.* 1875, 450). — $Ba(C_{14}H_7O_3)_2$ (bei 130°). *Darstellung.* Durch Auflösen von m-Oxyanthrachinon in starkem Barytwasser (LIEBERMANN, *A.* 183, 156). — Krystallinisch, roth. In Wasser sehr leicht löslich. Zersetzt sich schon beim Auswaschen und vollständig beim

Behandeln mit CO_2. Nach GRAEBE und LIEBERMANN entsteht beim Kochen von Oxyanthrachinon mit $BaCO_3$ und Wasser ein gelbes Salz $Ba(C_{14}H_7O_3)_2 + H_2O$, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und sich in Alkohol nicht löst.

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_7O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus m-Oxyanthrachinon, Kali und Aethyljodid; bei der Oxydation von Anthroläthyläther mit CrO_3 und Eisessig (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1798; vgl. LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1168). — Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von kochendem, alkoholischem Kali nicht verändert. Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 200° wird Oxyanthrachinon abgespalten.

Acetat $C_{16}H_{10}O_4 = C_{14}H_7(C_2H_3O)O_3$. Kleine, verfilzte, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159° (LIEBERMANN).

Dibromoxyanthrachinon $C_{14}H_6Br_2O_3 = C_6H_4.(CO)_2.C_6HBr_2(OH)$ (Br : OH : Br = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Bei 6—8 stündigem Erhitzen von 1 Thl. Tetrabromphenolphtaleïn mit 20 Thln. Vitriolöl auf 150° (BAEYER, *A.* 202, 136). $(OH.C_6H_2Br_2)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO = OH.C_6H_3Br_2 + C_6H_4(CO)_2.C_6HBr_2(OH)$. — Feine gelbliche Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 207—208°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol mit röthlichgelber Farbe, ohne Fluorescenz. Löslich in Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen braunrothen Niederschlag. Liefert, beim Erhitzen mit Natron auf 200°, Alizarin.

Acetat $C_{14}H_5Br_2(C_2H_3O)O_3$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 189—190° (BAEYER).

Nitro-m-Oxyanthrachinon $C_{14}H_7NO_5 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(NO_2).OH$ (NO_2 : OH = 1 : 2). **Aethyläther** $C_{16}H_{11}NO_5 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(NO_2).OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung des Nitrosanthrons des Nitroanthroläthers $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH(NO)}\rangle C_6H_2(NO_2).OC_2H_5$ (s. Anthrol $C_{14}H_9(OH)$ Bd. II, S. 576) mit CrO_3 (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1794). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 243°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, mäfsig in heifsem Eisessig. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert.

Dinitrooxyanthrachinon $C_{14}H_6N_2O_7 = C_{14}H_5(OH)(NO_2)_2O_2$ (NO_2 : OH : NO_2 = 1 : 2 : 3). *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Oxyanthrachinon mit 15 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) auf 60—70° (SIMON, *B.* 14, 464). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 268—270°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; leicht in Anilin mit braunrother Farbe. Die Salze krystallisiren meist in metallglänzenden Nadeln oder Blättchen. Wird beim Kochen mit Natronlauge in β-Nitroalizarin umgewandelt. Liefert, beim Kochen mit einer Lösung von NaHS, zwei Reduktionsprodukte, die sich durch Alkohol trennen lassen. Das darin leichter Lösliche wird von Alkalien mit blauer Farbe, das andere mit violetter Farbe gelöst. — $K.C_{14}H_5N_2O_7$. Rothe Blättchen; wird beim Erwärmen tief karmoisinroth. Schwer löslich in Wasser. — $Mg(C_{14}H_5N_2O_7)_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche, ockerfarbene Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Rothe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Aethyläther $C_{16}H_{10}N_2O_7 = C_{14}H_5(NO_2)_2O_2.OC_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz mit Aethyljodid (SIMON, *B.* 15, 694). — Schwach gelbliche, feine Nädelchen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Löst sich in Vitriolöl mit grünlichgelber Farbe. Scheidet, beim Behandeln mit koncentrirter Natronlauge, Nitroalizarin ab.

Amidooxyanthrachinone $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_2(NH_2)(OH)$. a. Amido-o-Oxyanthrachinon (β-Alizarinamid). Entsteht in kleiner Menge, neben Amido-m-Oxyanthrachinon, beim Erhitzen von Alizarin mit wässerigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,915) auf 170—180° und beim Kochen von o-Diamidoanthrachinon mit wässerigen Alkalien (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 139). — Braune Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 150° zu sublimiren. Unlöslich in Wasser; löst sich in Alkohol mit rothbrauner, in Aether mit gelbbrauner Farbe. Wenig löslich in NH_3. Verändert sich nicht beim Kochen mit Kalilauge; erst beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin. Die gleiche Spaltung erfolgt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250°. — Die Salze sind wenig löslich; das violettblaue Barytsalz ist in kaltem Wasser kaum löslich (Unterschied und Trennung des Amido-o-Oxyanthrachinons vom Amido-m-Oxyanthrachinon).

Acetat $C_{16}H_{11}NO_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O)NO_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Amido-o-Oxyanthrachinon mit Essigsäureanhydrid auf 120° (PERGER). — Kleine, braungelbe Nadeln. Schmelzp.: 242°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Schwer löslich in Kalilauge, mit rothvioletter Farbe. Giebt mit Barytwasser eine violettblaue, schwerlöslösliche Fällung.

b. Amido-m-Oxyanthrachinon (α-Alizarinamid) (NH_2 : OH : 1 : 2). *Bildung.* Beim Erhitzen von Alizarin mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 200° (LIEBERMANN, *A.* 183, 206). $C_{14}H_8O_4 + NH_3 = C_{14}H_9NO_3 + H_2O$. Die ammoniakalische Lösung wird mit HCl gefällt und der Niederschlag, durch wiederholtes Lösen in kaltem Baryt-

wasser und Fällen mit HCl, gereinigt. Man krystallisirt schliefslich aus Alkohol um. — Braune, metallgrünglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 250° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1799). Löst sich in Alkohol mit brauner Farbe. Sehr beständig. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, nur langsam in NH_3 und Alizarin; dieselbe Zersetzung erfolgt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250°. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie in Barytwasser mit violettrother Farbe. Liefert, beim Behandeln mit Aethylnitrit, Oxyanthrachinon. — $Ba(C_{14}H_8NO_3)_2$. Unkrystallinisch, wird durch CO_2 zerlegt.

Aethyläther $C_{16}H_{13}NO_3 = C_{14}H_8NO_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Beim Kochen von Nitro-m-Oxyanthrachinonäthyläther mit Eisessig und Zinn bis zu eintretender Rothfärbung der Lösung (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1796). — Glänzende, rothe Blättchen. Schmelzp.: 182°. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 200°, Amido-m-Oxyanthrachinon.

Acetat $C_{16}H_{11}NO_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O)NO_3$. Dunkelbraune Krystalle (aus Eisessig); mussivgoldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° (LIEBERMANN). Löslich in Alkalien mit braungelber Farbe und daraus durch Säuren fällbar; wird beim Kochen mit Alkalien verseift.

Tetranitroamidooxyanthrachinon — s. Hydrochrysamid S. 232.

Oxyanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_8SO_6 = C_{14}H_6(OH)O_2.SO_3H$. a. o-Säure ($OH : SO_3H = 1:2$). *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Eintröpfeln einer verdünnten, wässerigen Lösung von KNO_2 in eine siedende, eisessigsaure Lösung von o-Nitroanthrachinonsulfonsäure (dargestellt durch Behandeln von o-Nitroanthrachinonsulfonsäure mit Sn + HCl) (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 900). Durch Erhitzen des Anhydrids mit Salzsäure im Rohr auf 150—160° erhält man die freie Säure. — Gelbe, glänzende Blätter (aus Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, glatt Alizarin. — Die Alkalisalze lösen sich sehr leicht in Wasser mit rother Farbe. — $Ag.C_{14}H_7SO_6$. Hellgelber, pulveriger Niederschlag. Krystallisirt aus Wasser in goldglänzenden Nadeln.

Anhydrid $C_{14}H_6SO_5 = C_{14}H_6O_2\langle{}^{O}_{SO_2}$. Graue Nadeln. Verkohlt schon unter 100°, ohne vorher zu schmelzen (LIFSCHÜTZ). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Eisessig. Löst sich in Alkalien erst beim Kochen, dabei in die Säure übergehend.

b. m-Säure. *Darstellung.* Durch Erhitzen von m-Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 120° (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 179). — Krystallisirt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt, beim Erhitzen mit Natron auf 190°, Dioxyanthrachinonsulfonsäure (?). — Das Natriumsalz ist in Natron schwer löslich. — $Ba.C_{14}H_6SO_6$. *Darstellung.* Durch Kochen der Säure mit $BaCO_3$. — Gelbrothe Krystalle.

Eine Oxyanthrachinonsulfonsäure erhielten GRAEBE und LIEBERMANN beim Erhitzen von (roher) Anthrachinondisulfonsäure (aus Anthrachinon dargestellt) mit Kali, bis die blaue Farbe der Schmelze anfieng, in Violett überzugehen (*A.* 160, 139). — Die freie Säure bildet gelbe Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Giebt beim Schmelzen mit Kali Alizarin. Die neutralen Salze der Alkalien und Erden sind blau, die sauren Salze gelbroth. — $Ba(C_{14}H_7SO_6)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen der freien Säuren mit $BaCl_2$. — Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in kaltem und noch weniger in verdünnter Salzsäure. — $Ba.C_{14}H_6SO_6$. Blauer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Nach PERGER (*J. pr.* [2] 18, 161) entstehen beim Schmelzen von α- und β-Anthrachinondisulfonsäure mit Alkalien nicht Oxyanthrachinonsulfonsäuren, sondern zwei Dioxyanthrachinonsulfonsäuren, die, bei weiterem Schmelzen mit Kali, in Anthrapurpurin, resp. Flavopurpurin übergehen.

Amidooxyanthrachinonsulfonsäuren $C_{14}H_9NSO_6 = C_{14}H_5(NH_2)(OH)O_2.HSO_3$. a. Amido-o-Oxyanthrachinonsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen von Amido-o-Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 115° (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 183). — Metallgrünglänzende Nadeln. Löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe. Unlöslich in Aether. Sehr beständig. Geht, beim Behandeln mit Aethylnitrit, in o-Oxyanthrachinonsulfonsäure über.

b. Amido-m-Oxyanthrachinonsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen von Amido-m-Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 130° (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 182). — Kleine, ziegelrothe Krystalldrusen (aus Alkohol). Unlöslich in Aether, löslich in Alkalien mit violetter Farbe. Liefert mit Aethylnitrit Oxyanthrachinonsulfonsäure.

Nach BOURCART (*B.* 12, 1419) entsteht beim Erhitzen von Anthrachinondisulfonsäure (dem Isopurpurin entsprechend) mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 180°

eine Amidooxyanthrachinondisulfonsäure. — Blassviolette Flocken. — $NH_4.C_{14}H_8NSO_9 + 2^1/_2 H_2O$.

Dioxyanthrachinone $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6(OH)_2O_2$. Zehn isomere Formen möglich. Die Farbstoffe aus o-Dinitroanthrachinon und Vitriolöl liefern, beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol, Dioxyanthrachinone.

a. (1,2)Dioxyanthrachinon (Alizarin) $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. *Vorkommen.* Im Krapp. — *Bildung.* Beim Kochen von Rubierythrinsäure mit Säuren oder Alkalien oder auch bei der Gährung derselben (ROCHLEDER, *B.* 3, 295). $C_{26}H_{28}O_{14} = C_{14}H_8O_4 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose) $+ H_2O$. Beim Schmelzen von Dichloranthrachinon, Dibromanthrachinon oder „Anthrachinonsulfonsäure" mit Kali oder Natron (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 300 und *B.* 3, 359). Das Alizarin entsteht nicht aus Anthrachinondisulfonsäure, sondern aus Anthrachinonmonosulfonsäure (PERKIN, *B.* 9, 281), indem, beim Schmelzen mit NaOH, zunächst Oxyanthrachinon gebildet wird. Um die Oxydation dieses Oxyanthrachinons in Alizarin zu beschleunigen, setzt man dem Gemisch von Anthrachinonsulfonsäure und NaOH noch $KClO_3$ hinzu. Durch Erhitzen von Nitroanthrachinon mit Kali (MEISTER, LUCIUS, BRÜNING, *J.* 1873, 1122). Beim Erhitzen eines Gemenges von Brenzkatechin und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl auf 140° (BAEYER, CARO, *B.* 7, 972). $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_4(CO)_2O = C_{14}H_8O_4 + H_2O$. Beim Behandeln von Rufigallussäure $C_{14}H_2(OH)_6O_2$ mit Natriumamalgam (WIDMAN, *B.* 9, 856). Beim Schmelzen von o-Oxyanthrachinonsulfonsäure ($OH : SO_3H = 1 : 2$) mit Kali (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 901). — Darstellung im Groſsen: KOPP, *J.* 1878, 1189. — Reinigung des käuflichen Alizarins. Man löst das Alizarin in überschüssiger, verdünnter Natronlauge und fällt die filtrirte Lösung mit CO_2, wobei das meiste beigemengte Isopurpurin gelöst bleibt. Man filtrirt, sobald $^2/_3$ des angewandten Farbstoffes gefällt sind (als saures Natriumsalz), zerlegt den Niederchlag mit HCl, löst ihn dann wieder in Natronlauge und leitet in die Lösung CO_2, bis wieder $^2/_3$ des Farbstoffes ausgefällt sind. Die Behandlung mit Natron und CO_2 wird ein drittes Mal wiederholt und dann das freie Alizarin mit Barytwasser ausgekocht, solange dies noch gefärbt wird. Hierdurch werden Oxyanthrachinon entfernt. Das Baryumsalz zerlegt man endlich durch Säuren (LIEBERMANN, *A.* 183, 206). Das Alizarin kann durch Sublimation oder durch Auflösen in Alkohol in Krystallen erhalten werden.

Nachweis von Alizarin (neben Flavopurpurin und Anthrapurpurin) *durch Sublimation* (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 13, 42). Bei 110° sublimirt nur Alizarin, bei 160° Flavopurpurin, bei 170° Anthrapurpurin. Auf diese Weise kann auch das Alizarin quantitativ bestimmt werden. Man erhitzt das rohe Alizarin auf 140°; der Gewichtsverlust ergiebt die Menge Alizarin.

Nachweis von Alizarin durch die Absorptionsspektren seiner Lösungen: KUNDT, *B.* 6, 511; LEPEL, *B.* 11, 1150; VOGEL, *B.* 11, 1368.

Rothe, trimetrische Nadeln (HAUSHOFER, *J.* 1882, 366). Schmelzp.: 289—290° (CLAUS, *B.* 8, 531). Sublimirt in orangefarbenen Nadeln. Neutralisationswärme durch NaOH: BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 208. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 0,034 Thle. und bei 250° 3,16 Thle. Alizarin (SCHÜTZENBERGER, PLESSY, *J.* 1856, 633). Leicht löslich in Alkohol und Aether; löslich in CS_2. Löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe; die alkalischen Lösungen werden durch $CaCl_2$ und $BaCl_2$ gefällt. Liefert mit Kalkwasser einen purpurvioletten, mit Aetzbaryt einen tiefvioletten Niederschlag. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Phtalsäure; mit salpetriger Säure entsteht Anthrachinon (NIENHAUS, *B.* 8, 774). Beim Schmelzen mit Kali werden Benzoësäure und Protokatechusäure gebildet (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1293). Beim Glühen mit Zinkstaub resultirt Anthracen (GRAEBE, LIEBERMANN) und beim Erhitzen mit Alkali und Zinkstaub Desoxyalizarin $C_{14}H_8(OH)_2O$ (s. Bd. II, S. 714). Liefert, beim Erhitzen mit alkalischer Zinnchlorürlösung, eine kleine Menge m-Oxyanthrachinon (LIEBERMANN, FISCHER, *B.* 8, 976). Schwache zweibasische Säure. — Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge roth und mit Eisensalzen gebeizte Zeuge violett.

Salze: SCHUNCK, *A.* 66, 187; WOLFF, STRECKER, *A.* 75, 8. — $Ca.C_{14}H_6O_4 + H_2O$. Fällt beim Mischen einer ammoniakalischen Alizarinlösung mit $CaCl_2$ als purpurfarbiger Niederschlag aus (SCH.). — $Ba.\bar{A} + H_2O$ (bei 100°). Blauer Niederschlag (SCH.; W., ST.). — $Pb.\bar{A}$. Violettbrauner Niederschlag (DEBUS, *A.* 66, 357).

Alizarinhydrat $C_{14}H_8O_4 + 3H_2O$. Unter besondern Verhältnissen krystallisirt das Alizarin in, dem Mussivgold ähnlichen, Schuppen mit $3H_2O$ (SCHUNCK). Die Krystalle verlieren bei 100° das Krystallwasser. GRAEBE und LIEBERMANN vermochten das Hydrat nicht darzustellen.

Methyläther $C_{15}H_{10}O_4 = C_{14}H_6(OCH_3)(OH)O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Alizarin mit KOH, CH_3J und Holzgeist, im Rohr (SCHUNCK, *J.* 1873, 446). — Röthlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe, färbt aber nicht gebeizte Zeuge (LIEBERMANN, WENSE, *B.* 20, 86).

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Natriumalizarin und Aethyljodid bei 120° [SCHÜTZENBERGER, die Farbstoffe (Berlin, 1870) 2, 114]. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Mol. Alizarin mit 2 Mol. äthylschwefelsaurem Kalium und 2 Mol. KOH auf 160—170° (HABERMANN, *M.* 5, 228). Das Rohprodukt wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Den ätherischen Auszug wäscht man mit schwachem Alkali, verdunstet ihn dann und krystallisirt den Rückstand aus wässerigem Alkohol um. — Goldgelbe bis bräunlichgelbe Nadeln. Wenig löslich in Ligroïn, reichlicher in CS_2, Benzol, Alkohol und Aether, am leichtesten in $CHCl_3$. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6O_2(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Aus Alizarin und Essigsäureanhydrid bei 160° (PERKIN, *J.* 1873, 447). — Blassgelbe, flache Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 160° (P.); 179—183° (BAEYER, *B.* 9, 1232).

Dibenzoat $C_{28}H_{16}O_6 = C_{14}H_6O_2(C_7H_5O_2)_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol) (SCHÜTZENBERGER).

Chloralizarin $C_{14}H_7ClO_4$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine, mit etwas Jod versetzte, Auflösung von Alizarin in CS_2 (DIEHL, *B.* 11, 187). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 244—248°. Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in rothen Nadeln. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem; löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich in Alkalien mit rothvioletter Farbe. Giebt mit Kalk- und Barytwasser violette Niederschläge.

Dichloralizarin $C_{14}H_6Cl_2O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Alizarin mit $SbCl_5$ auf 100° (DIEHL). — Orangerothe, schuppige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 208 bis 210°. Sublimirt in orangerothen Spiefsen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Die Lösung in Alkalien ist roth. Giebt mit Kalk und Baryt rothviolette Fällungen, die in heifsem Wasser etwas löslich sind.

Tetrachloralizarin $C_{14}H_4Cl_4O_4$. *Darstellung.* Aus Alizarin und $SbCl_5$ bei 100° (DIEHL). — Rothbraunes Krystallpulver (aus Benzol + Alkohol). Beginnt bei 260° zu schmelzen; verkohlt bei höherer Temperatur fast gänzlich. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Eisessig, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und heifsem Alkohol. Löst sich in Natronlauge mit brauner Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit $SbCl_5$ auf 230°, in Perchlorbenzol, CO_2, C_2Cl_6 und CCl_4.

Bromalizarin $C_{14}H_7BrO_4 = C_6H_4(CO)_2.C_6HBr(OH)_2$. a. Aus Alizarin. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 3 Thln. Alizarin mit 2,5 Thln. Brom und etwas CS_2 auf 180 bis 190° (PERKIN, *J.* 1874, 485; STENHOUSE, *A.* 130, 343). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löst sich in Alkalien mit derselben Farbe wie Alizarin. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Oxalsäure und Phtalsäure.

Diacetat $C_{18}H_{11}BrO_6 = C_{14}H_5BrO_2(C_2H_3O_2)_2$. Blassgelbe Nadeln. Mäfsig löslich in Benzol und Eisessig, wenig in Alkohol und Aether (PERKIN).

b. Aus Tribromanthrachinon. (Identisch mit dem Bromalizarin aus Alizarin?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Tribromanthrachinon mit Kali auf 180° (DIEHL, *B.* 11, 190). — Kleine, rothbraune Schuppen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 280°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

Dibromalizarin $C_{14}H_6Br_2O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Alizarin mit Brom und etwas Jod auf 100° (DIEHL). — Braungelbe Warzen (aus Eisessig). Schmelzp.: 168 bis 170°. Sublimirt, unter partieller Verkohlung, in kleinen braunrothen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und kochendem Wasser, leicht in Eisessig, $CHCl_3$, CS_2. Löst sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe. Giebt mit Kalk- und Barytwasser rothe, unlösliche Niederschläge.

Tetrabromalizarin $C_{14}H_4Br_4O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Alizarin mit Brom und etwas Jod auf 180° (DIEHL). — Krystallkörner (aus Eisessig). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in Eisessig und Alkalien mit rothbrauner Farbe. Giebt mit Kalk- und Barytwasser braunrothe Niederschläge. Liefert, beim Erhitzen mit Bromjod auf 250°, CO_2, CBr_4 und Pentabrombenzol.

Nitroalizarine $C_{14}H_7(NO_2)O_4$. a. α-Nitroalizarin. *Bildung.* Aeim Auflösen von Alizarindiacetat in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (PERKIN, *J.* 1877, 587). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 194—196° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 12, 587). In Alkohol und Eisessig schwerer löslich als β-Nitroalizarin. Löst sich in Kalilauge mit blauvioletter Farbe. Sublimirt unter starker Verkohlung. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Purpurin. Wird von HNO_3 zu Phtalsäure oxydirt (CARO, *A.* 201, 353). — Das Calciumsalz ist rothviolett und unlöslich in Wasser. — Das Baryumsalz ist blauviolett, unlöslich.

b. o-(β-)Nitroalizarin $C_6H_4(CO)_2.C_6H(NO_2)(OH)_2$ (OH : OH : NO_2 = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Beim Behandeln von Alizarin mit salpetriger Säure (ROSENSTIEHL, *Bl.* 26, 63)

oder mit Salpetersäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 12, 584). Beim Kochen von Dinitro-m-Oxyanthrachinon mit Natronlauge von 20% (SIMON, *B.* 15, 692). — *Darstellung.* Man suspendirt 1 Thl. Alizarin in 10 Thln. Eisessig und trägt allmählich 0,7 Thle. Salpetersäure (von 42° B.) ein. Ist im Niederschlage nicht mehr Alizarin (durch das Spektrum) nachzuweisen, so filtrirt man, löst den Niederschlag in überschüssiger, warmer, verdünnter Kalilauge, zersetzt das sich ausscheidende Kaliumsalz durch HCl und krystallisirt das Nitroalizarin aus Eisessig um (SCHUNCK, ROEMER). — Bei der Darstellung im Grofsen unterwirft man Alizarin, frei oder in Ligroïn gelöst, der Wirkung salpetriger Dämpfe und behandelt dann das Produkt mit Potasche (HOPP, *J.* 1878, 1190). — Wird als Alizarinorange in den Handel gebracht. — Lange, orangegelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 244° (SCH., R.). Sublimirt unter theilweiser Verkohlung in gelben Blättchen. Etwas löslich in Wasser, löslich in $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe; das Natronsalz ist unlöslich in überschüssiger Natronlauge. Das Kalksalz ist violettroth, unlöslich in Wasser und wird nicht durch CO_2 zerlegt (Unterschied von Alizarinkalk). Liefert, beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure, Alizarinblau. Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge orange, und mit Eisensalzen gebeizte grau. Verhalten gegen Rohrzucker und Vitriolöl: BRUNNER, *B.* 15, 178.

Diacetat $C_{18}H_{11}NO_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O_2)_2(NO_2)O_2$. Lange, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 218° (SCH., R.). Zersetzt sich, im rohen Zustande, beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure.

Nitrooxyalizarin $C_{14}H_7(NO_2)O_5$. *Bildung.* Alizarin löst sich leicht in kalter rauchender Salpetersäure; die Lösung scheidet nach kurzer Zeit einen gelben krystallinischen, sehr beständigen Niederschlag ab. Derselbe löst sich in warmem Wasser; aus der Lösung fällt, nach kurzem Kochen, Nitrooxyalizarin aus (STRECKER, *Z.* 1868, 264). — Rothes Krystallpulver. Löslich in Alkohol, Kalilauge (mit johannisbeerrother Farbe), in kochender Alaunlösung (mit hellrother Farbe). Reichlich löslich in heifsem Aether. — $K_2.C_{14}H_5NO_7$. Wird durch Fällen mit alkoholischem Kali in dunkelbraunrothen Flocken erhalten.

Alizarinblau $C_{17}H_9NO_4 = C_6H_4(CO)_2.C_6(OH)_2\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\N:CH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erwärmen von β-Nitroalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure (PRUD'HOMME, *Bl.* 28, 62; GRAEBE, *A.* 201, 333). $C_{14}H_7(NO_2)O_4 + C_3H_5(OH)_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + O_2$. — *Darstellung.* Man erwärmt gelinde 1 Thl. Nitroalizarin mit $1^1/_2$ Thln. Glycerin (spec. Gew. = 1,262) und 5 Thln. Vitriolöl, giefst das Produkt in Wasser und kocht den abfiltrirten Niederschlag wiederholt mit sehr verdünnter Schwefelsäure aus. Aus den sauren Niederschlägen scheidet sich, beim Erkalten, braunes, schwefelsaures Alizarinblau ab, das man mit Wasser wäscht und dann mit soviel Borax und etwas Wasser vermischt, bis die Lösung violettbraun wird. Das hierdurch gefällte borsaure Alizarinblau zerlegt man durch HCl und krystallisirt endlich das freie Blau wiederholt aus Benzol um (AUERBACH, *Soc.* 35, 800). — Darstellung im Grofsen: HOPP, *J.* 1878, 1190; BUSCH, BINDSCHEDLER, *J.* 1878, 1191. — Alizarinblau kommt in Teigform (mit 10% Farbstoff) in den Handel. Es wird anstatt des Indigos in der Kattundruckerei benutzt, unter Anwendung einer Beize von Chromacetat. Die Farbe ist widerstandsfähiger als Indigo. — Dunkle, bräunlich violette Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 270°. Sublimirt in Nadeln. Der Dampf ist orangeroth. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heifsem Benzol. Löst sich in NH_3 mit blauer Farbe. Aetzkali und Aetznatron geben blaue Lösungen, die bei Ueberschuss von Alkali grün werden. Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen; mit Salpetersäure entsteht Phtalsäure. Diese Säure bildet sich auch beim Behandeln einer heifsen alkoholischen Lösung von Alizarinblau mit salpetriger Säure oder beim Erhitzen von Alizarinblau mit Vitriolöl auf 230°. Reduktionsmittel (Zinkstaub und Natronlauge, HJ und Phosphor) bewirken die Bildung eines Reduktionsproduktes, das an der Luft wieder in Alizarinblau übergeht. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anthrachinolin $C_{17}H_{11}N$. Verbindet sich mit Säuren und Basen. — Absorptionsspektrum des Alizarinblaus: VOGEL, *B.* 11, 1371. Die Lösung von Alizarinblau in ammoniakhaltigem Alkohol zeigt drei Absorptionsstreifen, von denen der schwächste sich auf der FRAUNHOFER'schen Linie D befindet, der zweite zwischen d und C und der dritte an der äufsersten Grenze des Roth befindlich und nur bei intensivem Lampenlicht wahrnehmbar ist. — $C_{17}H_9NO_4.HCl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine heifse Benzollösung von Alizarinblau (GRAEBE). — Rother, mikrokrystallinischer Niederschlag. Wird durch kaltes Wasser völlig in seine Komponenten zerlegt. — Das Sulfat bildet rothe Nadeln. — Acetat $C_{17}H_9NO_4.C_2H_4O_2$. Blaue Blättchen (AUERBACH). — Pikrat $C_{17}H_9NO_4.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, dunkelorangerothe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 245°. Wird durch Wasser leicht und vollständig zerlegt (G.). — $Ba.C_{14}H_7NO_4 + BaO + {}^1/_2H_2O$. Grünlich blauer Niederschlag.

Lösliches Alizarinblau „S" $C_{17}H_9NO_4.2NaHSO_3$. *Darstellung.* Man lässt käufliches Alizarinblau (mit 10—12% Trockensubstanz) mit 25—30% einer Lösung von Natriumdisulfit (spec. Gew. = 1,25) 8—14 Tage stehen, filtrirt dann vom ungelösten Blau ab und fällt die Lösung mit NaCl (BRUNCK, GRAEBE, *B.* 15, 1783). — Rothbraunes Pulver aus mikroskopischen Krystallen bestehend. Aeufserst leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol von 95%. Ist im trocknen Zustande sehr beständig; die wässerige Lösung scheidet aber, beim Kochen, rasch alles Alizarinblau ab. (Anwendung des löslichen Alizarinblaus in der Färberei, unter Benutzung von Chromacetat als Beize.)

Diacetat $C_{21}H_{13}NO_6 = C_{17}H_7(C_2H_3O)_2NO_4$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 224,5°. (AUERBACH). Zersetzt sich theilweise beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig.

Dibenzoat $C_{31}H_{17}NO_6 = C_{17}H_7(C_7H_5O)_2NO_4$. Rothe Prismen, mit grünem Metallreflex (aus Benzol). Schmelzp.: 244° (GRAEBE). Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol.

Alizarinblauamid $C_{17}H_{10}N_2O_3 = C_{17}H_7NO_2(OH)(NH_2)$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Alizarinblau mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 200° (GRAEBE). — Dunkelblaue Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 255°. Schwer löslich in kaltem Benzol, wenig in Aether, sehr wenig in Alkohol. Löst sich nicht in kochenden Alkalien. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in NH_3 und Alizarinblau zerlegt.

Amidoalizarine $C_{14}H_7(NH_2)O_4$. a. *α*-Amidoalizarin. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von *α*-Nitroalizarin mit Natriumamalgam (PERKIN, *J.* 1877, 586). — Schwarze Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Alkohol). Löst sich in Alkohol und Alkalien mit carmoisinrother Farbe. Die alkoholische Lösung zeigt bei D und E Absorptionsstreifen.

b. o- oder *β*-Amidoalizarin $C_6H_4(CO)_2.C_6H(NH_2)(OH)_2$ (OH : OH : NH_2 = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Durch Einleiten von H_2S in eine Lösung von *β*-Nitroalizarin in verdünntem Ammoniak (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 12, 588). Entsteht auch beim Erhitzen von *β*-Nitroalizarin mit Glykose (Rohrzucker, Erythrit, Mannit) und H_2SO_4 (BRUNNER, CHUARD, *B.* 18, 445). — Tiefrothe, metallglänzende Prismen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in rothen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und in Salzsäure. Löslich in Kali mit blauer und in Ammoniak oder Soda mit brauner Farbe. Die Lösung in Kali zeigt keine Absorptionsbänder. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Anhydroderivat $C_{14}H_7NO_4(C_2H_3O).C_2H_3$.

Diacetylderivat $C_{18}H_{13}NO_6 = C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)(O.C_2H_3O).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Kochen von Aethenylacetylamidoalizarin $C_{18}H_{11}NO_5$ (s. u.) mit Essigsäure (von 50%), bis Lösung erfolgt (RÖMER, *B.* 18, 1668). — Glänzende, rothbraune Krystalle. Schmilzt bei 268—271° unter Gasentwickelung. Löslich in Alkohol mit gelber und in Kalilauge mit blauer Farbe. Unlöslich in Salzsäure. Löslich in Vitriolöl mit tiefgoldgelber Farbe; die Lösung zeigt erst bei starker Verdünnung zwei Absorptionsbänder. Beim Kochen mit HCl resultirt Amidoalizarin. Giebt mit alkoholischer Bleilösung einen violetten Niederschlag. Färbt Thonerdebeizen burgundroth.

Aethenylacetylamidoalizarin $C_{18}H_{11}NO_5 = C_6H_4(CO)_2.C_6H(C_2H_3O_2)\langle{}^{O}_{N}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Amidoalizarin mit Essigsäureanhydrid auf 180° (RÖMER, *B.* 18, 1666). — Glänzende, gelbbraune Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 238—240°. Sublimirt unzersetzt in hellgelben Blättchen. Löslich in Benzol. Wandelt sich, beim Kochen mit Essigsäure, in Diacetylamidoalizarin um. Beim Kochen mit HCl wird Amidoalizarin abgespalten.

Benzenylbenzoylamidoalizarin $C_{28}H_{15}NO_5 = C_6H_4(CO)_2.C_6H(C_7H_5O_2)\langle{}^{O}_{N}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidoalizarin mit Benzoylchlorid (RÖMER, *B.* 18, 1669). — Hellgraue, glänzende Nädelchen. Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt in gelben Nadeln. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verseift, wohl aber bei 180°.

Alizarinsulfonsäuren $C_{14}H_7(HSO_3)O_4$. a. Säure $C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)_2(HSO_3)$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben einer kleinen Menge der isomeren Alizarinpurpursulfonsäure, beim Erwärmen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure auf 130—140° (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 174; vgl. GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 144). — Orangegelbe Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3, Phtalsäure. Die Salze der Erden und schweren Metalle sind meist unlöslich in Wasser. Die freie Säure und die einbasischen Salze $Me'.C_{14}H_7SO_7$ geben beim Erhitzen Alizarin, aber nicht beim Schmelzen mit Kali. Die Salze $Me.C_{14}H_7SO_7$ sind gelb. Die zweibasischen Salze $Me_2.C_{14}H_6SO_7$ geben — das Ammoniaksalz ausgenommen — beim Erhitzen kein Alizarin. Von den zweibasischen Salzen sind die Alkalisalze rothviolett und jene der Erden rothgelb. Die dreibasischen Salze $Me_3.C_{14}H_5SO_7$ sind

violett und am löslichsten. Sie geben beim Erhitzen kein Alizarin (GRAEBE, *B.* 12, 571). — $Na.C_{14}H_7SO_7 + H_2O$ (G.).

b. Alizarinpurpursulfonsäure. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Alizarinsulfonsäure, beim Erwärmen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 174). Man trennt die beiden Sulfonsäuren durch Alkohol, in welchem die Alizarinpurpursulfonsäure viel schwerer löslich ist. — Gelbe Kryställchen (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Löst sich in NH_3 mit Purpurfarbe; giebt mit Barytwasser eine blaue Fällung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Purpurin.

Ammoniakderivate des Alizarins. Beim Erhitzen von Alizarin mit wässerigem Ammoniak auf 180° entsteht Amido-m-Oxyanthrachinon, neben wenig Amido-o-Oxyanthrachinon. Bei Anwendung gröfserer Mengen Ammoniak bildet sich o-Diamidoanthrachinon, und bei Anwendung kleiner Mengen Ammoniak entstehen imidartige Körper (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 131).

a. **Dianthrachinonamidoimid** $C_{28}H_{17}N_3O_4 = NH[C_{14}H_6(NH_2)O_2]_2$. *Bildung.* Man erhitzt 30 g Alizarin mit 500 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,915) 10 Stunden lang auf 180° (PERGER). $2C_{14}H_8O_4 + 3NH_3 = C_{28}H_{17}N_3O_4 + 4H_2O$. — Kleine, dunkle Krystalle mit grünem Metallglanz. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Ammoniak. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe und wird daraus durch Wasser in braunen Flocken gefällt. Wird durch rauchende Salzsäure und beim Schmelzen mit Kali nicht verändert.

b. **Alizarinimid** $C_{14}H_7NO_2 = C_{14}H_6 \langle {NH \atop O_2}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Alizarinpaste mit Ammoniak auf 150° scheidet sich das Ammoniaksalz des Alizarinimids aus (LIEBERMANN, *A.* 183, 209). $C_{14}H_8O_4 + NH_3 = C_{14}H_7NO_2 + 2H_2O$. — Das freie Alizarinimid, durch Kochen des Ammoniaksalzes mit HCl und Alkohol dargestellt, krystallisirt in braunen Nadeln. — $NH_3.C_{14}H_7NO_2$. Rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in verdünntem Ammoniak; löst sich in Alkohol mit violetter Farbe. Wenig löslich in verdünnten, kalten Alkalien, entwickelt aber beim Kochen damit NH_3.

b. Isoalizarin. Findet sich, neben wenig eines Körpers $C_{15}H_{10}O_4$, neben Hydrisalizarin und dem Körper $C_{29}H_{20}O_8$, in mit Säuren behandeltem Krapp (ROCHLEDER, *B.* 3, 292). Diese vier Körper unterscheiden sich vom Alizarin durch ihre Löslichkeit in Barytwasser.

Isoalizarin löst sich in Barytwasser mit rother, in Natronlauge mit blutrother Farbe. Seine Farbe liegt zwischen der des Alizarins und Purpurins. Es färbt nicht gebeizte Zeuge. — Der **Körper** $C_{15}H_{10}O_4$ gleicht ganz dem Isoalizarin. — **Hydrisalizarin** $C_{28}H_{18}O_8$ ist etwas heller gelb als Isoalizarin. — Der **Körper** $C_{29}H_{20}O_8$ verliert bei 120° $1H_2O$; er löst sich unzersetzt in siedender Eisenchloridlösung mit dunkelbrauner Farbe und fällt beim Erkalten, zum Theil, in hellgelben Flocken aus.

c. m-Dioxyanthrachinon (Purpuroxanthin, Xanthopurpurin) $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$ (OH : OH = 1 : 3). *Vorkommen.* Im rohen, aus Krapp bereiteten Purpurin (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFERT, *Bl.* 4, 12). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Purpurin $C_{14}H_5(OH)_3O_2$ mit Jodphosphor und Wasser, oder bequemer durch Kochen von Purpurin mit Natron und Zinnchlorür (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFERT); beim Erwärmen einer alkalischen Purpurinlösung mit gewöhnlichem Phosphor (ROSENSTIEHL, *J.* 1874, 487; *A. ch.* [5] 18, 224). Durch Behandeln von Purpurinamid $C_{14}H_9NO_4$ mit Aethylnitrit (LIEBERMANN, *A.* 183, 213). Purpuroxanthincarbonsäure $C_{15}H_8O_6$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Purpuroxanthin (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 172). Entsteht, neben viel Anthrachryson, beim Erhitzen eines Gemenges aus 1 Thl. s-Dioxybenzoësäure, 5 Thln. Benzoësäure und 25 Thln. Vitriolöl 7 Stunden lang auf 105—110° (NOAH, *A.* 241, 266). Man fällt mit Wasser und schüttelt sofort mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Das nicht flüchtige Xanthopurpurin wird, nach dem Trocknen, durch Benzol in Lösung gebracht. — *Darstellung.* Man löst Purpurin in überschüssiger, kochender Natronlauge (von 10%) und setzt so lange $SnCl_2$ hinzu, bis die Lösung gelb gefärbt erscheint. Dann fällt man mit HCl, wäscht den Niederschlag mit starker Salzsäure, löst ihn hierauf in Barytwasser, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (LIEBERMANN). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Sublimirt in gelbrothen Nadeln. Schmelzp.: 262—263° (PLATH, *B.* 9, 1204). Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2330. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Barytwasser (Unterschied von Anthrachryson) und Essigsäure. Löst sich in siedender Alaunlösung, scheidet sich beim Erkalten fast völlig wieder ab. Die Alkalisalze lösen sich mit rother Farbe in Wasser; das Calcium- und Baryumsalz sind schwer löslich in Wasser mit orangegelber Farbe. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Geht beim Kochen mit Kali an der Luft in Purpurin über. Wird

beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Hydropurpuroxanthin reducirt; bei weiterer Einwirkung von HJ entstehen Anthracen und Anthracenhydrür. Auch beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anthracen. Färbt nicht gebeizte Zeuge. — $Ca.C_{14}H_6O_4$. Dunkle, rothbraune Nadeln (PLATH).

Essigsäurepurpuroxanthin $3C_{14}H_8O_4.2C_2H_4O_2$. Lange, schmale, rechtwinckligе Prismen (aus Eisessig) (PLATH, *B.* 10, 615).

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_6O_4(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Purpuroxanthin mit KOH und CH_3J auf 120° (PLATH, *B.* 9, 1204). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 178—180°.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_4(C_2H_5)_2$. Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Schmelzp.: 170° (PLATH).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 183—184° (LIEBERMANN, *A.* 183, 215).

Dibrompurpuroxanthin $C_{14}H_6Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Purpuroxanthin mit Brom in der Kälte (PLATH, *B.* 9, 1205). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 227—230°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Brompurpurin. — $(NH_4)_2.C_{14}H_4Br_2O_4$. Kleine, rothe, metallglänzende Nadeln.

Dinitropurpuroxanthin $C_{14}H_6(NO_2)_2O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Purpuroxanthin mit kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (PLATH). — Hellrothe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 249—250°. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Eisessig. — $NH_4.C_{14}H_5(NO_2)_2O_4$. Hellgelbe, seideglänzende Nadeln. — $Ba.C_{14}H_4(NO_2)_2O_4$. Dunkle, rothe Nadeln (aus Wasser).

Ein isomeres(?) Dinitropurpuroxanthin entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Purpuroxanthin Vitriolöl (PLATH). Es krystallisirt aus Eisessig in stahlblauen Nadeln. Schmelzp.: 249°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure. Liefert ein schön krystallisirtes Barytsalz.

Amidopurpuroxanthin $C_{14}H_7(NH_2)O_4$ siehe Purpurinamid S. 236.

Purpuroxanthinamid (Amidooxyanthrachinon) $C_{14}H_9NO_3 = C_{14}H_6(NH_2)(OH)O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Purpuroxanthin mit wässerigem Ammoniak auf 150° (LIEBERMANN, *A.* 183, 217). Man fällt das Produkt mit HCl und reinigt den Niederschlag vom beigemengten Purpuroxanthin durch wiederholtes Lösen in überschüssigem Barytwasser und Fällen mit Säure. — Braune, grünglänzende Nadeln (aus Alkohol).

Hydropurpuroxanthin $C_{14}H_{10}O_4$. *Darstellung.* Man kocht $^1/_2$ Stunde lang 1 Thl. Purpuroxanthin mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und etwas weifsem Phosphor (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] 18, 230). — Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Aether. Löst sich mit brauner Farbe in kaustischen Alkalien; die Lösung oxydirt sich rasch an der Luft und hält dann Purpuroxanthin.

d. p-Dioxyanthrachinon (Chinizarin) $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$ (OH : OH = 1 : 4). *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid (GRIMM, *B.* 6, 506) oder von p-Chlorphenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl (BAEYER, CARO, *B.* 8, 152). $C_6H_4Cl.OH + C_6H_4(CO)_2O = C_{14}H_8O_4 + HCl$. Bei längerem Erhitzen von Purpurin auf 300° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 554). — *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden lang auf 200—210° ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen p-Chlorphenol und Phtalsäureanhydrid mit dem zehnfachen Gewicht des p-Chlorphenols an Vitriolöl. Man fällt mit dem 2—3fachen Volumen Wasser, filtrirt nach 24 Stunden den Niederschlag ab und bringt ihn auf poröse Thonplatten. Durch heifses Wasser wird dem Niederschlage dann Phtalsäure entzogen, dann wird er wiederholt in NaOH gelöst und durch HCl gefällt und hierauf einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Um beigemengtes Purpurin zu entfernen, wäscht man das Chinizarin mit kalter Sodalösung, so lange diese sich noch roth färbt, und krystallisirt es endlich aus Toluol um (LIEBERMANN, *A.* 212, 11). — Statt des p-Chlorphenols wendet man bequemer Hydrochinon an. — Gelbrothe Blättchen (aus Aether); tiefrothe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 192—193° (GRIMM). Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in Nadeln; das sublimirte Chinizarin schmilzt bei 194—195°. Leicht löslich in Benzol. Die Lösungen in Aether und Vitriolöl sind ausgezeichnet durch eine grüngelbe Fluorescenz. Löst sich in Alkalien mit blauer Farbe; das Barytsalz ist blauviolett. Wird aus der Lösung in Kali durch CO_2 gefällt (Unterschied und Trennung von Alizarin) (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 555). Liefert, beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure auf 140°, Purpurin (BAEYER, CARO) und beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. Wird von rothem Blutlaugensalz + Natron zu Phtalsäure oxydirt (DRALLE, *B.* 17, 376). Giebt beim Kochen mit schwacher Jodwasserstoffsäure und Phosphor Chinizarinhydrür $C_{14}H_{10}O_4$; bei weiterer Einwirkung von HJ entstehen Chinizarol $C_{14}H_{12}O_3$ und endlich Oxyhydroanthranol $C_{14}H_{12}O_2$ (siehe Bd. II, S. 712). Geht beim Schmelzen mit Kali in Oxychrysazin $C_{14}H_8O_5$ über. Färbt

gebeizte Zeuge; wahrscheinlich aber nur infolge von spurenweise anhaftendem Purpurin (LIEBERMANN). — Absorptionsspektra der Lösungen von Chinizarin: KUNDT, *B.* 6, 511. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2330.

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = OH.C_{14}H_6O_2.OC_2H_5$. Karminrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1168). Ziemlich schwer löslich in Alkalien. Löslich in Baryt (Trennung von Chinizarin).

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 176—177° (L., J.).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbe Säulchen. Schmelzp.: 200° (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 8, 1647).

Chinizarinsulfonsäure $C_{14}H_8SO_7 = (OH)_2.C_{14}H_5O_2.SO_3H$. *Bildung.* Wurde bei einer Darstellung von Chinizarin, aus Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid, als Nebenprodukt erhalten (LIEBERMANN). Sie entsteht nicht aus Chinizarin und H_2SO_4, also wahrscheinlich aus Hydrochinonsulfonsäure und Phtalsäureanhydrid. — $Na.C_{14}H_7SO_7$. Orangefarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzlösungen und in Alkohol. Die wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali tiefblau; sie giebt mit Barythydrat und Bleiessig gefärbte Niederschläge. Färbt nicht Beizen.

Reduktionsprodukte des Chinizarins: LIEBERMANN, *A.* 212, 14.

a. **Chinizarinhydrür** $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\langle{C.OH \atop \dot{C}.OH}\right\rangle C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinizarin mit Zinn und Salzsäure oder beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor. — Gelbe Nadeln oder goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; die Lösung wird an der Luft blau infolge der Bildung von Chinizarin. Das Baryumsalz ist gelb, unlöslich.

b. **Hydrochinizarol** $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_4\left\langle{CH(OH) \atop CH_2}\right\rangle C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Bei längerer Reduktion von Chinizarin mit Jodwasserstoffsäure. — Rothgelbe Nadeln (aus Alkohol). Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, an der Luft viel langsamer zu Chinizarin wie Chinizarinhydrür.

e. (1,4')-Dioxyanthrachinon (Anthrarufin) $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H_3.OH$ (OH : OH = 1 : 4'). *Bildung.* Entsteht, neben zwei isomeren Dioxyanthrachinonen, beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 1176). Beim Schmelzen von o-Anthrachinondisulfonsäure mit Kali (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1289). Das Diacetat entsteht beim Kochen des Acetates von β-Dioxyanthracen $OH.C_6H_3(C_2H_2).C_6H_3(OH)$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1616). Beim Behandeln von Diamidoanthrachinon ($NH_2 : NH_2$ = 1 : 4') mit salpetriger Säure (ROEMER, *B.* 16, 369). Beim Behandeln des Farbstoffes $C_{28}H_{18}N_4O_7$ (aus o-Dinitroanthrachinon und Vitriolöl S. 215) mit salpetriger Säure und Alkohol (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 896). — *Darstellung.* Man löst o-Diamidoanthrachinon in überschüssigem Vitriolöl, setzt das 2—3 fache Volumen Wasser hinzu und dann, unter Abkühlen, Kaliumnitritlösung, bis freie salpetrige Säure auftritt. Man kocht hierauf einige Stunden lang, bis sich keine gelben Flocken mehr ausscheiden. Den Niederschlag löst man in Kalilauge, fällt die filtrirte Lösung mit HCl, kocht den Niederschlag mit Barytwasser und zerlegt das unlösliche Barytsalz durch HCl (ROEMER). — Gezahnte, hellgelbe Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 280°. Sublimirt leicht in hellgelben, glänzenden, gezackten Blättern (Unterschied von Anthraflavinsäure). Liefert, beim Schmelzen mit Kali. Oxyanthrarufin $C_{14}H_8O_5$. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich reichlich löslich in Benzol, weniger in CS_2 und Aether. Fast unlöslich in Ammoniak, Barytwasser und Soda, leicht löslich in Kalilauge mit rothvioletter Farbe. Das Calcium- und Baryumsalz sind carmoisinroth, unlöslich. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe und kermesfarbener Fluorescenz; selbst die verdünntesten Lösungen (1 : 10 000 000) sind noch deutlich carmoisinroth gefärbt und zeigen zwei starke Absorptionsbänder und ein drittes, schwächeres. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Konstitution des Anthrarufins. Die o-Anthrachinondisulfonsäure giebt, bei längerem Schmelzen mit Kali, Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure, indem das zunächst gebildete Anthrarufin in diese beiden Säuren zerfällt. Die Bildung dieser Säuren kann aber nur aus einem Dioxyanthrachinon abgeleitet werden, in welchem die HO-Gruppen an den Stellen 1 und 4' sich befinden (LIEBERMANN, *B.* 12, 1293).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 244—245° (SCHUNCK, RÖMER, *B.* 11, 1178; LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1616). Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löst sich in Vitriolöl mit derselben carminrothen Farbe wie das freie Anthrarufin; die Lösung zeigt dieselben Absorptionsstreifen.

Tetranitroanthrarufin $C_{14}H_4N_4O_{12} = C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *Darstellung.* Durch Kochen

von Anthrarufin mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *B.* 12, 188). — Sehr kleine, gelbe Blättchen (aus rauchender Salpetersäure). — $Na_2.C_{14}H_2N_4O_{12} + 4H_2O$. Dunkelgrüne, kantharidenglänzende Nadeln. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Braune, metallglänzende, schwer lösliche, mikroskopische Säulchen. — $Mg.\bar{A} + 6H_2O$. Grüne, metallglänzende, schwer lösliche Nadeln.

f. (1,1′- oder 1,3′-Dioxyanthrachinon) (Chrysazin) $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H_3.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hydrochrysamid $C_{14}H_2(NH_2)_4(OH)_2O_2$ mit salpetriger Säure und Alkohol (LIEBERMANN, *A.* 183, 184). Beim Schmelzen von χ-Anthrachinondisulfonsäure mit Kali (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1289). Das Diacetat entsteht bei der Oxydation von Chrysazoldiacetat $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, *B.* 12, 186). — Rothbraune, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 191°. Mäfsig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig. Unlöslich in NH_3 und Alkalicarbonaten, in der Kälte; leicht löslich in kaustischen Alkalien mit gelbrother Farbe. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: *B.* 19, 2330. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxychrysazin, und bei lange andauerndem Schmelzen Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure. Geht, beim Digeriren mit rauchender Salpetersäure, in Chrysamminsäure über, liefert aber mit HNO_3 keine Phtalsäure. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. Das Calcium- und Baryumsalz sind roth, unlöslich. — Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbe, benzoësäureähnliche Blättchen (aus Alkohol). Sublimirbar. Schmelzp.: 227—232° (LIEBERMANN, *B.* 12, 186). Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure.

Tetranitrochrysazin (Chrysamminsäure) $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë (SCHUNCK, *A.* 39, 5). Beim Erwärmen von Chrysazin mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 193). — *Darstellung.* In 6 Thle. kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) trägt man allmählich 2 Thle. zerkleinerte Socotrina-Aloë (nach TILDEN [*J.* 1872, 481] besser Barbados-Aloë) ein. Man digerirt 10 Stunden lang, destillirt die Hälfte der Säure ab, giebt zum Rückstande 3 Thle. Salpetersäure, digerirt 6—7 Stunden lang und destillirt dann die Säure ab. Den Rückstand übergiefst man mit 4 Thln. Wasser und erwärmt das Ungelöste, nach dem Trocknen, 6—8 Stunden lang mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45). Die gebildete Chrysamminsäure wird mit heifsem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser blassroth abläuft, dann getrocknet und wiederum mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) erwärmt. Man wäscht hierauf mit heifsem Wasser und stellt, durch Kochen mit Kalk, das Calciumsalz dar, welches man aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt und dann durch HNO_3 zerlegt. In den Waschwässern und Filtraten von der Darstellung der Chrysamminsäure ist viel Aloëtinsäure enthalten, welche durch erneute Behandlung mit Salpetersäure in Chrysamminsäure umgewandelt werden kann (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 142, 86). — Grofse, goldglänzende Blättchen; monokline Prismen (aus rauchender Salpetersäure) (HIRSCHWALD, *A.* 183, 196). Optische Eigenschaften der Chrysamminsäurekrystalle: HIRSCHWALD. Schmeckt bitter. Kaum löslich in kochendem Wasser; löslich in Alkohol und Aether. Verpufft bei raschem Erhitzen. Wird beim Kochen mit rauchender Salpetersäure langsam in Pikrinsäure umgewandelt. Reduktionsmittel bewirken die Bildung von Tetramidochrysazin. Mit KCN entsteht Chrysocyamminsäure. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Chryiodin $C_{28}H_8N_3O_{14}$ (?); mit Kali Chrysatinsäure. Beim Kochen mit NH_3 wird Chrysammidsäure gebildet. Kräftige, zweibasische Säure; die Salze sind alle gefärbt, haben einen grünen Metallglanz und sind sehr wenig löslich in Wasser. Sie verpuffen heftig beim Erhitzen. Verbindet sich mit 2 Mol. Kohlenwasserstoffen (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1863).

Salze: SCHUNCK, *A.* 39, 21; MULDER, *J.* 1847/48, 541; LIEBERMANN, *A.* 183, 198. — $Na_2.C_{14}H_2N_4O_{12} + 3H_2O$ (M.). — $K_2.\bar{A}$. Grünlich metallglänzende, mikroskopische Krystalle. In kaltem Wasser äufserst schwer löslich (LIEBERMANN, *A.* 183, 198; *B.* 12, 187). Optische Eigenschaften: BREWSTER, *P.* 69, 552; HAIDINGER, *J.* 1850, 164; HIRSCHWALD, *A.* 183, 198. — $Mg.\bar{A} + 5H_2O$. Sehr dünne, rothgoldglänzende Blättchen (L.). — $Ca.\bar{A}$ (bei 120°). Goldglänzende Nadeln; löslich in Alkohol (L.). — $Ba.\bar{A}$ (bei 160°). Goldglänzende Nadeln; löslich in Alkohol (L.). Hält bei 110° $2H_2O$ (M.). — $Pb.\bar{A} + 5H_2O$. — $Pb.\bar{A} + Pb(OH)_2$ (M.). — $Mn.\bar{A} + 5H_2O$ (M.). — $Cu.\bar{A} + 4H_2O$ (M.). Prismatische Krystalle, ziemlich löslich in Alkohol (STENHOUSE, MÜLLER).

Diäthyläther $C_{18}H_{12}N_4O_{12} = C_{14}H_2N_4O_{12}(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (STENHOUSE, *A.* 143, 368). — Blassrothe Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in CS_2, sehr wenig löslich in Aether, mäfsig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Dibenzoat $C_{28}H_{12}N_4O_{14} = C_{14}H_2N_4O_{12}(C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Aus Chrysammin-

säure und Benzoylchlorid (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 142, 90). — Gelbe Prismen; fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Chryiodin $C_{28}H_8N_3O_{14}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Chrysamminsäure mit Vitriolöl (MULDER, *A.* 72, 289). — Dunkelviolett. Löst sich in verdünnter Kalilauge mit violetter Farbe und wird daraus, durch Säuren, als violette Gallerte gefällt. Liefert, beim Behandeln mit NH_3, zwei blaue Körper, von denen der eine in Wasser unlöslich, der andere (in ammoniakalischem Wasser) löslich ist.

Chrysatinsäure $C_{24}H_{20}N_6O_{19}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Chrysamminsäure mit Kalilauge (MULDER, *A.* 72, 289). Die Lösung wird, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, durch Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Die freie Säure ist in Wasser und verdünnten Mineralsäuren löslich. Die Salze der Erden sind in Wasser löslich, das Blei- und Silbersalz darin unlöslich. — SCHUNCK (*A.* 65, 240) giebt der Chrysatinsäure die Formel $C_{12}H_{10}N_4O_9$. — $Ba.C_{12}H_8N_4O_9$. — $Pb_4.C_{24}H_{12}N_6O_{19}$ (?).

Chrysocyamminsäure $C_{18}H_6N_6O_{12} + 3H_2O$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Eintragen von 1 Thl. Chrysamminsäure in eine 60° warme Lösung von 2 Thln. Cyankalium in 12—15 Thln. Wasser (FINCKH, *A.* 134, 229). $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4 + 4H_2O + 6CNH = C_{18}H_6N_6O_{12} + 2CO_2 + 4NH_3$. — Die freie Säure ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. Sie verpufft beim Erhitzen. Zweibasische Säure. Die Salze sind dunkelrothe, krystallinische Niederschläge; sie verpuffen, beim Erhitzen, wie Schiefspulver. — $(NH_4)_2.C_{18}H_4N_6O_{12} + 3H_2O$. Dunkelgrüne Nadeln; in Wasser schwerer löslich als das Kalisalz. — $K_2.\bar{A} + 3H_2O$. Dunkelroth, krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und daraus durch K_2CO_3 fällbar. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Dunkler, krystallinischer Niederschlag; etwas löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}$ (bei 120°). — $Ag_2.\bar{A}$ (bei 120°). Rothbrauner Niederschlag; nimmt beim Trocknen Messingglanz an.

Tetranitroamidooxyanthrachinon (Chysammidsäure) $C_{14}H_5N_5O_{11} = C_{14}H_2(NO_2)_4(NH_2)(OH).O_2$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz entsteht beim Kochen von Chrysamminsäure mit Ammoniak (SCHUNCK, *A.* 65, 236; vgl. MULDER, *J.* 1847/48, 541; GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 310). $C_{14}H_4N_4O_{12} + 2NH_3 = C_{14}H_4N_5O_{11}.NH_4 + H_2O$. — Dunkel olivengrüne Nadeln. Löst sich in Wasser mit dunkler Purpurfarbe. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, zerfällt aber beim Kochen mit Salpetersäure oder beim Erwärmen mit Vitriolöl in NH_3 und Chrysamminsäure. Die Salze gleichen sehr denen der Chrysamminsäure; sie detoniren heftig beim Erhitzen. — Das Kaliumsalz bildet kleine Nadeln mit grünem Metallglanz. — Das Baryumsalz ist ein dunkelrother, krystallinischer, pulveriger Niederschlag. — $Pb.C_{14}H_3N_5O_{11}$ (MULDER).

Tetramidochrysazin (Hydrochrysamid) $C_{14}H_{12}N_4O_4 = C_{14}H_4(NH_2)_4O_4$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Chrysamminsäure mit Schwefelkalium, Zinnchlorür (SCHUNCK, *A.* 65, 242), HJ, Natriumamalgem oder Zn und HCl (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 142, 91). — *Darstellung.* Man löst 30 g chrysamminsaures Kalium in 1 l einer wässerigen Lösung (spec. Gew. = 1,05—1,06) von NaHS und kocht, bis die Lösung blau geworden ist. Das beim Erkalten auskrystallisirte Hydrochrysamid wäscht man nacheinander mit Wasser, Essigsäure und CS_2 (LIEBERMANN, *A.* 183, 182). — Blauschwarze, kupferroth glänzende Nadeln. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol; löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauer Farbe. Löst sich in Vitriolöl mit braungelber Farbe; fügt man zur Lösung wenig Wasser, so scheiden sich citronengelbe Nadeln, wahrscheinlich von Hydrochrysamidsulfat aus, das aber durch Wasser u. s. w. sofort in seine Komponenten zerlegt wird. Salpetrige Säure wandelt dies Sulfat in eine Diazoverbindung um, die sich schwer in absolutem Alkohol löst und beim Kochen mit Alkohol in Stickstoff, Aldehyd und Chrysazin zerfällt.

g. Anthraflavinsäure (Dioxyanthrachinon). *Bildung.* Beim Schmelzen von α-Anthrachinondisulfonsäure mit Natron (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 379; 11, 970); findet sich daher im künstlichen Alizarin (SCHUNCK, *J.* 1871, 490; PERKIN, *Z.* 1871, 583; LIEBERMANN, *B.* 5, 868). Beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäure (ROSENSTIEHL, *Bl.* 29, 401, 434; vgl. BARTH, SENHOFER, *A.* 170, 100). — *Darstellung.* Man erhitzt 4 Stunden lang in einem langhalsigen Kolben ein Gemenge von 40 g m-Oxybenzoësäure, 180 g Vitriolöl und 20 g H_2O auf 190°. Man fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Benzol, wobei Anthraflavinsäure ungelöst bleibt (ROSENSTIEHL). — Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 330°. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung in Blättchen. Unlöslich in Wasser, Benzol, $CHCl_3$, Aether; schwer löslich in Eisessig. 100 Thle. Alkohol (von 95%) lösen bei 10° 1,18 Thle. und bei 17° 1,40 Thle. Anthraflavinsäure (ROSENSTIEHL). Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe; die Lösung zeigt einen breiten Absorptionsstreifen zwischen Blau und Grün (*B.* 19, 2330). Giebt beim Schmelzen mit Kali Flavopurpurin $C_{14}H_8O_5$ (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 679). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anthracen (SCHUNCK, *B.* 4, 360). Beim Kochen mit Zinkstaub und NH_3 entsteht ein **Körper** $C_{14}H_{10}O_3$ (LIEBERMANN, *B.* 21, 445). Derselbe

liefert ein **Triacetylderivat** $C_{14}H_7(C_2H_3O_2)_3$ (Nadeln; Schmelzp.: 165°; die alkoholische Lösung fluorescirt blau). Anthraflavinsäure liefert beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Oxanthranolderivat $C_{14}H_6(OC_2H_3O)_4$. Löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe; das Natriumsalz ist ausgezeichnet durch seine geringe Löslichkeit in Wasser und seine Krystallisationsfähigkeit (Unterschied der Anthraflavinsäure von der Isoanthraflavinsäure). Unlöslich in kaltem Barytwasser; schwer löslich in kaltem Kalkwasser und noch schwerer in heifsem. Die Lösung in heifsem Barytwasser ist braungelb. Das Barytsalz wird durch CO_2 zerlegt. Wird von gelatinöser Thonerde nicht aufgenommen. Färbt nicht gebeitzte Zeuge. — $Na_2.C_{14}H_6O_4 + 5H_2O$ (ROSENSTIEHL). — $Ba.C_{14}H_6O_4 + 6^1/_2H_2O$ (?). Rothbraune Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Barytwasser. Hält bei 100° $1^1/_2H_2O$ und bei 150° $^1/_2H_2O$ (PERKIN). Hält bei 150° $1H_2O$ (SCHUNCK, ROEMER).

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_6O_4(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Anthraflavinsäure mit Natronlauge, Methyljodid und etwas Holzgeist auf 120° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 383). — Schmelzp.: 247—248°.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_4(C_2H_5)_2$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 232° (SCHUNCK, ROEMER). Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe; die Lösung zeigt ein Absorptionsband zwischen Blau und Grün. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verseift, wohl aber beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 200° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1799).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Blassgelbe Krystalle. Schmelzp.: 228—229° (PERKIN, *J.* 1873, 449). Verdampft fast unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol, mäfsig löslich in kochendem Eisessig.

Dibenzoat $C_{28}H_{16}O_6 = C_{14}H_6(C_7H_5O)_2O_4$. Blassgelbe, feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 275° (PERKIN). Fast unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kochendem Eisessig.

Tetrabromanthraflavinsäure $C_{14}H_4Br_4O_4$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine alkoholische Lösung von Anthraflavinsäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 382). — Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Tetranitroanthraflavinsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben einer Trinitrooxybenzoësäure, bei $^1/_2$stündigem Kochen von 1 Thl. Anthraflavinsäure mit 30 bis 40 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (SCHARDINGER, *B.* 8, 1487). SCHARDINGER benutzte zu seinen Versuchen das rohe Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf m-Oxybenzoësäure (Anthraflavon), welches zum gröfsten Theile aus Anthraflavinsäure besteht. Es ist daher anzunehmen, dass der von SCH. beschriebene Körper wirklich ein Derivat der Anthraflavinsäure und nicht der isomeren Dioxyanthrachinone ist. — Gelbe Nadeln. Explodirt bei 307,6° (kor.), ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser mit rother Farbe. Löst sich in Alkohol und Aether mit rother Farbe. Geht beim Kochen mit Salpetersäure in Trinitrooxybenzoësäure über. — Trockene Tetranitroanthraflavinsäure absorbirt Ammoniakgas nach der Formel $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4 + 4NH_3$; beim Stehen über $CaCl_2$ entweicht NH_3, und es hinterbleibt $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4.3NH_3$. Dieses Salz geht bei 100° über in $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4.2NH_3$. Letztere Verbindung löst sich leicht in Wasser und giebt mit $AgNO_3$ einen bräunlichen Niederschlag $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4.Ag_2$, der aus haarfeinen, seideglänzenden Nädelchen besteht.

h. Isoanthraflavinsäure $C_{14}H_8O_4 + H_2O = OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H_3.OH + H_2O$ (?). *Bildung.* Entsteht beim Schmelzen von β-Anthrachinondisulfonsäure mit Kali und findet sich daher im rohen Alizarin (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 379). — *Darstellung.* Rohes Alizarin wird in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag in kaltem Barytwasser gelöst. Man fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Oder man kocht das rohe Alizarin mit überschüssigem Kalkwasser, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um (ROEMER, SCHWARZER, *B.* 15, 1041). — Lange, gelbe Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 150°. Schmilzt oberhalb 330°. Sublimirt in glänzenden, gelben Blättchen oder Nadeln. Fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether; in Essigsäure schwerer löslich als in Alkohol. Leicht löslich in kaltem Kalk- oder Barytwasser und ebenso in Alkalien mit tiefrother Farbe. Unterscheidet sich von der Anthraflavinsäure durch die Löslichkeit in kaltem Barytwasser und in kalter, alkoholischer Bleizuckerlösung. Das Baryumsalz wird durch CO_2 zerlegt. Löst sich in heifsem Vitriolöl mit tiefrother Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: *B.* 19, 2330. Liefert beim Schmelzen mit Kali Anthrapurpurin. Wird von Zinkstaub und Ammoniak zu Desoxyisoanthraflavinsäure $C_{14}H_{10}O_3$ (S. 125) reducirt. Beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Oxanthranolderivat $C_{14}H_6(OC_2H_3O)_4$. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Wie Anthraflavinsäure-

diäthyläther. — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—194° (SCHUNCK, ROEMER). — Wenig löslich in Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Blassgelbe, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 195° (SCHUNCK, ROEMER). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigsäure.

Tetrabromisoanthraflavinsäure $C_{14}H_4Br_4O_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig (SCH., R.).

Tetranitroisoanthraflavinsäure $C_{14}H_4N_4O_{12} = C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *Darstellung.* Durch allmähliches Eintragen von entwässerter Isoanthraflavinsäure in überschüssige Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (ROEMER, SCHWARZER, *B.* 15, 1045). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus verdünnter Salpetersäure). Schmilzt nicht bei 300°. Fast unlöslich in Benzol, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Eisessig und Salpetersäure. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe; die Lösung wird beim Kochen mit Zinkstaub gelb und zuletzt grünlichgelb. — $K_2.C_{14}H_2N_4O_{12} + 2H_2O$. Lange, rubinrothe, seideglänzende Nadeln (charakteristisch). — Das Silbersalz bildet lange, rothbraune Nadeln.

i. Benzdioxyanthrachinon. *Bildung.* Entsteht, neben Anthraflavinsäure und Anthrarufin, beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 1225; ROSENSTIEHL, *Bl.* 29, 401; *B.* 9, 946). Entsteht, neben Isochrysazin, beim Behandeln des Farbstoffes [1 a] $C_{28}H_{17}N_3O_9$ (aus o-Dinitroanthrachinon und Vitriolöl) (S. 215) mit salpetriger Säure und Alkohol (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 897). — *Darstellung.* Siehe Anthraflavinsäure. Wird durch Auflösen in Benzol von Anthraflavinsäure getrennt (vgl. SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 970). — Krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in wasserfreien Nadeln. Schmelzp.: 291—293°. Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben, glänzenden Nadeln. Geht sehr leicht, schon beim Abdampfen mit Kali, in Isopurpurin über. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Löslich in $CHCl_3$, Aether, Benzol, unlöslich in CS_2. Die Lösung in Vitriolöl ist braungelb; Absorptionsspektrum: *B.* 19, 2330. Löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, das Calciumsalz unlöslich. Frisch gefälltes m-Benzdioxyanthrachinon löst sich in heifsem Barytwasser mit rothgelber Farbe; beim Erkalten krystallisiren lange, rothe, wasserhaltige Nadeln, die bei gelindem Erwärmen wasserfrei werden und dann unlöslich sind. Fast unlöslich in Kalkwasser. Wird (aus alkalischer Lösung) sehr leicht von gelatinöser Thonerde aufgenommen. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Lange, hellgelbe, sehr feine Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 199° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 972).

Amidoisoanthraflavinsäure $C_{14}H_9NO_4$ s. Anthrapurpurinamid S. 236.

k. Isochrysazin. *Bildung.* Entsteht, neben m-Benzdioxyanthrachinon, beim Behandeln des Farbstoffes [1a] $C_{28}H_{17}N_3O_9$ (aus o-Dinitroanthrachinon und Vitriolöl) (S. 215) mit salpetriger Säure und Alkohol (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 897). Beim Behandeln des Farbstoffes [1b] $C_{28}H_{17}N_3O_{12}$ (aus Dinitroanthrachinon und H_2SO_4) mit salpetriger Säure und Alkohol (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 897). Wird durch Barytwasser vom m-Benzdioxyanthrachinon getrennt. — Tiefrothe Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt schon bei niedriger Temperatur in orangerothen Blättchen oder Nadeln, die bei 175—180° schmelzen. Löslich in Kalilauge und Ammoniak mit violettrother, in Vitriolöl mit rothgelber Farbe. Liefert ein unlösliches Barytsalz. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Graugelbe Nadeln. Schmilzt bei 160—165° (LIFSCHÜTZ).

l. Frangulinsäure $C_{14}H_8O_4 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Frangulin zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Frangulinsäure und Zucker (FAUST, *A.* 165, 231). $C_{20}H_{20}O_{10} = C_{14}H_8O_4 + C_6H_{12}O_6$. — Orangegelbe bis braune Nadeln (aus absolutem Alkohol); quadratische Tafeln (aus Alkohol von 90 %). Hält bei 120° noch $^1/_2H_2O$, das erst bei 180° entweicht. Schmelzp.: 252—254°. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem, ziemlich löslich in kaltem Alkohol. Unlöslich in kochender Alaunlösung; löslich in Kalilauge mit kirschrother Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen rothen Niederschlag. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Messinggelbe, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 184° (FAUST). Löslich in 300 Thln. kochendem Alkohol.

Dibromfrangulinsäure $C_{14}H_6Br_2O_4$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine alkoholische Frangulinsäurelösung (FAUST). — Hellrothe Krystallmasse. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

LIEBERMANN und WALDSTEIN (*B.* 9, 1775) isolirten aus Faulbaumrinde nicht Frangulinsäure, sondern das homologe Emodin $C_{15}H_{10}O_4$.

Amidodioxyanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_9NSO_7 = C_{14}H_4(NH_2)(OH)_2.SO_3H$. *Bildung.* Das Anhydrid und der Schwefelsäureester dieser Säure entsteht beim Erhitzen von α-Nitroanthrachinonsulfonsäure mit Vitriolöl auf 200° (Claus, *B.* 15, 1522; Claus, Engelsing, *B.* 16, 903; Lifschütz, *B.* 17, 902). Die freie Amidodioxyanthrachinonsulfonsäure gewinnt man durch Kochen ihres Anhydrides oder Schwefelsäureesters mit überschüssigen Basen. — Rostrothes Pulver mit grünlichem Metallreflex. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Aeufserst löslich in Wasser, ziemlich löslich in heifsem Alkohol mit tiefrother Farbe und daraus als Krystallmehl sich abscheidend. Die alkoholische Lösung fluorescirt und zeigt zwei charakteristische, breite Absorptionsbänder. Die Lösung in Alkalien ist blauviolett. Unlöslich in Aether, Benzol u. s. w. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die übrigen unlöslich. Die neutralen Salze der Alkalien geben rothe, die basischen (durch CO_2 zerlegbaren) Salze blaue Lösungen.

Anhydrid (Aetheroxyamidoanthrachinonsulfonsäure) $C_{28}H_{16}N_2S_2O_{13} = O[C_{14}H_4(OH,NH_2,SO_3H)O_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Nitroanthrachinonsulfonsäure mit weniger als 20 Thln. Vitriolöl auf 200° (Claus). Man behandelt das Produkt wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol, wobei zunächst nur der Schwefelsäureester ausgezogen wird. — Dunkelvioletter, kaum krystallinischer Niederschlag (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig. Bildet mit Alkalien leicht lösliche Salze, mit Baryt ein ziemlich schwer lösliches. Wird, beim Kochen mit Alkalien, in Amidodioxyanthrachinonsulfonsäure übergeführt.

Schwefelsäureester der Amidodioxyanthrachinonsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Nitroanthrachinonsulfonsäure mit mehr als 20 Thln. Vitriolöl auf 200° (Claus). — Roth, fuchsinähnlich. Löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Basen; das Baryumsalz scheidet, beim Kochen mit Wasser, $BaSO_4$ ab und liefert Amidodioxyanthrachinonsulfonsäure.

Trioxyanthrachinone $C_{14}H_8O_5 = C_{14}H_5(OH)_3O_2$. 14 isomere Formen möglich. Die Trioxyanthrachinone entstehen meist durch Oxydation (Schmelzen mit Kali) der Dioxyanthrachinone. Es sind Farbstoffe, wie das Alizarin; sie färben gebeizte Zeuge.

a. (1, 2, 3-) Trioxyanthrachinon (Anthragallol) $C_6H_4.(CO)_2.C_6H(OH)_3$ (OH: OH:OH = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Durch 8stündiges Erwärmen auf 70° und zuletzt auf 125° eines Gemenges von 1 Thl. Gallussäure, 2 Thln. Benzoësäure und 20 Thln. Vitriolöl (Seuberlich, *B.* 10, 39). $C_7H_6O_5 + C_7H_6O_2 = C_{14}H_8O_5 + 2H_2O$. Das Produkt wird in Wasser gegossen, der Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht und hierauf mit schwach angesäuertem Alkohol ausgezogen. Entsteht auch beim Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit 2 Thln. Phtalsäureanhydrid und 50 Thln. Vitriolöl (Seuberlich). $C_6H_3(OH)_3 + C_6H_4(CO)_2O = C_{14}H_8O_5 + H_2O$. — Sublimirt bei 290° in orangerothen Nadeln. Schmelzp.: 310° (Cahn, *B.* 19, 2335). Kaum löslich in Wasser, $CHCl_3$, CS_2; löslich mit braungelber Farbe in Alkohol, Aether und Eisessig. Löslich mit grüner Farbe in Alkalien. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2331. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Alizarin (?). Wird von Zinn und HCl zu Anthragallolhydranthron $C_{14}H_{10}O_4$ (s. u.) reducirt. Beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Oxanthranolderivat $C_{14}H_5(OC_2H_3O)_5$. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen (Wolf, *J.* 1881, 573). Beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak entsteht Anthragallolamid. Färbt Thonerdebeizen braun (Liebermann, Kostanecki, *B.* 18, 2148). Anthragallolsulfonsäure: Georgievics, *M.* 6, 759. — $C_{14}H_5O_5.Pb_2.C_2H_3O_2$. Dunkel violettbrauner Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Anthragallol mit alkoholischer Bleizuckerlösung.

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = (OH)_2.C_{14}H_5O_2.OC_2H_5$. a. Verbindung ($OH : OC_2H_5$: OH = 1 : 2 : 3. *Bildung.* Aus Anthragallol, Kalilauge und C_2H_5J bei 80° (Liebermann, Jellinek, *B.* 21, 1169). — Kleine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Ziemlich löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

b. Verbindung ($OH : OH : OC_2H_5$ = 1 : 2 : 3 oder 3 : 2 : 1). *Bildung.* Aus Anthragallolblei und C_2H_5J bei 220° (L., J.). — Rothe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 245°. Färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie Alizarin, nur blauer. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in NH_3 und Natron mit kornblumenblauer Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker dunkelblauschwarz gefärbt (Trennung vom Diäthyläther).

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_5 = OH.C_{14}H_5O_2(OC_2H_5)_2$. a. Verbindung. *Bildung.* Aus Anthragallol, Kalilauge und C_2H_5J (Liebermann, Jellinek, *B.* 21, 1169). — Braune Nadeln. Schmelzp.: 134°. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

b. Verbindung. *Bildung.* Aus Anthragallolblei und C_2H_5J bei 220° (L., J.). — Citronengelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 198° (L., J.). Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Anthragallol mit Essigsäureanhydrid (SEUBERLICH). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 171—173°. Unlöslich in Wasser und in kalter, sehr verdünnter Kalilauge. Wird durch heifse Kalilauge verseift.

Anthragallolamid $C_{14}H_9NO_4 = C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)_2.NH_2$ (NH_2 : OH : OH = 1 : 2 : 3) (?). *Bildung.* Bei 20—30 Minuten langem Kochen von Anthragallol mit viel überschüssigem Ammoniak (GEORGIEVICS, *M.* 6, 755). Man verdunstet die Lösung zur Trockne und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Alkohol um. — Schwarze, grünglänzende Nadeln oder rothbraunes Krystallpulver. Unlöslich in kaltem Wasser; löslich in Alkalien mit blauer Farbe. Löst sich in Salzsäure mit röthlichgelber Farbe. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Liefert mit Aethylnitrit das Dioxyanthrachinon 2, 3 (?).

Anthragallolhydranthron $C_{14}H_{10}O_4$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 5 Thln. rauchender Salzsäure in die kochende Lösung von 1 Thl. Anthragallol in 5 Thln. Eisessig (LIEBERMANN, *B.* 21, 444). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Gelbliche Nadeln. Löst sich in Alkalien; die gelbbraune Lösung wird an der Luft sofort violett. Liefert ein bei 203—205° schmelzendes **Tetracetylderivat** $C_{14}H_6(C_2H_3O_2)_4$.

b. (1,2,4-) Trioxyanthrachinon (Purpurin) $C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)_3$ (OH : OH : OH = 1 : 2 : 4). *Vorkommen.* In der Krappwurzel (DEBUS, *A.* 66, 358; 86, 117; WOLFF, STRECKER, *A.* 75, 20), wahrscheinlich als Glykosid. Jedenfalls ist das Purpuringlykosid weit unbeständiger, als das Alizaringlykosid (Ruberythrinsäure), denn ersteres wird schon durch Erwärmen mit wässeriger, schwefliger Säure auf 50—60° zerlegt (E. KOPP's Verfahren zur Darstellung von Purpurin aus Krapp: *J.* 1861, 938). — *Bildung.* Durch Erhitzen von (1 Thl.) Alizarin (LALANDE, *J.* 1874, 486) oder Chinizarin (BAEYER, CARO, *B.* 8, 152) mit 1 Thl. Braunstein und 8—10 Thln. Schwefelsäure auf 160°. Beim Schmelzen von Alizarinpurpursulfonsäure mit Kali (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 176). Beim Erhitzen von Tribromanthrachinon mit Kali auf 200° (DIEHL, *B.* 11, 184). Entsteht in kleiner Menge, neben Chinizarin, beim Erhitzen eines Gemenges von p-Chlorphenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 10, 608). Purpurincarbonsäure $C_{15}H_8O_7$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Purpurin. — *Darstellung.* Um Purpurin von beigemengtem Alizarin zu befreien, krystallisirt man es wiederholt aus heifser Alaunlösung um; es ist darin leichter löslich als Alizarin. Endlich krystallisirt man es aus wässerigem Alkohol um (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 551). — Purpurin kann auch dadurch von Alizarin getrennt werden, dass man die Lösung des Gemenges von beiden in Natronlauge mit CO_2 sättigt. Hierbei fällt nur Alizarin nieder (AUERBACH, *B.* 4, 979).

Nachweis von Purpurin. Absorptionsspektrum des Purpurins: H. VOGEL, *B.* 9, 164. Durch die Gegenwart gewisser Basen wird das Spektrum mehrfach modificirt, so namentlich durch Magnesia und Thonerde (Nachweis von Magnesia und Thonerde vermittelst Purpurin: VOGEL; LEPEL, *B.* 9, 1845; 10, 159). Das Absorptionsspektrum einer ammoniakalischen Purpurinlösung ähnelt jenem einer magnesiahaltigen Lösung; setzt man aber etwas Gypslösung hinzu, so tritt das Spektrum des reinen Purpurins scharf hervor (VOGEL, *B.* 10, 157).

Um kleine Mengen Alizarin im Purpurin nachzuweisen, lässt man die Lösung des Purpurins in Natronlauge an der Luft stehen, bis sie farblos geworden ist und das Purpurin also zerstört ist. Auf erneuten Zusatz von Natron treten dann die Absorptionsstreifen des Purpurins nicht mehr hervor. Man säuert nun die Lösung mit HCl an und schüttelt mit Aether aus; das in Lösung gegangene Alizarin kann dann leicht an seinem Spektrum erkannt werden (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 176).

Lange, orangefarbene Nadeln, die 1 H_2O enthalten (aus wässerigem Alkohol). Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei in kleinen, tiefrothen Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und beginnt bei 150° zu sublimiren. Schmelzp.: 253° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 552); 256° (DIEHL). Löslich in Wasser mit tiefgelber Farbe, die Lösung zeigt keine Absorptionsstreifen. Löslich in Aether und CS_2, leicht löslich in kochendem Benzol oder in siedendem Eisessig. Die Lösungen haben zwei Absorptionsbänder, eins auf der Linie F, das andere nahe bei E. Die Lösung in Vitriolöl zeigt einen dritten Absorptionsstreifen im Gelb. Löslich mit hochrother Farbe in ätzenden und kohlensauren Alkalien; die Lösungen zeigen zwei Bänder im Grün. Fast unlöslich in alkoholischer Natronlösung. Ganz unlöslich in kochendem Kalk- und Barytwasser, damit einen purpurrothen Lack gebend. Löst sich in siedender Alaunlösung mit gelbrother Farbe; die Lösung fluorescirt stark und zeigt dieselben Absorptionsstreifen, wie die alkoholische Lösung. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Purpurins ab. Die in Wasser unlösliche Verbindung der Thonerde mit Purpurin löst sich in überschüssiger Alaunlösung. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt (WOLFF, STRECKER). Diese Säure entsteht auch beim Stehen einer alkalischen Purpurinlösung am Lichte oder beim Behandeln einer solchen Lösung mit rothem Blutlaugensalz (DRALLE, *B.* 17, 376). Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub,

Anthracen (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 305). Geht, bei längerem Erhitzen auf 300°, in Chinizarin $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ über (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 554). Geht durch Reduktionsmittel (alkalische Zinnoxydullösung, Natriumamalgam, Phosphor) leicht in Purpuroxanthin $C_{14}H_8O_4$ über. Die anderen Trioxyanthrachinone zeigen nicht eine Reducirbarkeit in dem gleichen Sinne, offenbar weil sie nicht alle drei Hydroxyle in einem Benzolkerne enthalten (ROSENSTIEHL, *B.* 10, 2172). Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge scharlach- bis dunkelroth. — $Pb.C_{14}H_6O_5$. Violetter Niederschlag, löslich in Essigsäure und Kali (DEBUS).

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_5 = C_{14}H_6O_5(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und Aethyljodid bei 150° (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFNER, *J.* 1864, 543). — Roth, krystallinisch. In Alkohol wenig löslich.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 192—193° (LIEBERMANN, *A.* 183, 192); 198—200° (SCHUNCK, ROEMER).

Brompurpurin $C_{14}H_7BrO_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Purpurin mit Brom auf 150—200° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 554). Beim Erwärmen von Dibrompurpuroxanthin $C_{14}H_6Br_2O_4$ mit Vitriolöl auf 200° (PLATH, *B.* 10, 615). Beim Versetzen von, in kochendem Wasser vertheilter, Purpurincarbonsäure $C_{14}H_7O_5(CO_2H)$ mit Brom (LIEBERMANN, PLATH, *B.* 10, 1619). — Tiefrothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 276° (SCH., R.). Aehnelt sehr dem Purpurin, ist aber in Alkohol und Eisessig schwerer löslich als dieses.

Pupurinamid (Purpureïnamidopurpuroxanthin) $C_{14}H_9NO_4 = C_6H_4(CO)_2.C_6H(NH_2)(OH)_2$ (OH : OH : NH_2 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Erhitzen von Purpurin oder Purpurincarbonsäure mit wässerigem Ammoniak auf 150° (STENHOUSE, *A.* 130, 337; LIEBERMANN, *A.* 183, 212). $C_{14}H_8O_5 + NH_3 = C_{14}H_9NO_4 + H_2O$. — Braune, metallgrünglänzende Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in CS_2 und in kalten, verdünnten Säuren; wenig löslich in Aether und in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem Wasser und sehr leicht in Alkohol. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt. Geht, beim Behandeln mit Aethylnitrit, in Purpuroxanthin $C_{14}H_8O_4$ über.

c. **Anthrapurpurin** (**Isopurpurin, Oxyisoanthraflavinsäure**). *Bildung.* Findet sich im rohen künstlichen Alizarin (AUERBACH, *J.* 1874, 488; PERKIN, *J.* 1873, 450). Entsteht beim Schmelzen von β-Anthrachinondisulfonsäure mit Natron (CARO, *B.* 9, 682). Beim Erhitzen von 1 Thl. Isoanthraflavinsäure mit 10 Thln. KHO und 5 Thln. H_2O auf 135° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 679; ROSENSTIEHL, *Bl.* 29, 405). Beim Schmelzen von m-Benzdioxyanthrachinon mit Kali (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 972). Entsteht, neben etwas Flavopurpurin, beim Schmelzen von α-Dibromanthrachinon mit Kali (PERKIN, *Soc.* 37, 557). — Lange, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 330°. Wenig löslich in kochendem Wasser, schwer in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Benzol, leicht in kochendem Alkohol. Löst sich in reinem Vitriolöl mit rothbrauner, in salpetersäurehaltigem mit rothvioletter Farbe (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 1823); Absorptionsspektrum der Lösung: *B.* 19, 2331. Fängt bei 170° an zu sublimiren (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 13, 42). Sublimirt in derben, rhombischen Krystallen. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe; die Lösung zeigt dieselben zwei Absorptionsbänder wie eine Alizarinlösung. Löst sich schwer in heifsem Barytwasser mit violetter Farbe (charakteristisch). Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Oxalsäure, aber keine Phtalsäure. Verhalten gegen Reduktionsmittel: ROSENSTIEHL. Durch Kochen von Anthrapurpurin mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Körper $C_{14}H_6(C_2H_3O_2)_4$ (LIEBERMANN, *B.* 21, 443). Beim Behandeln mit Zinkstaub und NH_3 entstehen mikroskopische Nadeln $C_{14}H_6(OH)_4$, deren Tetracetylderivat $C_{14}H_6(C_2H_3O_2)_4$ in Nadeln krystallisirt und bei 167° schmilzt (LIEBERMANN).

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = (OH)_2.C_{14}H_5O_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Anthrapurpurin, Kalilauge und C_2H_5J bei 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1170). — Orangerothe, glasglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 265°. Die Lösung in Vitriolöl ist rothviolett.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_5 = OH.C_{14}H_5O_2(OC_2H_5)_2$. a. Verbindung. *Bildung.* Aus Anthrapurpurin, Kalilauge und C_2H_5J (LIEBERMANN, JELLINEK). — Gelbe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 162°. Löslich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe.

b. Verbindung. *Bildung.* Aus Anthrapurpurinblei und C_2H_5J bei 220° (L., J.). — Gelbe, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. Hellgelbe Schuppen. Schmelzp.: 220—222° (PERKIN). Wenig löslich in Alkohol, mäfsig löslich in Eisessig.

Tribenzoat $C_{35}H_{20}O_8 = C_{14}H_5(C_7H_5O)_3O_5$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 183—185° (PERKIN).

Anthrapurpurinamid (Amidoisoanthraflavinsäure) $C_{14}H_9NO_4 = C_{14}H_5(NH_2)(OH)_2O_2$. *Bildung.* Bei nicht sehr hohen Temperaturen verbindet sich Anthrapurpurin

mit NH_3 zu einem Körper, welcher durch Säuren und Alkalien leicht wieder in Anthrapurpurin zurückverwandelt wird. Erhitzt man aber beide Körper auf 150—180°, so entsteht Anthrapurpurinamid (PERKIN, *J.* 1878, 669). — Schwarzgrüne Krusten (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser; löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe. Ist gegen siedende Kalilauge beständig. Giebt mit Baryt ein in Wasser mit Purpurfarbe lösliches Salz. Wird von Aethylnitrit in Isoanthraflavinsäure übergeführt.

d. Flavopurpurin. *Bildung.* Beim Schmelzen von β-Anthrachinondisulfonsäure (CARO, *B.* 9, 682) oder von Anthraflavinsäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 679) mit Kali. Zur Reinigung von beigemengter Anthraflavinsäure oder Isoanthraflavinsäure bindet man das Flavopurpurin an Baryt und kocht die Barytsalze mit Wasser aus, oder man fällt die alkoholische Lösung mit Bleizucker, wodurch nur Flavopurpurinblei ausfällt (LIEBERMANN, *B.* 21, 441). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 330°. Sublimirt in langen, dem Alizarin ähnlichen Nadeln. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, schwer in Aether. In Kalilauge mit Purpurfarbe löslich; die Lösung zeigt zwei Absorptionsbänder, etwas entfernter vom Roth als beim Alizarin, und einen breiten Streifen im Blau. Löslich in NH_3 und Soda mit gelbrother Farbe; wenig löslich in heifsem Barytwasser mit rothvioletter Farbe. Löst sich in salpetersäurefreiem Vitriolöl mit rothvioletter Farbe, in salpetersäurehaltigem mit rothbrauner Farbe (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 1823); Absorptionsspektrum der Lösung: *B.* 19, 2331. Trägt man rauchende Salzsäure in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Flavopurpurin ein, so entsteht ein Körper $C_{14}H_{10}O_4$ (LIEBERMANN, *B.* 21, 441). Durch Kochen von Flavopurpurin mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man einen in Essigsäure schwer löslichen Körper $C_{14}H_5(C_2H_3O_2)_5$ (Blättchen; Schmelzp.: 239—240°; die alkoholische Lösung fluorescirt blau) und das in Essigsäure leicht lösliche Oxanthranolderivat $C_{14}H_6(C_2H_3O_2)_4$ (Flocken; Schmelzp.: 250—260°) (LIEBERMANN).

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = (OH)_2.C_{14}H_5O_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Flavopurpurin, Kalilauge und C_2H_5J bei 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1170). — Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_5 = OH.C_{14}H_5O_2(OC_2H_5)_2$. Lange, haarfeine, röthlichgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 209° (L., J.). — Schwer löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Vitriolöl ist blutroth.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_7 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_5$. *Darstellung.* Beim Kochen von Flavopurpurin mit Essigsäureanhydrid (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 1822). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 238°. Fängt bei 160° an zu sublimiren (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 13, 42). Sublimirt in feinen, rothgelben Nädelchen. Schwer löslich in Eisessig und noch schwerer in Alkohol. Leicht löslich in Benzol (Unterschied und Trennung von Anthrapurpurin). Wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht zersetzt.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Flavopurpurin mit Essigsäureanhydrid auf 180—200° (SCHUNCK, ROEMER). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 195—196°. In Essigsäure löslicher, als das Diacetat. Wird von Alkalien erst beim Kochen verseift.

Diphenylcarbaminflavopurpurin $C_{28}H_{18}N_2O_7 = [NH(C_6H_5).CO_2]_2.C_{14}H_6O_3$. *Bildung.* Aus Flavopurpurin und Phenylcarbimid bei 165° (TESMER, *B.* 18, 2610). Man kocht das Produkt mit Alkohol, Eisessig und wieder mit Alkohol aus. — Mikroskopische Blättchen. Unlöslich. Löst sich in kochendem Anilin, dabei in Flavopurpurin und Carbanilid zerfallend.

Dibenzoat $C_{28}H_{16}O_7 = C_{14}H_6(C_7H_5O)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Flavopurpurin mit Benzoylchlorid (SCHUNCK, ROEMER). — Kleine, blassgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 208—210°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Tribromflavopurpurin $C_{14}H_5Br_3O_5$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Flavopurpurin (SCHUNCK, ROEMER). — Orangegelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 284°. Schwer löslich in Eisessig. Die Lösung in Natron hat dieselbe Farbe und zeigt dieslben Absorptionsstreifen, wie eine alkalische Alizarinlösung, aber schwächer.

e. Oxychrysazin (Oxyanthrarufin). *Bildung.* Beim Schmelzen von Chrysazin (LIEBERMANN, *A.* 183, 191), Anthrarufin (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 1179; LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1617), ϱ- oder χ-Anthrachinondisulfonsäure (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1289) mit (6 Thln.) Kali. — Sehr kleine, röthliche Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt in rothen Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Löst sich in stark verdünnter Kalilauge mit violetter Farbe, die auf Zusatz von mehr Kali kornblumenblau wird. Giebt mit Barytwasser einen unlöslichen, blauen Niederschlag. Zeigt in alkoholischer Alaunlösung keine Absorptionsstreifen (Unterschied von Purpurin). Die Lösung in Vitriolöl zeigt zwei verwaschene Absorptionsstreifen im Grün und zwischen Blau und Grün. Färbt gebeizte Zeuge.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. Hellgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 192—193° (LIEBERMANN, *A.* 183, 192).

f. Trioxyanthrachinon. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetrabromanthrachinon mit 10 Thln. Natron auf 210° (DIEHL, *B.* 11, 186). — Kleine, hellbraune Nadeln (aus Eisessig). Löst sich mit braunrother Farbe in Alkohol, Eisessig, Vitriolöl, Natron. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Tetraoxyanthrachinone $C_{14}H_8O_6 = C_{14}H_4(OH)_4O_2$. 22 isomere Formen möglich. a. Oxypurpurin. *Bildung.* Beim Erhitzen von Purpurin mit Kali auf 240° (DIEHL, *B.* 11, 185). — Kleine, braunrothe Warzen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 290°. Sublimirt als brauner Anflug. Kaum löslich in Alkohol und Wasser, verhältnissmäfsig leicht in Eisessig. Löst sich mit braunrother Farbe in Alkalien. Färbt gebeizte Zeuge schwach. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220°, ein **Acetylderivat,** das oberhalb 240° schmilzt.

b. Anthrachryson $C_{14}H_8O_6 + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_2(OH)_2.C_6H_2.(CO)_2 + 2H_2O$. ($[OH]_4 = 1:3:2':4'$). *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von (s-)m-Dioxybenzoësäure oder bei einstündigem Erhitzen von 1 Thl. dieser Säure mit 4 Thln. Vitriolöl auf 120—140° (BARTH, SENHOFER, *A.* 164, 109). $2C_7H_6O_4 = C_{14}H_8O_6 + 2H_2O$. Beim Erhitzen von β-Resodicarbonsäure $C_8H_6O_6$ mit Vitriolöl (SENHOFER, BRUNNER, *Wiener Akademieber.*, [1879] 80). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol) (NOAH, *B.* 19, 754). Sublimirt, unter teilweiser Verkohlung, in gelben Blättchen. Schmilzt nicht bei 360°. Unlölich in Wasser und CS_2, sehr schwer löslich in Aether, CH_3, Ligroïn und Benzol, leicht in Alkohol und Aceton; löslich in Essigsäure. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Färbt gebeizte Zeuge schwach (B., S.); wahrscheinlich nur infolge von Beimengungen (LIEBERMANN). — $Ba(C_{14}H_7O_6)_2 + 11H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von Anthrachryson mit $BaCO_3$ und Wasser. — Dunkelrothe, krystallinische Flocken. Durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Anthrachryson mit $BaCl_2$ scheiden sich nach und nach dunkelrothe Nadeln $Ba.C_{14}H_6O_6$ (bei 160°) ab.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{16}O_{10} = C_{14}H_4O_2(C_2H_3O_2)_4$. Nadeln. Schmelzp.: 253° (NOAH, *B.* 19, 755). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in siedendem Eisessig, sehr wenig in kaltem.

c. Rufiopin $(OH)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von je 10 g Opiansäure (oder Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$) mit 250 g Vitriolöl auf 180° (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 323). $2(CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H + 6H_2SO_4 = C_{14}H_8O_6 + 2CO_2 + 4CH_3.HSO_4 + 4H_2O$. Die erhaltene Lösung wird in Wasser gegossen, der Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Natron und Fällen mit Säuren gereinigt und endlich aus Aether umkrystallisirt. — Gelbrothe Krusten (aus Aether). Sublimirt unter starker Zersetzung in orangefarbenen Flocken. Schwer löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$; etwas löslich in kochendem Wasser, mäfsig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig. Die Lösung in Kali ist violettroth. In der braunrothen, ammoniakalischen Lösung erzeugen $CaCl_2$ und $BaCl_2$ violette Niederschläge. Löst sich in Vitriolöl mit violettrother Farbe. Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge braunroth. — $Ca.C_{14}H_6O_6$. — $Ba.C_{14}H_6O_6 + H_2O$.

d. α-Oxyanthragallol $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben β-Oxyanthragallol und Rufigallussäure, bei 20stündigem Erhitzen auf 150° gleicher Moleküle m-Oxybenzoësäure und Gallussäure mit der zehnfachen Menge Vitriolöl (NOAH, *A.* 241, 270). Man fällt mit Wasser, kocht den gebildeten Niederschlag mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung zur Trockne und kocht den getrockneten und gepulverten Rückstand wiederholt mit Benzol aus. Hierbei löst sich α-Oxyanthragallol, während β-Oxyanthragallol ungelöst bleibt. — Kleine, gelbe, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt schwer und nicht unzersetzt in orangegelben Nadeln. Schmilzt nicht bei 350°. Fast unlöslich in heifsem Wasser, schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aether, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. Löst sich in Kalilauge mit smaragdgrüner Farbe. Unlöslich in Barytwasser. Die Lösung in Vitriolöl ist violett und zeigt zwei Absorptionsstreifen zwischen D und F. Färbt gebeizte Zeuge wie Rufigallussäure.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{16}O_{10} = C_{14}H_4O_2(C_2H_3O_2)_4$. Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 207—208° (NOAH). Sehr leicht löslich in Eisessig. Löst sich nicht unzersetzt in Alkohol.

e. β-Oxyanthragallol $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_3$. *Bildung.* Siehe α-Oxyanthragallol (NOAH, *A.* 241, 271). Das rohe β-Oxyanthragallol wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Kleine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 380°. Sublimirt sehr schwer und unter theilweiser Zersetzung in gelben Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und in

Barytwasser. Löst sich in Kalilauge mit smaragdgrüner Farbe. Die Lösung in Vitriolöl ist braungelb und zeigt Absorptionsstreifen zwischen E und H, nicht aber zwischen D und E. Färbt gebeizte Zeuge.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{16}O_{10} = C_{14}H_4O_2(C_2H_3O_2)_4$. Citronengelbe, schiefe Tafeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 189° (NOAH). Löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

f. Chinalizarin $(OH)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$ (OH : OH : OH : OH = 1 : 2 : 1' : 4'). *Bildung.* Siehe den Dimethyläther. Man sättigt die eisessigsaure Lösung des Dimethyläthers mit Salzsäuregas und erhitzt sie dann 3—4 Stunden lang auf 200° (LIEBERMANN, WENSE, *A.* 240, 301). — Lange, tiefrothe Nadeln. Schmilzt nicht bei 275°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Sublimirt in dunkelrothen Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Die Lösung in Vitriolöl hat dasselbe Absorptionsspektrum wie der Dimethyläther. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Das Ca- und Ba-Salz ist in Wasser unlöslich. Färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie Cochenille.

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$ (CH_3O : CH_3O = 1 : 2). *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 130° eines Gemisches aus 10 g Hemipinsäure, 6 g Hydrochinon und 25 g reinem Vitriolöl (LIEBERMANN, WENSE, *A.* 240, 299). Man fällt das Gemisch mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser, dann mit Eisessig und krystallisirt ihn aus Alkohol oder Benzol um. — Braunrothe, mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 225—230°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, etwas weniger in heifsem Alkohol oder in heifsem Benzol. Löst sich in Alkalien mit blauvioletter, in Vitriolöl mit königsblauer Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Kalk oder Barytwasser blau gefärbt. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{16}O_{10} = C_{14}H_4O_2(C_2H_3O_2)_4$. Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 201° (LIEBERMANN, WENSE, *A.* 240, 302).

Pentaoxyanthrachinon (Dioxyanthragallol) $C_{14}H_8O_7 = C_{14}H_3(OH)_5.O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Rufigallussäure und Anthrachryson, bei 10 Minuten langem Erhitzen von gleichen Molekülen Gallussäure und s-Dioxybenzoësäure mit dem zehnfachen Gewicht Vitriolöl auf 160—170° (NOAH, *A.* 241, 273). Man fällt mit Wasser und zieht den Niederschlag mit Alkohol aus. Die in den Alkohol übergegangenen Oxyanthrachinone werden in Acetylderivate übergeführt und diese mit Alkohol behandelt. Hierbei löst sich nur das Acetylderivat des Pentaoxyanthrachinons; es wird durch kaltes Vitriolöl verseift. — Kleine, rothe Säulen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°. Sublimirt unter geringer Verkohlung in gelbrothen Blättchen. Fast unlöslich in heifsem Wasser und in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn; schwer löslich in Aether und Eisessig, leicht in siedendem Aceton und Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit braunrother Farbe. Löst sich in verdünnter Natronlauge mit braungelber, in koncentrirter Natronlauge mit grüner Farbe. Färbt gebeizte Zeuge wie Rufigallussäure.

Pentacetylderivat $C_{24}H_{18}O_{12} = C_{14}H_3O_2(C_2H_3O_2)_5$. *Bildung.* Aus Pentaoxyanthrachinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NOAH, *A.* 241, 275). — Hellgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229°. Leicht löslich in heifsem Eisessig und in heifsem Alkohol, fast gar nicht in kaltem.

Hexaoxyanthrachinon (Rufigallussäure) $C_{14}H_8O_8 + 2H_2O = (OH)_3.C_6H.(CO)_2.C_6H(OH)_3 + 2H_2O$. ($[OH]_6$ = 1 : 2 : 3 : 2' : 3' : 4'). *Bildung.* Beim Erhitzen von Gallussäure (ROBIQUET, *A.* 19, 204) oder Gallussäureäthylester (SCHIFF, *A.* 163, 218) mit Vitriolöl. $2C_7H_6O_5 = C_{14}H_8O_8 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. getrockneter Gallussäure mit 5 Thln. Vitriolöl im Wasserbade und giefst die Lösung in Wasser (LOEWE, *Z.* 1870, 128; vgl. WAGNER, *J.* 1860, 288). — Kleine, rothe Krystalle; sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in gelbrothen Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnter Kalilauge mit violetter Farbe; färbt sich beim Uebergiefsen mit koncentrirter Kalilauge indigblau. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe. Liefert mit Baryt ein unlösliches, blaues Salz. Wird von Salpetersäure zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° unverändert (KLOBUKOWSKI, NÖLTING, *B.* 8, 932). Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen (JAFFÉ, *B.* 3, 695). Wandelt sich, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Alizarin um (WIDMAN, *Bl.* 24, 359); ein Gemenge von Sn und HCl oder von Zn und H_2SO_4 ist dagegen ohne Einwirkung. Beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen **Krystalle** $C_{14}H_3(C_2H_3O_2)_7$, deren alkoholische Lösung blau fluorescirt (LIEBERMANN, *B.* 21, 446). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht ein Reduktionsprodukt. Beim Schmelzen mit Kali erhält man ein Diphenylderivat $[C_{12}H_4(OH)_5]_2O$, m-Oxybenzoësäure, γ-Oxyisophtalsäure und in sehr kleinen Mengen Salicylsäure und Oxyterephtalsäure (SCHREDER, *M.* 1, 431). Beim Destilliren über CaO oder BaO scheint Naphtalin gebildet zu werden (KLOBUKOWSKI, *B.* 9, 1257). Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge braun und mit Eisensalzen gebeizte Zeuge schwarz. Spektrum der Lösung in Vitriolöl: *A.* 241, 271.

Derivate: KLOBUKOWSKI, *B.* 10, 880.

Tetramethyläther $C_{18}H_{16}O_8 = C_{14}H_4(CH_3)_4O_8$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Rufigallussäure mit Kali, CH_3J und Holzgeist auf 130° (K.). — Goldglänzende Blättchen oder lanzettenförmige Nadeln. Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht löslich in Essigäther und Essigsäure.

Triäthyläther $C_{20}H_{20}O_8 = (OH)_3.C_{14}H_2O_2(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Rufigallussäure, Kalilauge und C_2H_5J bei 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1171). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist violett.

Tetraäthyläther $C_{22}H_{24}O_8 = C_{14}H_4(C_2H_5)_4O_8$. Rubinrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt etwas über 180° (KLOBUKOWSKI). Ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol, schwer in Aether, leicht in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Essigäther, schwer in kochender, koncentrirter Kalilauge.

Hexaäthyläther $C_{26}H_{32}O_8 = C_{14}H_2(C_2H_5)_6O_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen des Tetraäthyläthers mit Kali und Aethyljodid auf 120° (K.). — Orangegelbe Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmilzt bei etwas über 140°. Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol, heifsem Eisessig und in heifsem, verdünntem Alkohol. Unlöslich in Kalilauge.

Hexaacetat $C_{26}H_{20}O_{14} = C_{14}H_2(C_2H_3O)_6O_8$. *Darstellung.* Durch Kochen von Rufigallussäure mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 170, 83; KLOBUKOWSKI, *B.* 9, 1257; 10, 882). — Gelbe Nadeln.

Monochloracetat $C_{16}H_9ClO_9 = C_{14}H_7(C_2H_2ClO)O_8$. *Darstellung.* Durch Kochen von Rufigallussäure mit Chloracetylchlorid $C_2H_2ClO.Cl$ (KLOBUKOWSKI, *B.* 10, 881). — Gelbbraune, mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Alkohol, CS_2, Benzol; schwer löslich in Eisessig. Löslich in Kalilauge mit indigoblauer Farbe.

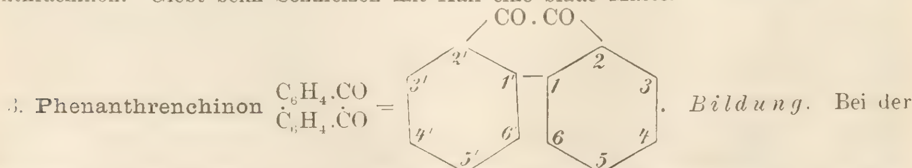
Verbindung $C_{14}H_{10}O_7 = (OH)_3.C_6H\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle C_6H(OH)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Rufigallussäure mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und etwas weifsem Phosphor (KLOBUKOWSKI, *B.* 9, 1258). — Gelbes Krystallpulver. Löst sich in keinem Lösungsmittel unzersetzt. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen.

Hexacetat $C_{26}H_{22}O_{13} = C_{14}H_4(C_2H_3O)_6O_7$. Kleine, hellgelbe Nadeln (aus Eisessig) (KLOBUKOWSKI).

Verbindung (Hexaoxydiphenyläther?) $C_{24}H_{18}O_{11} + 4H_2O = [(OH)_5.C_{12}H_4]_2O + 4H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Schmelzen von Rufigallussäure mit Kali (MALIN, *A.* 141, 346). — *Darstellung.* Man trägt 30 g Rufigallussäure in 180 g geschmolzenen Aetzkalis ein und schmilzt, bis die Masse feinblasig wird und einzusinken beginnt. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und behandelt den Rückstand mit Wasser, wobei die Verbindung $C_{24}H_{18}O_{11}$ zurückbleibt. Man löst dieselbe in verdünntem Alkohol, fällt aus der Lösung durch Bleiacetat färbende Beimengungen und dann durch mehr Bleiacetat die Verbindung $C_{24}H_{18}O_{11}$. Der Bleiniederschlag wird durch H_2S zerlegt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt (SCHREDER, *M.* 1, 432). — Farblose Nadeln. Bräunt sich, ohne zu schmelzen, bei 230°. Nicht sublimirbar. Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heifsem, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine kornblumenblaue Färbung, die nach 1—2 Minuten in Blaugrün übergeht und dann auf Zusatz von wenig Soda lebhaft roth wird. Reducirt beim Erwärmen Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Sehr beständig. Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali oder beim Behandeln mit Zn und H_2SO_4. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Diphenyl.

2. **Isoanthrachinon** $C_{14}H_8O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isoanthracen mit CrO_3 und Essigsäure (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1156). — Lange, dem Anthrachinon ähnliche Nadeln (aus Alkohol und Essigsäure). Schmelzp.: 211—212°. In Vitriolöl löslicher als Anthrachinon. Giebt beim Schmelzen mit Kali eine blaue Masse.

3. **Phenanthrenchinon** $\begin{matrix}C_6H_4.CO\\C_6H_4.CO\end{matrix}$ =



. *Bildung.* Bei der Oxydation von Phenanthren $C_{14}H_{10}$ mit Chromsäure (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* 166, 365). — Darstellung im Kleinen. Die Lösung von 1 Thl. Phenanthren in 4—5 Thln. warmem Eisessig wird mit einer heifsen Lösung von 2,2 Thln. CrO_3 in 5—6 Thln.

Eisessig versetzt. Nach vollendeter Reaktion kocht man noch einige Zeit, destillirt dann die meiste Essigsäure ab und fällt den Rückstand mit Wasser. Den Niederschlag löst man in $NaHSO_3$, fällt die kalte Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol, Benzol oder Eisessig um (GRAEBE, *A.* 167, 140). — Im Grofsen. In grofsen Schalen erwärmt man ein Gemisch von 900 g Vitriolöl, $1^1/_2$ l Wasser und 300 g $K_2Cr_2O_7$ und fügt 100 g (rohes) Phenanthren hinzu. Nach vollendeter Reaktion erwärmt man, fügt allmählich 300 g $K_2Cr_2O_7$ hinzu und kocht. Dann fällt man mit Wasser, trocknet den gewaschenen Niederschlag, pulverisirt ihn und lässt ihn 24 Stunden lang mit Vitriolöl angerührt stehen. Jetzt giebt man Wasser hinzu, filtrirt, behandelt den Niederschlag mit kalter, sehr verdünnter Natronlauge, wäscht das Ungelöste mit Aether und löst es dann in $NaHSO_3$ (s. oben) (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 38). — Orangefarbene, lange Nadeln. Schmelzp.: 198° (FITTIG, OSTERMAYER), 202° (HAYDUCK, *A.* 167, 184); 205° (GRAEBE). Spec. Gew. = 1,4045 (SCHROEDER, *B.* 13, 1071). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Sublimirt in orangerothen Tafeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Eisessig. Leicht löslich in Vitriolöl mit dunkelgrüner Farbe. Geht bei der Oxydation mit CrO_3 in Diphensäure $C_{14}H_{10}O_4$ über; ebenso wirkt $KMnO_4$, während eine alkalische Chamäleonlösung Diphenylenglykolsäure $C_{14}H_{10}O_3$ und dann Diphenylenketon $(C_6H_4)_2CO$ liefert (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* 11, 212). Geht, bei längerem Kochen mit Natronlauge, in Diphenylenglykolsäure über. Liefert, beim Einkochen mit starker Kalilauge, Phenanthrenchinhydron und bei mehrtägigem Kochen mit Kali oder Barytlösung Diphenylenglykolsäure, Diphenylenketon und Fluorenalkohol $C_{13}H_9(OH)$ (ANSCHÜTZ, SCHULTZ). Löst sich in alkoholischem Kali; schüttelt man die Lösung im Dunkeln, so phosphorescirt sie weifs und hält nach einiger Zeit Diphensäure (LACHOWICZ, *B.* 16, 332). Phenanthrenchinon, über erhitztes Bleioxyd geleitet, wird ziemlich glatt zu Diphenylenketon oxydirt (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* 16, 502). Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, glatt in Diphenyl, CO_2 und Wasserstoff. $C_{14}H_8O_2 + 4NaOH = C_{12}H_{10} + 2Na_2CO_3 + H_2$. Beim Glühen mit Aetzkalk (CaO) treten aber Fluoren $C_{13}H_{10}$ und Diphenylenketon auf (ANSCHÜTZ, SCHULTZ). Wird beim Glühen mit Zinkstaub in Phenanthren umgewandelt. Unterscheidet sich vom Anthrachinon durch seine Löslichkeit in Alkalidisulfiten und durch seine leichte Reducirbarkeit (schon durch SO_2 in der Wärme; hierbei entsteht Hydrophenanthrenchinon). Eine Lösung von Phenanthrenchinon in wasserhaltigem Aether scheidet, an der Sonne, bald Hydrophenanthrenchinon ab. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam oder bei 8tägigem Kochen mit alkoholischem Kali in Diphensäure $C_{14}H_{10}O_4$ über. Verbindet sich mit Blausäure (s. S. 244). Zinkäthyl verbindet sich mit Phenanthrenchinon; durch Zerlegen des Produktes mit Alkohol entsteht der Körper $C_{16}H_{14}O_2$. Ammoniak verbindet sich, bei höherer Temperatur, in verschiedenen Verhältnissen mit Phenanthrenchinon, unter Wasseraustritt (S. 244). Verbindet sich mit Aethylendiamin zu Xenylendihydropyrazin $C_{16}H_{12}N_2$. In Gegenwart von NH_3 verbindet sich Phenanthrenchinon mit mehreren Aldehyden (Furfurol, Bittermandelöl, Cuminaldehyd), unter Abscheidung von Wasser, zu indifferenten krystallisirten Verbindungen. $C_{14}H_8O_2 + C_7H_6O + NH_3 = C_{21}H_{13}NO + 2H_2O$. Mit Salicylaldehyd entsteht aber ein Körper $C_{21}H_{14}N_2O$ (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* 41, 146), mit Aldehydammoniak (ein Gemenge von Acetaldehyd und NH_3 ist ohne Wirkung) eine amorphe, nicht flüchtige Base, deren Salze amorph sind (JAPP, WILCOCK, *Soc.* 39, 225). Verbindet sich mit α-Triamidobenzol zu der Base $C_{20}H_{13}N_3$. Verbindet sich leicht mit Hydroxylamin zu Isonitrosophenanthrenchinon. Bei anhaltendem Erhitzen mit $SbCl_5$, zuletzt auf 360°, entsteht Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$, neben wenig Perchlorbenzol (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2871). Aus Phenanthrenchinon und zwei Mol. Aceton entsteht, in Gegenwart von etwas koncentrirter Kalilauge, Diacetonphenanthrenchinon; wendet man überschüssige Kalilauge an, so wird daneben Dehydroacetonphenanthrenchinon gebildet. Mit Aceton und NH_3 liefert Phenanthrenchinon: Acetonphenanthrenchinonimid, mit (1 Mol.) Aceton allein: Acetonphenanthrenchinon. Mit Acetessigester entsteht, in Gegenwart von Kali (oder NH_3, aber nicht von HCl), Phenanthroxylenacetessigester $C_{18}H_{11}O_4.C_2H_5$. Mit PCl_5 liefert Phenanthren Dichlorphenanthron $C_{14}H_8Cl_2O$ (S. 243).

Empfindliche Reaktion auf Phenanthrenchinon. Man versetzt 5 ccm einer Lösung von 0,5 g Phenanthrenchinon in 100 ccm Eisessig mit 1 ccm (rohem, schwefelhaltigem) Toluol und tröpfelt, unter Abkühlen und Schütteln, 4 ccm Vitriolöl hinzu. Nach einigen Minuten giefst man etwas von der blaugrünen Flüssigkeit in Wasser und schüttelt dieses mit Aether. Der Aether färbt sich intensiv rothviolett (Bildung des Farbstoffes $C_{19}H_{12}OS$ s. S. 248) (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 224; V. MEYER, *B.* 16, 1624).

$NaHSO_3.C_{14}H_8O_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Phenanthrenchinon in einer warmen, koncentrirten Natriumdisulfitlösung (GRAEBE). — Blättchen; sehr leicht, aber unter theilweiser Zersetzung, löslich in kaltem Wasser; reichlich löslich in Alkohol. Wird durch Alkalien und Säuren sofort zerlegt.

Dibromphenanthrenchinon $C_{14}H_6Br_2O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Brom und etwas Wasser auf 180° (HAYDUCK, *A.* 167, 185). — Gelbe Warzen (aus Eisessig). Schmelzp.: 230°. Schwer löslich in Weingeist und Eisessig, leicht in Xylol.

p-**Nitrophenanthrenchinon** $C_{14}H_7(NO_2)O_2(NO_2 = 4)$. *Darstellung.* Durch Kochen von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 9, 1404). — Goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 257°. Schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Nitrodiphensäure $C_{14}H_9(NO_2)O_4$ (Schmelzp.: 217°). Mit Sn + HCl entsteht erst Amidophenanthrenchinon und dann Diamidohydrophenanthrenchinon.

Drei isomere Nitrophenanthrenchinone entstehen bei der Oxydation von α-, β-, γ-Nitrophenanthren mit CrO_3 und Essigsäure (G. SCHMIDT, *B.* 12, 1156).

α-Nitrophenanthrenchinon krystallisirt in orangegelben Blättchen. Schmelzp.: 215—220°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, leichter in Eisessig.

β-Nitrophenanthrenchinon. Orangegelbe, flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 260—266°.

γ-Nitrophenanthrenchinon. Orangegelbe, lange Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 263°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure.

Beim Erwärmen von Chlorphenanthron mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) entsteht ein Nitrophenanthrenchinon, das aus Salpetersäure in orangegelben Blättchen krystallisirt (LACHOWICZ, *J. pr.* [2] 28, 172). Schmelzp.: 281—282°. Schwer löslich in Eisessig, leichter in Salpetersäure.

Dinitrophenanthrenchinon $C_{14}H_6N_2O_6 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. a. α-(pp-)Dinitrophenanthrenchinon ($NO_2 : NO_2 = 4 : 4'$). *Bildung.* Beim Kochen von Phenanthren mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (GRAEBE, *A.* 167, 144). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 290° (SCHULTZ, *A.* 203, 108); 294° (STRASBURGER, *B.* 16, 2346). Sehr schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Wird durch stark oxydirende Substanzen in Dinitrodiphensäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_4$ umgewandelt. Liefert, bei der Behandlung mit Schwefelammonium, ein Reduktionsprodukt, aus dem beim Glühen mit Natronkalk Diamidofluoren entsteht (SCHULTZ, *B.* 9, 548; 10, 324). Liefert mit Sn + HCl erst Diamidophenanthrenchinon und dann Diamidohydrophenanthrenchinon.

b. β-Dinitrophenanthrenchinon. *Bildung.* Entsteht, neben α-Dinitrophenanthrenchinon, beim Behandeln von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (SCHULTZ, *A.* 203, 107). Wurde nicht rein erhalten. Unterscheidet sich vom α-Dinitrophenanthrenchinon durch eine bedeutend gröfsere Löslichkeit. Geht beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch in β-Dinitrodiphensäure über.

p-**Amidophenanthrenchinon** $C_{14}H_9NO_2 = NH_2.C_{14}H_7O_2$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenanthrenchinon mit Sn und HCl (ANSCHÜTZ, P. MEYER, *B.* 18, 1943). — Schwarzviolette Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol.

pp-**Diamidophenanthrenchinon** $C_{14}H_{10}N_2O_2 = (NH_2)_2.C_{14}H_6O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von pp-Dinitrophenanthrenchinon mit Sn und HCl (ANSCHÜTZ, MEYER, *B.* 18, 1944). Bei der Oxydation von Diamidohydrophenanthrenchinon an der Luft oder durch Eisenchlorid, $K_2Cr_2O_7$ u. s. w. (KLEEMANN, WENSE, *B.* 18, 2169). — Schwarzviolette Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 310°.

p-**Oxyphenanthrenchinon** (p-Phenanthrolchinon) $C_{14}H_8O_3 = OH.C_{14}H_7O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Amidophenanthrenchinon mit HNO_2 (ANSCHÜTZ, P. MEYER, *B.* 18, 1943). — Feine, braunrothe Nadeln. Löst sich in Natronlauge mit gelbgrüner Farbe. — Das **Acetat** $C_{16}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_{14}H_7O_2$ krystallisirt aus Eisessig in rothgelben Nädelchen, die bei 200—210° unter Zersetzung schmelzen.

pp-**Dioxyphenanthrenchinon** $C_{14}H_8O_4 = (OH)_2.C_{14}H_6O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von pp-Diamidophenanthrenchinon mit HNO_2 (ANSCHÜTZ, MEYER, *B.* 18, 1944). — Schwarzbraune, mikroskopische Nadeln.

Phenanthrenchinondisulfonsäure $C_{14}H_6(HSO_3)_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Schwefelsäureanhydrid auf 100° (GRAEBE, *A.* 167, 143). — Giebt beim Schmelzen mit Kali keinen dem Alizarin ähnlichen Farbstoff.

Phenanthrenchinhydron $C_{28}H_{18}O_4$. *Darstellung.* Man kocht eine schwefligsaure Lösung von Phenanthrenchinon kurze Zeit mit Salzsäure (LIEBERMANN, JACOBSEN, *A.* 211, 69). — Lange, glänzende, schwarze Nadeln. Schmelzp.: 167—169° (KLINGER, *B.* 19, 1870). Wandelt sich, beim Erwärmen mit Alkohol, in Phenanthrenchinon um.

Phenanthron $C_{14}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_4.CH_2 \\ \vdots \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei längerem Erwärmen auf

100—110° einer Lösung von Dichlorphenanthron (s. u.) in Eisessig, unter zeitweiligem Zusatz von Eisenpulver (LACHOWICZ, *J. pr.* [2] 28, 172). Man fällt die heifse Lösung mit Wasser, trocknet den mit Wasser gewaschenen Niederschlag über H_2SO_4 und löst ihn in heifsem Eisessig. Beim Erkalten krystallisiren noch intermediäre Reduktionsprodukte: die Mutterlauge wird über KHO verdunstet und das Ausgeschiedene aus Isobutylbromid umkrystallisirt. — Glänzende, braunrothe Täfelchen. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe und wird daraus durch Säuren gefällt. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Isomer mit der Verbindung $C_{14}H_{10}O$ aus der Säure $C_{18}H_{14}O_4$ (s. Bd. II, S. 1210).

Chlorphenanthron $C_{14}H_9ClO = \begin{matrix} C_6H_4.CHCl \\ \vdots \quad \vdots \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlorphenanthron mit Eisessig und Eisenpulver (LACHOWICZ). Man erwärmt das Gemisch, bis eine schmutziggrüne Lösung resultirt, fällt dann mit Wasser, trocknet den Niederschlag über H_2SO_4 und krystallisirt ihn aus wenig heifsem Eisessig um. — Grofse, gelbliche Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 122—123°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, schwerer in Eisessig. Löst sich unzersetzt in warmer Kalilauge. Wird von alkoholischem Ammoniak, beim Kochen, nicht verändert. Wird von Salpetersäure zu Nitrophenanthrenchinon oxydirt.

Dichlorphenanthron $C_{14}H_8Cl_2O = \begin{matrix} C_6H_4.CCl_2 \\ \vdots \quad \vdots \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Phenanthrenchinon, gelöst in der dreifachen Menge Benzol, mit (1 Mol.) PCl_5 (LACHOWICZ, *J. pr.* [2] 28, 169; vgl. SCHULTZ, *A.* 196, 10). Man erwärmt, bis das Gemisch grünlichbraun geworden ist, filtrirt nach einigen Stunden den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Ligroïn, dann mit Alkohol und krystallisirt ihn aus Benzol (oder $CHCl_3$) um. — Rhombische Prismen. Bräunt sich bei 140—150° und schmilzt gegen 165°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Aether, schwer in kaltem Alkohol. Verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie Phenanthrenchinon; mit alkoholischem Kali entsteht zunächst Phenanthrenchinon. Wird von Eisessig und Eisenpulver (auch von Zn + HCl) zu Monochlorphenanthron und dann zu Phenanthron reducirt. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) liefert nitrirtes Phenanthrenchinon.

Verbindung $C_{15}H_{10}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C_2O \\ \vdots \quad / \\ C_6H_3.OCH_3 \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen des Codeïnderivates $C_{18}H_{20}NO_3.C_2H_5.CH_3(OH)$ auf 130° (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* 15, 1487). $C_{18}H_{20}NO_3.C_2H_5.CH_3(OH) = C_{15}H_{10}O_2 + N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7) + 2H_2O$. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 65°. Destillirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löslich in Ligroïn, leichter in Aether und Alkohol. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenanthren.

Bromderivat $C_{15}H_9BrO_2$. *Bildung.* Bei zweitägigem Erhitzen des Bromcodeïnderivates $C_{18}H_{19}BrNO_3.C_2H_5.CH_3(OH)$ auf 100° (GERICHTEN, SCHRÖTTER). $C_{18}H_{19}BrNO_3.C_2H_5.CH_3(OH) = C_{15}H_9BrO_3 + N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7) + 2H_2O$. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 121—122°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Aethylverbindung $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_7O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen des Morphinderivates $C_{17}H_{17}(C_2H_5)_2NO_3.CH_3(OH)$ auf dem Wasserbade (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* 15, 2181). $C_{17}H_{17}(C_2H_5)_2NO_3.CH_3(OH) = C_{16}H_{12}O_2 + N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7) + 2H_2O$. Das Produkt wird mit Wasser übergossen und mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung reinigt man durch Schütteln mit verdünnter H_2SO_4, verdunstet dann den Aether und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol um. — Lange, stark glänzende Nadeln. Schmelzp.: 59°; die geschmolzene Substanz zeigt schwachgrüne Fluorescenz. Destillirt fast unzersetzt. Spaltet beim Erhitzen mit HJ (oder HCl) Aethyljodid (resp. C_2H_5Cl) ab. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz; beim Erwärmen tritt Zersetzung ein, und die Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenanthren.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C(OH) \\ \vdots \quad \| \\ C_6H_4.C(OC_2H_5) \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Phenanthrenchinon wirkt unter Gasentwickelung auf (überschüssiges) Zinkäthyl ein, wahrscheinlich unter Bildung der Verbindung $C_{14}H_8O_2.Zn(C_2H_5)_2$. Giebt man Alkohol zu dem Produkte, so scheidet sich das Alkoholat $C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O$ ab (JAPP, *B.* 12, 1306). $C_{14}H_8O_2.Zn(C_2H_5)_2 + H_2O + C_2H_6O = C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O + ZnO + C_2H_6$. — Die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ gewinnt man durch längeres Stehenlassen des Alkoholates über Vitriolöl im Vakuum (JAPP, *B.* 13, 762). Sie bildet ein bei 80° schmelzendes Pulver, das an der Luft in eine klebrige Masse übergeht.

Alkoholat $C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O$. Grofse, rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77° (JAPP). Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in allen anderen Lösungsmitteln. Geht an der Luft bald in ein orangegelbes Gummi über. Wird von CrO_3 und Essigsäure glatt in Phenanthrenchinon umgewandelt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenanthren. Löst sich leicht in heifser Kalilauge; beim Erkalten scheiden sich flache, glänzende Nadeln eines Kaliumsalzes aus, das durch CO_2 zerlegt wird, unter Abscheidung von $C_{16}H_{14}O_2$.

Acetat $C_{18}H_{16}O_3 = C_{16}H_{13}(C_2H_3O)O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen des Alkoholates $C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O$ mit Essigsäureanhydrid (JAPP, *B.* 12, 1307). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 103°. Löslich in Alkohol und Ligroïn.

Phenanthrenchinondihydrocyanid $C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_{14}H_8O_2.2HCN = \begin{matrix} C_6H_4.C(OH).CN \\ C_6H_4.C(OH).CN \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen von Phenanthrenchinon mit einem grofsen Ueberschuss an wässeriger Blausäure (von 30 %) (JAPP, MILLER, *Soc.* 51, 32). Sobald die Ausscheidung der Verbindung erfolgt, wird sofort filtrirt. — Grofse Büschel haarfeiner Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in HCN und Phenanthrenchinon. Lässt sich im trockenen Zustande aufbewahren, zersetzt sich aber bald an feuchter Luft. Wird durch kochendes Wasser völlig zersetzt, lässt sich aber aus heifser verdünnter Salzsäure umkrystallisiren. Wird durch rauchende Salzsäure in die Verbindung $C_{15}H_9NO$ und die Säure $C_{15}H_{11}NO_2$ zerlegt.

Verbindung $C_{15}H_9NO$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von Phenanthrenchinondihydrocyanid mit höchst konc. HCl (JAPP, MILLER, *Soc.* 51, 33). $C_{14}H_8O_2.2HCN + H_2O = C_{15}H_9NO + NH_3 + CO_2$. Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus Benzol um, wobei zunächst die Säure $C_{15}H_{11}NO_2$ auskrystallisirt. Kocht man aber den Niederschlag anhaltend mit Sodalösung, so wird die Säure $C_{15}H_{11}NO_2$ zerstört, und aus der filtrirten Lösung fällt HCl den Körper $C_{15}H_9NO$. — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 241°. Sublimirt unzersetzt. Liefert bei der Oxydation (mit CrO_3 und Eisessig) kein Phenanthrenchinon.

Verhält sich wie das Anhydrid einer sehr unbeständigen Säure $C_{15}H_{11}NO_2$, isomer mit der unten beschriebenen. Kocht man den Körper $C_{15}H_9NO$ mit Sodalösung, so erhält man glänzende, dünne, sechsseitige Tafeln $Na.C_{15}H_{10}NO_2 + 4H_2O$, aus welchen HCl aber sofort die Verbindung $C_{15}H_9NO$ niederschlägt. — Beim Kochen von $C_{15}H_9NO$ mit $BaCO_3$ und Wasser entsteht das krystallisirte Salz $Ba(C_{15}H_{10}NO_2)_2 + 7H_2O$.

Säure $C_{15}H_{11}NO_2$. *Bildung.* Siehe die Verbindung $C_{15}H_9NO$ (JAPP, MILLER, *Soc.* 51, 34). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 183°. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Phenanthrenchinon oxydirt. Löslich in Soda. Zersetzt sich, beim Kochen mit Sodalösung, unter Entwickelung von NH_3 und Abscheidung eines rothbraunen Niederschlages. Verändert sich nicht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid.

Ammoniakderivate des Phenanthrenchinons (ZINCKE, *B.* 12, 1641; SOMMARUGA, *M.* 1, 146). Leitet man Ammoniakgas in eine warme, alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon, so scheidet sich das Imid $C_{14}H_9NO$ aus. Erhitzt man Phenanthrenchinon mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr, so entstehen die Verbindungen $C_{28}H_{16}N_2$, $C_{28}H_{19}N_3O$ u. a.

Phenanthrenchinonimid $C_{14}H_9NO = C_{14}H_8\langle\begin{matrix} O \\ NH \end{matrix}$ (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 51). Lange, glänzende, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 158—159° (Z.). Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol oder koncentrirter Salzsäure, in NH_3 und Phenanthrenchinon. Mit kalten Säuren entstehen rothe Salze, die aber mit Wasser sofort Phenanthrenchinon abscheiden. Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid wirken wasserentziehend und erzeugen das

Anhydrid $C_{28}H_{16}N_2O = 2C_{14}H_9NO - H_2O$ (ZINCKE). Kleine, bräunliche Tafeln. Schmelzp.: 247°. Kaum löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer löslich in heifsem Benzol.

Diphenanthrylenazotid $C_{28}H_{16}N_2$. *Bildung.* Die mit Ammoniakgas gesättigte Lösung von 1 Thl. Phenanthrenchinon in 10 Thln. Alkohol wird 36 Stunden lang im Digestor auf 100° erhitzt. Beim Erkalten der Masse scheiden sich Krystalle von Diphenanthrylenazotid und β-$C_{28}H_{19}N_3O$ aus, die man durch Eisessig trennt, in welchem sich nur β-$C_{28}H_{19}N_3O$ löst. In Alkohol gelöst bleiben α-$C_{28}H_{19}N_3O$ und $C_{14}H_{10}N_2$ (SOMMARUGA). Beim Glühen von Tetraphenylazin mit Natronkalk (JAPP, BURTON, *Soc.* 49, 845). $\begin{matrix} C_6H_5.C.N.C.C_6H_5 \\ C_6H_5.C.N.C.C_6H_5 \end{matrix} = C_{28}H_{16}N_2 + H_4$. — Gelbes, glänzendes Krystallpulver. Sublimirt nicht unzersetzt in breiten, gelben Nadeln. Schmilzt oberhalb 400° (S.). Unlöslich in Essigsäure, sehr wenig löslich in Aether. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Zinkstaub. Indifferent.

Diphenanthrenoxytriimid $C_{28}H_{19}N_3O$. a. α-Verbindung. *Darstellung.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Diphenanthrylenazotids wird destillirt und der hierbei sich abscheidende harzige Niederschlag mit kaltem Alkohol behandelt. Dadurch gehen ein Harz und Phenanthrendiimid $C_{14}H_{10}N_2$ in Lösung, während α-$C_{28}H_{19}N_3O$ zurückbleibt, das man aus heifsem Alkohol umkrystallisirt (SOMMARUGA). — Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 282°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; wenig löslich in Aceton. Bleibt beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure unverändert.

b. β-Verbindung. *Darstellung.* Siehe Diphenanthrylenazotid. Die essigsauren Filtrate von der Darstellung des Diphenanthrylenazotids werden abdestillirt, bis die Flüssigkeit zu stofsen anfängt, und diese dann rasch abgekühlt. Es scheiden sich Krystalle von β-$C_{28}H_{19}N_3O$ ab, die man aus Eisessig, unter Zusatz von Zinkstaub, umkrystallisirt (SOMMARUGA). — Farblose, mikroskopische Nadeln. Schmilzt über 300°. Fast unlöslich in kaltem Eisessig und in kochendem Alkohol. Verändert sich nicht beim Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub.

Phenanthrendiimid $C_{14}H_{10}N_2 = C_{14}H_8(NH)_2$ (?). *Darstellung.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Diphenanthrenoxytriimids (s. d.) wird abdestillirt und der Rückstand in salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Den Niederschlag löst man in heifsem Benzol und kühlt die Lösung ab, wobei Phenanthrendiimid auskrystallisirt (SOMMARUGA). — Röthliche Flocken. Schmilzt oberhalb 285°. Liefert mit HCl ein in rothen Nadeln krystallisirendes Salz.

Phenanthrenchinon und Methylamin (ZINCKE, *B.* 12, 1643). Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit Alkohol und Methylamin scheiden sich gelbe Krystalle aus, die wahrscheinlich das Methylimid $C_{14}H_8O.N(CH_3)$ sind. In der Mutterlauge gelöst bleibt die Base $C_{16}H_{14}N_2$.

a. **Phenanthrenchinonmethylimid** $C_{15}H_{11}NO$ (?) krystallisirt aus Benzol in kleinen, bräunlichen Krystallen, die sich sehr schwer in Alkohol lösen. Von koncentrirter Salzsäure werden sie in einen blauen Körper verwandelt (ein salzsaures Salz), der sich wenig in Wasser und Alkohol, aber leicht und mit tiefblauer Farbe in alkoholischer Salzsäure löst.

b. **Base** $C_{16}H_{14}N_2 = C_{14}H_8(N.CH_3)_2$. Grofse, farblose, glänzende Prismen. Schmelzp.: 185—186°. Leicht löslich in Alkohol. Starke Base. — $C_{16}H_{14}N_2.HCl$. Prismen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Das Nitrat krystallisirt in feinen Nadeln, die sich schwer in Wasser lösen.

Xenylendihydropyrazin $C_{16}H_{12}N_2 = C_{14}H_8.N_2.C_2H_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer essigsauren Lösung von Phenanthrenchinon mit Aethylendiamin (MASON, *B.* 19, 112; 20, 268). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180,5°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Eisessig. — Das salzsaure Salz wird durch Wasser zersetzt. — $(C_{16}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 90°). Verbindet sich nicht mit Methyljodid bei 130°. Wird von konc. HCl bei 230° nicht zersetzt. Kleine, feine, gelbe Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol.

Verbindung $C_{17}H_{12}N_2$. *Bildung.* Aus Phenanthrenchinon und Propylendiamin (STRACHE, *B.* 21, 2362). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 127—128°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in heifsem Alkohol. Sehr beständig gegen koncentrirte Mineralsäuren. — $(C_{17}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen.

Verbindung $C_{26}H_{17}NO_2$. *Bildung.* Aus Phenanthrenchinon und Trimethylendiamin $C_3H_6(NH_2)_2$ (STRACHE, *B.* 21, 2366). — Citronengelbes Pulver. Schmilzt nicht bei 250°. Unlöslich in Wasser, in verdünnten Alkalien und Säuren, schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Säuren intensiv violett gefärbt.

Phenanthrenchinondiguanyl $C_{16}H_{14}N_6 = \begin{matrix} C_6H_4.C:N.C(NH).NH_2 \\ \vdots \\ C_6H_4.C:N.C(NH).NH_2 \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei kurzem Kochen der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Phenanthrenchinon mit der wässerigen Lösung von (2 Mol.) Guanidincarbonat (WENSE, *B.* 19, 762). $C_{14}H_8O_2 + 2CH_5.N_3 = C_{16}H_{14}N_6 + 2H_2O$. — Krystalle. Reagirt alkalisch; zieht CO_2 an. — $C_{16}H_{14}N_6.2HCl$ (bei 115°). Lange Nadeln.

Phenylnaphtophenanthrazoniumhydrat $C_{30}H_{20}N_2O = C_{14}H_8\left\langle\begin{matrix} N.C_{10}H_6 \\ N(C_6H_5).OH \end{matrix}\right.$. *Bildung.* Das Nitrat $C_{30}H_{19}N_2O.NO_3$ scheidet sich aus, wenn man gleiche Theile Phenanthrenchinon und 1,2-Phenylnaphtylendiamin $NH_2.C_{10}H_6.NH(C_6H_5)$ kurze Zeit mit Eisessig kocht dann Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) hinzufügt (WITT, *B.* 20, 1185). — Die freie Base, durch Kochen des Nitrates mit Kali dargestellt, ist mit gelber Farbe in Aether

löslich. Die Salze (aufser dem Nitrat) lösen sich in Vitriolöl mit blauer Farbe, die beim Verdünnen, durch violett in rothgelb übergeht. — $C_{30}H_{19}N_2O.NO_3$. Dicke Prismen, mit rothgelben und kantharidengrünen Flächen. Kaum löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Färbt Seide und Wolle lachsroth.

Isonitrosophenanthrenchinon $C_{14}H_9NO_2 = C_{12}H_8\langle{C.N(OH) \atop CO}$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von Phenanthrenchinon mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol (GOLDSCHMIDT, *B.* 16, 2178). — Goldgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in heifsem Weingeist. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Löst sich in kochender Natronlauge mit grüner Farbe. Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_{14}H_8N_2O$. Wird durch Erhitzen mit HCl auf 140° in Diphenimid $C_{12}H_8\langle{CO \atop CO}\rangle NH$ umgewandelt. Mit Vitriolöl entsteht bei 100° Diphenylenketocarbonsäureamid ${C_6H_4.CO \atop C_6H_3.CO.NH_2}$.

Verbindung $C_{14}H_8N_2O = C_{12}H_8\langle{C:N \atop C:N}\rangle O$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Isonitrosophenanthrenchinon mit dem gleichen Gewicht salzsauren Hydroxylamins, Salzsäure und etwas Alkohol auf 180° (GOLDSCHMIDT). Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, blassgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181°. Unlöslich in Natronlauge.

Phenanthrenchinon und Aldehyde. **Furfurenylamidophenanthrol** $C_{19}H_{11}NO_2 = C_{14}H_8\langle{O \atop N}\rangle C.C_4H_3O$. *Bildung.* Entsteht aus Phenanthrenchinon, Furfurol und NH_3, analog dem Benzoylamidophenanthrol (JAPP, WILCOCK, *Soc.* 39, 227). — Seideglänzende Nadeln (aus Fuselöl). Schmelzp.: 231°. Sublimirt leichter als die analoge Cumenylverbindung. Leicht löslich bei Siedehitze in Fuselöl, Eisessig und Benzol; mäfsig löslich in $CHCl_3$, weniger in CS_2, sehr wenig in Aether und Ligroïn, fast gar nicht in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist röthlichbraun und fluorescirt blau.

Phenanthrenbenzalchin $C_{35}H_{24}O = C_6H_5.CH(C_{14}H_9).OC_{14}H_9$ (?). *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phenanthrenchinon mit $1^1/_2$ Thln. reinem Benzaldehyd auf 250—270° (JAPP, *Soc.* 37, 661). $2C_{14}H_8O_2 + 6C_7H_6O + H_2O = C_{35}H_{24}O + 5C_7H_6O_2$. Das Produkt wird mit Alkohol ausgekocht, dann aus Steinkohlencumol und zuletzt aus CS_2 umkrystallisirt. — Kleine, rechtwinkelige Tafeln. Schmelzp.: 329,5°. Spurenweise löslich in kochendem Alkohol, etwas mehr in kochendem Eisessig, leichter in kochendem Cumol und CS_2. Sublimirt bei hoher Temperatur unter starker Zersetzung. Sehr beständig. Zerfällt, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, in Benzoësäure und Phenanthrenchinon. Beim Glühen mit Zinkstaub wird nur Phenanthren gebildet. Zinkäthyl wirkt nicht ein, auch Jodwasserstoff mit Phosphor sind bei 200° ohne Wirkung.

Benzenylamidophenanthrol $C_{21}H_{13}NO = C_{14}H_8\langle{O \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Phenanthrenchinon, Benzaldehyd und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 100° (JAPP, *Soc.* 37, 668; JAPP, WILCOCK, *Soc.* 39, 225). $C_{14}H_8O_2 + C_7H_6O + NH_3 = C_{21}H_{13}NO + 2H_2O$. Das Produkt wird mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und aus Benzol umkrystallisirt. — Farblose, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 202°. Fast unzersetzt sublimirbar. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in kochendem Benzol und CS_2. Sehr beständig. Wird von Chromsäuregemisch in Phenanthrenchinon und Benzoësäure zerlegt. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Phenanthren. Zinkäthyl wirkt nicht ein. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° tritt theilweise Zerlegung, unter Abscheidung von NH_3 und Benzoësäure, ein.

Cumenylamidophenanthrol $C_{24}H_{19}NO = C_{14}H_8\langle{O \atop N}\rangle C.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Cuminaldehyd, Phenanthrenchinon und NH_3 (JAPP, WILCOCK). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 186°. Sehr leicht löslich, in der Kälte, in Aether, CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6 und in kochendem Eisessig; wenig löslich in Alkohol und Ligroïn. Löst sich in kaltem Vitriolöl zu einer gelblichgrün fluorescirenden Flüssigkeit.

Anhydrosalicyldiamidophenanthren $C_{21}H_{14}N_2O = {C_6H_4.C.NH \atop C_6H_4.C.N}\rangle C.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Bei kurzem Erwärmen von Phenanthrenchinon mit (etwas über 1 Mol.) Salicylaldehyd und überschüssigem, koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* 41, 146). Das Produkt wird erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und

aus Fuselöl und hierauf aus Eisessig umkrystallisirt. — Sehr feine Nadeln. Schmilzt unter Schwärzung bei 270—276°. Wenig löslich in Alkohol und kochendem Ligroïn, etwas leichter in CS_2 und Benzol, leicht in Fuselöl und Eisessig, sehr leicht in Aether. Löst sich beim Kochen in Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Liefert, bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, Salicylsäure. Wird von konc. HCl bei 200° nicht zersetzt. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht kein Acetylderivat.

Methyläther $C_{22}H_{16}N_2O = C_{21}H_{13}N_2O.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Methoxylbenzenylamidophenanthrol, durch Erhitzen von 1 Thl. Salicylaldehydmethyläther mit 2 Thln. Phenanthrenchinon und überschüssigem, koncentrirtem, wässerigem Ammoniak, im Rohr, auf 100° (JAPP, STREATFEILD). Das Produkt wird mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. In der Mutterlauge bleibt das Methoxylbenzenylamidophenanthrol. — Grofse, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 207—208,5°. Leicht löslich in kochendem Benzol, Fuselöl und Eisessig; unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 200°, in Methylchlorid und Anhydrosalicyldiamidophenanthren.

Benzoat $C_{28}H_{18}N_2O_2 = C_{21}H_{18}N_2O.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Anhydrosalicyldiamidophenanthren und Benzoësäureanhydrid (J., ST.). Das Produkt wird mit wenig heifsem Alkohol ausgezogen und aus Benzol umkrystallisirt. — Kleine Krystalle oder Nadeln. Schmelzp.: 218—220°.

Methoxylbenzenylamidophenanthrol $C_{22}H_{15}NO_2 = \begin{matrix} C_6H_4.CO \\ \dot{C}_6H_4.\ddot{C}.N \end{matrix} \gg C.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Siehe Anhydrosalicyldiamidophenanthrenmethyläther (J., ST.). — Nadeln. Schmelzp.: 144—145,5°. Leicht löslich in heifsem Benzol, Fuselöl und Eisessig; unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit grünlicher Farbe.

Anhydro-p-Oxybenzoyldiamidophenanthren $C_{21}H_{14}N_2O = \begin{matrix} C_6H_4.C.NH \\ \dot{C}_6H_4.\ddot{C}.N \end{matrix} \gg C.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 15 Thln. p-Oxybenzaldehyd mit 27 g Phenanthren und überschüssigem, koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (JAPP, STREATFEILD). Das Produkt wird durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und die Lösung durch CO_2 gefällt. — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 350°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in heifsem Eisessig und Fuselöl. Leicht löslich in verdünnten Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar.

Acetat $C_{23}H_{16}N_2O_2 = C_2H_3O.C_{21}H_{13}N_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_{21}H_{14}N_2O$ mit Acetylchlorid auf 150° (J., ST.). — Kleine Nadeln (aus Fuselöl). Schmilzt bei 205—210° unter Schwärzung. Sehr leicht löslich in Eisessig.

Phenanthrenchinon und Aceton. **Acetonphenanthrenchinon** (Phenanthrenacetonchinon) $C_{17}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4.C(OH).CH_2.CO.CH_3 \\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}O \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenanthren mit überschüssigem Aceton auf 250° (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* 41, 274). $C_{14}H_8O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O_3$. Beim Schütteln von Acetonphenanthrenchinonimid (s. u.) mit einer wässerigen Lösung von Oxalsäure (J., ST.; JAPP, MILLER, *B.* 17, 2828). Die nach 2 tägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus kaltem Aether umkrystallisirt. — Grofse, dünne Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 89,5—90°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Scheidet beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, und noch leichter durch Alkalien, Phenanthrenchinon ab. Zerfällt bei 190° in Aceton und Phenanthrenchinon. Ammoniak, in die ätherische Lösung geleitet, erzeugt Acetonphenanthrenchinonimid. Acetylchlorid wirkt, in der Kälte, nicht ein; beim Erwärmen wird Phenanthrenchinon abgeschieden. Wird durch Zinkstaub und Essigsäure in die Verbindung $C_{17}H_{12}O$ übergeführt. Alkoholisches Kali bewirkt Spaltung in Aceton und die Verbindung $C_{31}H_{22}O_5$ (s. u.); ebenso wirkt Diäthylamin. Mit Aceton und koncentrirter Kalilauge entsteht Diacetonphenanthrenchinon.

Dehydroacetonphenanthrenchinon $C_{17}H_{12}O_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Diacetonphenanthrenchinon, beim Versetzen eines Gemisches aus 50 g Phenanthrenchinon und 43 g völlig reinem Aceton mit überschüssiger Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (JAPP, MILLER, *B.* 17, 2827). $C_{14}H_8O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{12}O_2 + H_2O$. Das Produkt wird mit Aether gewaschen und die in den Aether übergegangene Verbindung wiederholt aus kochendem Benzol umkrystallisirt. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 195°. Mäfsig löslich in heifsem Benzol oder Alkohol.

Verbindung $C_{17}H_{12}O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine kalt gehaltene, eisessigsaure Lösung von Acetonphenanthrenchinon (JAPP, MILLER, *B.* 17, 2829). $C_{17}H_{14}O_3 + H_2 = C_{17}H_{12}O + 2H_2O$. Man filtrirt nach einigen Tagen ab und zieht die gebildete Verbindung mit Aether aus. — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°. Sublimirt unzersetzt. Fast in jedem Verhältniss löslich in Aether und

$CHCl_3$, leicht löslich in kochendem Alkohol, fast gar nicht in kaltem. Nimmt direkt Brom auf.

Diacetonphenanthrenchinon $C_{20}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4.C(OH).CH_2.CO.CH_3 \\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}(OH).CH_2.CO.CH_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Entsteht, neben Acetonphenanthrenchinon, beim Versetzen eines Gemisches aus 50 g Phenanthrenchinon und 43 g reinem Aceton (aus der Verbindung mit $NaHSO_3$ abgeschieden) mit 2 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (JAPP, MILLER, *B.* 17, 2826). $C_{14}H_8O_2 + 2C_3H_6O = C_{20}H_{20}O_4$. Man lässt über Nacht stehen, wäscht dann die zerriebene Masse mit Aether und krystallisirt sie aus Aceton um. Entsteht auch beim Versetzen eines Gemisches aus Acetonphenanthrenchinon und Aceton mit koncentrirter Kalilauge (J., M.). — Schiefe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 187°. Wenig löslich in Lösungsmitteln. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit Essigsäure. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Anhydrid $C_{20}H_{18}O_3$.

Dehydrodiacetonphenanthrenchinon $C_{20}H_{18}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4.C.CH_2.CO.CH_3 \\ \cdot \quad \cdot > O \\ C_6H_4.C.CH_2.CO.CH_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Kochen von Diacetonphenanthrenchinon mit einer zur Lösung genügenden Menge von Essigsäureanhydrid (JAPP, MILLER, *B.* 17, 2827). Man kühlt rasch ab, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether und krystallisirt sie aus Benzol um. — Prismen. Schmelzp.: 179—181°. Nimmt kein Brom auf.

Acetondiphenanthrenchinon $C_{31}H_{22}O_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kalten, alkoholischen Lösung von Acetonphenanthrenchinon mit einigen Tropfen einer verdünnten, wässerigen Kalilauge (JAPP, MILLER, *B.* 17, 2829). $2C_{17}H_{14}O_3 = C_{31}H_{22}O_5 + CH_3.CO.CH_3$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach 24 Stunden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus kochendem Benzol umkrystallisirt. — Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. Sehr wenig löslich in Lösungsmitteln.

Acetonphenanthrenchinonimid $C_{17}H_{15}NO_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C(OH).CH_2.CO.CH_3 \\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}(NH) \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Schütteln eines Gemenges aus 50 g Phenanthrenchinon, 60 g Aceton und 40 ccm koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* 41, 270). $C_{14}H_8O_2 + C_3H_6O + NH_3 = C_{17}H_{15}NO_2 + H_2O$. Beim Einleiten von NH_3 in eine ätherische Lösung von Acetonphenanthrenchinon (J., St.). — Rhombische Tafeln (aus ammoniakhaltigem Aceton). Bräunt sich bei 120° und schmilzt unter Zersetzung gegen 130°. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol. Löst sich leicht in konc. HCl; die Lösung färbt sich rasch grün und scheidet, beim Stehen, einen dunkelindigblauen Niederschlag aus. Giebt man jetzt Wasser hinzu und lässt stehen, so fällt Acetonphenanthrenchinon aus. Auch koncentrirte Oxalsäure und Ameisensäure bewirken Spaltung in Acetonphenanthrenchinon (und NH_3), ohne dass der blaue Körper entsteht. Essigsäure fällt ebenfalls $C_{17}H_{14}O_3$, aber gleichzeitig wird viel Phenanthrenchinon gebildet. Auch mit Essigsäureanhydrid entsteht Phenanthrenchinon.

Phenanthrolchinon $C_6H_4(CO)_2.C_6H_3(OH)$ (ANSCHÜTZ, SIEMIENSKI, *B.* 13, 1180).

Farbstoff $C_{19}H_{12}OS$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches von Methylthiophen und Phenanthrenchinon mit Vitriolöl (V. MEYER, *B.* 16, 1624; ODERNHEIMER, *B.* 17, 1338; vgl. LAUBENHEIMER, *B.* 8, 224). $C_{14}H_8O_2 + C_5H_6S = C_{19}H_{12}OS + H_2O$. — *Darstellung.* Zu einer Lösung von 1 g Phenanthrenchinon in 160 ccm Eisessig giebt man 3,5 g Methylthiophen (15procentiges) und dann allmählich und unter Abkühlen 70 ccm Vitriolöl. Man lässt einige Zeit stehen und fällt dann mit Wasser (ODERNHEIMER). — Dunkelblaues Pulver, das beim Reiben Metallglanz annimmt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol u. s. w. mit violettblauer Farbe. Indifferent. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenanthren, aber beim Glühen mit $PbCrO_4$ Anthrachinon.

4. **Isophenanthrenchinon** $C_{14}H_8O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation des Phenanthrens mit CrO_3 und Essigsäure bildet sich ein öliger Körper, der in den alkoholischen Mutterlaugen, welche beim Umkrystallisiren des Phenanthrenchinons erhalten werden, gelöst bleibt. Durch Aether befreit man dieses Oel von einem Rückhalt an Phenanthrenchinon. Es entspricht dann der Formel $C_{14}H_{10}O_2$ und liefert, beim Erhitzen mit Zinkstaub, eine kleine Menge Phenanthren. Von CrO_3 und Eisessig wird es heftig angegriffen und in Isophenanthrenchinon umgewandelt (HAYDUCK, *A.* 167, 185). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Wenig löslich in Wasser, reichlicher in Alkalien, sehr leicht in heifsem Weingeist.

2. Chinone $C_{15}H_{10}O_2$.

1. **o-Methylanthrachinon** $CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H_4$ ($CO : CH_3 = 1 : 1'$). *Bildung.* Beim

Behandeln von α-Methylanthracen mit CrO_3 und Eisessig (BIRUKOW, *B.* 20, 2070). — Kleine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 166—167°. Aeufserst löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Eisessig.

Methylerythrooxyanthrachinon $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CH_3).OH$ (CH_3 : OH = 1 : 4). *Bildung.* Bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 160° von 5 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 2 Thln. p-Kresol und 15 Thln. Vitriolöl (BIRUKOW, *B.* 20, 2069). Man fällt mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser und kocht ihn dann mit verdünntem Alkali aus. Die alkalische Lösung wird durch HCl gefällt. — Dunkelbraune, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 169—170°. Sublimirt ziemlich leicht. Löslich in Natronlauge mit rother Farbe. Unlöslich in kaltem NH_3 oder Soda. Löslich in Vitriolöl mit orangegelber Farbe. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 120° entsteht Erythrooxyanthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_5$. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht α-Methylanthracen. Das Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl ist fast dasselbe wie jenes des Erythrooxyanthrachinons.

Acetat $C_{17}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_{15}H_9O_2$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 179 bis 180° (BIRUKOW).

Trioxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_5$. a. Methylanthragallol $CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_3$ (CH_3 : OH : OH : OH = 1 : 1'' : 2'' : 3''). *Bildung.* Bei 12—15stündigem Erhitzen, schliefslich bis auf 130—135°, von 3 Thln. o-Toluylsäure mit 2 Thln. Gallussäure (CAHN, *A.* 234, 283) — Goldgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt in orangerothen, langen Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 297—298°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. Unlöslich in Barytwasser. Verhält sich ganz wie Anthragallol; die Lösung in reiner Schwefelsäure ist roth und zeigt fast dasselbe (nur etwas verschobene) Absorptionsspektrum wie Anthragallol. Die Lösung in Vitriolöl, die eine Spur HNO_3 enthält, ist grün. Löst sich in koncentrirter Kalilauge mit grüner, in verdünnter Kalilauge mit violetter und in heifsem NH_3 mit blauer Farbe. Färbt gebeizte Zeuge wie Anthragallol.

Triacetytderivat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$. Schwefelgelbe, mikroskopische Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 208—210° (CAHN). Leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton, heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol.

b. Methylanthragallol $CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_3$ (CH_3 : OH : OH : OH = 2 : 1'' : 2'' : 3'') und **4-Methylanthragallol** (CH_3 : OH : OH : OH = 4 : 1'' : 2'' : 3'') entstehen beim Erhitzen von Gallussäure mit m-Toluylsäure auf 130° (CAHN, *A.* 241, 284). — Das eine Methylanthragallol zeigt schwachen Goldglanz und schmilzt bei 312—313°. Sein **Triacetylderivat** krystallisirt in Nadeln, die bei 188—190° schmelzen. — Das andere Methylanthragallol schmilzt bei 235—240°; sein **Triacetylderivat** bildet kleine Prismen, die bei 217—218° schmelzen. — Beide Methylanthragallole verhalten sich ganz wie das 1-Methylanthragallol.

c. Methyloxyalizarin $(OH)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(CH_3).OH$ (OH : OH — CH_3 : OH = 1 : 2 — 1' : 4' oder — 4' : 1'). *Bildung.* Siehe den Dimethyläther (siehe unten) (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 240, 304). Man erhitzt den Dimethyläther mit einem Gemisch aus 1 Thl. Eisessig und 3 Thln. rauchender HCl 4—5 Stunden lang auf 170—180°. — Braungelbe Flocken. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Alkalien ist rothviolett, jene in Vitriolöl violett. Barytwasser erzeugt einen blauen, Kalkwasser einen rothvioletten Niederschlag. Färbt gebeizte Zeuge alizarinähnlich.

Dimethyläther $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(CH_3).OH$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 115° von 2 Thln. Hemipinsäure mit 1 Thl. p-Kresol und 5 Thln. Vitriolöl (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 240, 303). — Flocken. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

2. **m-Methylanthrachinon** $CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H_4$ (vgl. das Methylanthrachinon S. 252). *Darstellung.* Man erwärmt eine alkoholische Lösung von Methylanthracen $C_{15}H_{12}$ mit roher Salpetersäure, verdampft den meisten Alkohol, fällt dann mit Wasser und reinigt den Niederschlag durch Sublimation (O. FISCHER, *B.* 8, 675). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Ziemlich leicht löslich in Aether, Aceton, $CHCl_3$ und in siedendem Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol.

Dibrommethylanthrachinon $C_{15}H_8Br_2O_2$. *Bildung.* Durch Kochen von Dibrommethylanthracen mit Salpetersäure (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* 11, 1606). — Sehr schwer löslich.

Methylanthrachinondisulfonsäure $C_{15}H_8(HSO_3)_2O_2$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Thl. Methylanthrachinon mit 5—6 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 250—270° (O. FISCHER, *B.* 8, 675). — Das Calcium- und Baryumsalz sind in Wasser löslich. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Methylalizarin.

Oxymethylanthrachinone $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CH_3).OH$. a. o-Verbindung ($CH_3$: OH = 2 : 3). *Bildung.* Bei 2tägigem Erhitzen eines Gemenges von 2 Thln.

o-Kresol, 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 100 Thln. Vitriolöl auf 160° (FRAUDE, *A.* 202, 163). Man giefst das Produkt in Wasser, filtrirt, behandelt Niederschlag und Filtrat mit Aether, vereinigt die ätherischen Auszüge und destillirt den Aether ab. Den Rückstand aus dem Aether löst man in Natronlauge, fällt die Lösung durch HCl und reinigt den Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimiren. — Sublimirt in goldgelben Blättchen. Erweicht bei 182° und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 260—262°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; löst sich in Alkalien und in Kalk- oder Barytwasser mit dunkelrothbrauner Farbe.

Bromoxymethylanthrachinon $C_{15}H_9BrO_3 = C_6H_4(CO)_2.C_6HBr(CH_3).OH$ (CH_3:OH:Br = 2:3:4). *Darstellung.* Durch 5stündiges Erhitzen von 4 Thln. Dibrom-o-Kresolphtaleïn $C_{22}H_{16}Br_2O_4$ mit 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und 200 Thln. Vitriolöl auf 150° (FRAUDE, *A.* 202, 165). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 205°. Geht, beim Schmelzen mit Kali in Methylalizarin über.

b. p-Oxyverbindung (CH_3 : OH = 1 : 4). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Kresolphtaleïn $O\langle{}^{C_6H_3(CH_3)}_{C_6H_3(CH_3)}\rangle C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$ (s. Bd. II, S. 1259) mit viel Vitriolöl auf 200° oder bei 2tägigem Erhitzen eines Gemisches aus 1 Thl. p-Kresol, 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und 20 Thln. Vitriolöl auf 160° und zuletzt auf 200° (DREWSEN, *A.* 212, 345). — Sublimirt in röthlichgelben Nadeln. Unlöslich in kaltem, koncentrirtem Ammoniak, löslich in Natronlauge mit violetter Farbe. Bildet mit Barytwasser einen dunkel-röthlich violetten Lack, der schon durch CO_2 zerlegt wird. Giebt, beim Erhitzen mit Kali, eine violette Schmelze.

Dioxymethylanthrachinone $C_{15}H_{10}O_4$. a. Methylalizarin $C_6H_4(CO)_2.C_6H(CH_3)(OH)_2$ (CH_3 : OH : OH = 2 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Schmelzen von Methylanthrachinondisulfonsäure (O. FISCHER, *B.* 8, 676), Oxymethylanthrachinon oder noch leichter von Bromoxymethylanthrachinon (FRAUDE, *A.* 202, 166) mit Kali. Man reinigt das Produkt durch Sublimiren. — Sublimirt in dunkel orangegelben Nadeln. Schmelzp.: 250—252°. Löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Löslich in Alkalen mit blauvioletter Farbe; bildet mit Kalk und Baryt blaue, unlösliche Salze. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2330. Färbt gebeizte Zeuge wie Alizarin.

b. Methylchinizarin $C_6H_4(CO)_2.C_6H(C_6H_3)(OH)_2$ (CH : CH_3 : OH = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erwärmen eines Gemisches von Hydrotulochinon, Phtalsäureanhydrid und 8—10 Thln. Vitriolöl von 130° bis auf 150° (NIETZKI, *B.* 10, 2012). Man fällt das Produkt mit Wasser, kocht den Niederschlag mit Wasser aus und behandelt ihn dann mit Benzol. — Lange. haarförmig gekrümmte, rothe Nadeln. Schmelzp.: 160°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Die Lösungen fluoresciren stark. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2330. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Methylanthracen.

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 185° (N.).

c. Chrysophansäure $C_{14}H_5(CH_3)(OH)_2O_2$. *Vorkommen.* In Flechten: Parmelia parietana (ROCHLEDER, HELDT, *A.* 48, 12; THOMSON, *A.* 53, 260), Squamaria elegans (THOMSON). In der Wurzel von Rumex obtusifolius (THANN, *A.* 107, 324). In den Sennesblättern (BATKA, *J.* 1864, 555). — *Bildung.* Bei der Oxydation einer kalischen Lösung von Chrysarobin an der Luft (LIEBERMANN, SEIDLER, *A.* 212, 36). — *Darstellung.* Man übergiefst Chrysarobin mit ziemlich verdünnter Kalilauge und leitet Luft ein, bis die Lösung gleichmäfsig roth geworden ist. Dann fällt man mit HCl und zieht den Niederschlag mit Ligroïn aus (LIEBERMANN, SEIDLER). — Darstellung aus Rhabarber: W. DE LA RUE, H. MÜLLER, *J.* 1857, 516; Reinigung des Produktes: ROCHLEDER, *B.* 2, 373. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol) oder sechsseitige Tafeln (monokline Prismen) (aus Benzol). Schmelzp.: 162°. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung in Nadeln. Löslich in 224 Thln. siedenden Alkohols (von 86%), in 1125 Thln. bei 30° (W. DE LA RUE, MÜLLER). Kaum löslich in kaltem Wasser. Löslich in Aether, Benzol und Eisessig. Löst sich in Vitriolöl unzersetzt mit tiefrother Farbe. Absorptionsspektrum der Lösung im Vitriolöl: *B.* 19, 2330. Löst sich sehr leicht in Kalilauge, sehr schwer in NH_3, mit dunkelrother Farbe; fast unlöslich in kalten Alkalicarbonaten. Giebt mit Aetzbaryt einen rothen Niederschlag. Wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, koncentrirte Säure wirkt substituirend, ebenso Brom. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° entsteht Amidochrysophansäure. Wird von Zinn und HCl zu Chrysophanhydranthron $C_{15}H_{12}O_3$ (S. 251) reducirt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Methylanthracen (LIEBERMANN, *A.* 183, 169). — Sehr schwache Säure; das Baryum- und Bleisalz sind unlöslich und werden schon durch CO_2 zerlegt. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$. Schmale, hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 202—204° (LIEBERMANN). Schwer löslich in Aether (PILZ, *J.* 1861, 392), leicht in Eisessig (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* 11, 1607).

Dibenzoat $C_{29}H_{18}O_6 = C_{15}H_8(C_7H_5O)_2O_4$. Lange, unregelmäfsige, sechsseitige Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 200° (W. DE LA RUE, H. MÜLLER, *J.* 1862, 323). Schwer löslich in Benzol.

Tetrabromchrysophansäure $C_{15}H_6Br_4O_4$ (?) (SKRAUP, *J.* 1874, 899).

Tetranitrochrysophansäure $C_{15}H_6N_4O_{12} = C_{15}H_6(NO_2)_4O_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Chrysophansäure mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, GIESEL, *A.* 183, 175). — Gelbe, sehr schmale Blättchen oder Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Essigsäure. Starke Säure; die Salze krystallisiren schlecht und sind in Wasser meist leicht löslich. Wird von NH_3 sofort zersetzt. Durch K_2S entsteht ein blaues, amorphes Reduktionsprodukt. — $K_2.C_{15}H_4N_4O_{12} + xH_2O$. Dünne, rothe Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in K_2CO_3. — $Mg.\bar{A} + xH_2O$. Ziemlich schwer lösliches, rothes Krystallpulver. — $Ca.\bar{A} + xH_2O$. Feine, rothe Nadeln (aus Alkohol).

Amidochrysophansäure $C_{15}H_{11}NO_3 = CH_3.C_{14}H_5(OH)(NH_2)O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chrysophansäure mit starkem Ammoniak auf 200° (LIEBERMANN, *A.* 183, 218). Die erhaltene Lösung wird mit HCl gefällt, der Niederschlag mit wenig salzsäurehaltigem Alkohol auf 50° erwärmt, dann in Barytwasser gelöst und die Lösung mit HCl gefällt. — Kleine, braune Blättchen (aus Alkohol). Zerfällt, beim Behandeln mit HCl, allmählich in NH_3 und Chrysophansäure.

Diamidochrysophansäure (Chrysophanimidammoniak) $C_{15}H_{12}N_2O_2$. *Bildung.* Scheidet sich in Krystallen ab beim Erhitzen von Chrysophansäure mit nicht zu viel NH_3 auf 150° (LIEBERMANN). $C_{15}H_{10}O_4 + 2NH_3 = C_{15}H_{12}N_2O_2 + 2H_2O$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit HCl behandelt, dann in kaltem Barytwasser gelöst und aus der Lösung durch HCl gefällt. — Löslich in kaustischen Alkalien und in Barytwasser. Wird, beim Kochen mit Alkalien und Säuren, in NH_3 und Amidochrysophansäure gespalten.

Acetylchrysophansäureimid $C_{17}H_{11}NO_3 = C_{15}H_8(C_2H_3O)NO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diamidochrysophansäure mit Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN). $C_{15}H_{12}N_2O_2 + (C_2H_3O)_2O = C_{17}H_{11}NO_3 + NH_4.C_2H_3O_2$. Das Produkt wird mit $CHCl_3$ gewaschen. — Violette, metallglänzende Nadeln (aus $CHCl_3$). Unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, Eisessig; wenig löslich in $CHCl_3$ mit grüner Farbe. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe.

Reduktionsprodukte der Chrysophansäure. a. **Chrysophanhydranthron** $C_{15}H_{12}O_3 = OH.C_6H_2(CH_3)\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle C_6H_3.OH$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von rauchender HCl in ein kochendes Gemisch aus 1 Thl. Chrysophansäure, 3 Thln. Zinn und 15 Thln. Eisessig (LIEBERMANN, *B.* 21, 436). Die schwach hellgelb gewordene Lösung wird kochend filtrirt und mit dem fünffachen Volumen Wasser gefällt. Der gewaschene und abgepresste Niederschlag wird zweimal aus Benzol umkrystallisirt. Entsteht auch bei $1^1/_2$stündigem Kochen von Chrysophansäure mit Zinkstaub (L.). — Hellgelbe, mikroskopische Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 200—206°. Verhält sich gegen Alkalien wie Chrysarobin.

Acetylderivat $C_{42}H_{38}O_{13} = C_{30}H_{20}O_7(C_2H_3O)_6$. *Bildung.* Aus Chrysophanhydranthron mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, *B.* 21, 437). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 230—231°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol. Vitriolöl bewirkt Spaltung in Essigsäure und Chrysophanhydranthron.

b. **Chrysarobin** $C_{30}H_{26}O_7 = O\left[CH\langle{}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_2(CH_3,OH)}\rangle CH.OH\right]_2$. *Vorkommen.* Im Goa- oder Arrarobapulver (pulverige Ausscheidung in den Markhöhlungen einiger Bäume [Arraroba, Angelim amargosa]: Indien, Brasilien) (LIEBERMANN, SEIDLER, *A.* 212, 29). — *Darstellung.* Man kocht Goapulver mit Benzol aus, verdunstet die Benzollösung und krystallisirt das Ausgeschiedene wiederholt aus Eisessig um. — Kleine, gelbe Blättchen und Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 170—178°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser und NH_3, löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Unlöslich in sehr verdünnter Kalilauge; löst sich in stärkerer mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz; Luft in die kalische Lösung geleitet, erzeugt Chrysophansäure. $C_{30}H_{26}O_7 + 4O = 2C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O$. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, eine braune Masse (Chrysophansäure liefert hierbei eine braune Masse). Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben Blättchen. Hierbei wird zugleich wenig eines in gelben Blättchen krystallisirenden Körpers $C_{15}H_{12}$ erhalten. Geht, beim Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), in Tetranitrochrysophansäure übert. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Methylanthracen. Färbt nicht gebeizte Zeuge. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2331.

Tetraacetat $C_{38}H_{34}O_{11} = C_{30}H_{22}(C_2H_3O)_4O_7$ oder $C_{30}H_{20}O_7(C_2H_3O)_6$ (?). *Darstellung.* Durch Kochen von Chrysarobin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, SEIDLER; LIEBERMANN, *B.* 21, 438). — Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 228—230°. Schwer löslich in Alkohol (mit blauer Fluorescenz), leichter in Eisessig. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Chrysophansäurediacetat oxydirt.

Trioxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_5 = C_{14}H_4(CH_3)(OH)_3O_2$. a. Emodin. *Vorkommen.* In der Rhabarberwurzel (W. DE LA RUE, MÜLLER, *J.* 1857, 517). In der Faulbaumrinde (Rhamnus frangula) (LIEBERMANN, WALDSTEIN, *B.* 9, 1775). — *Darstellung.* Man erschöpft Faulbaumrinde mit verdünnter Natronlauge, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus absolutem Alkohol um. — Bei der Darstellung aus Rhabarber wird das Emodin, gemengt mit Chrysophansäure, erhalten. Um es von dieser zu befreien, kocht man es mit Soda und lässt erkalten. Die Chrysophansäure scheidet sich dann aus, während das Emodin gelöst bleibt und aus der Lösung durch Säuren gefällt wird (ROCHLEDER, *B.* 2, 373). — Orangerothe, seideglänzende Nadeln; monokline Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 245—250° (LIEBERMANN, *A.* 183, 161). Mäfsig löslich in Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig; löslich in verdünntem Ammoniak mit kirschrother Farbe. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Methylanthracen. Färbt nicht gebeizte Zeuge. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2331.

Acetat $C_{17}H_{12}O_6 = C_{15}H_9(C_2H_3O)O_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Emodin mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° (LIEBERMANN). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 179—180°.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Emodin mit Essigsäureanhydrid auf 175° (LIEBERMANN). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 190°. Wird von Kalilauge leicht verseift.

b. 3-Methylanthragallol $CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_3$ ($CH_3 : OH : OH : OH = 3 : 1'' : 2'' : 3''$). *Bildung.* Beim Erhitzen von Gallussäure mit p-Toluylsäure auf 130° (CAHN, *A.* 240, 284). — Sublimirt in orangerothen Nädelchen. Schmelzp.: 275°. Verhält sich ganz wie a-Methylanthragallol.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$. Kleine, goldglänzende Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 204° (CAHN).

3. **m-Methylanthrachinon.** Wird als Nebenprodukt, bei der Darstellung von Anthrachinon im Grofsen, gewonnen (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1485; BÖRNSTEIN, *B.* 15, 1820). Bei 10 Minuten langem Erwärmen von p-Toluolphtalylsäure $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Vitriolöl auf 160—180° (GRESLY, *A.* 234, 239). — *Darstellung.* Das Rohprodukt wird mit wenig kaltem Benzol und dann mit heifsem Benzol extrahirt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt (RÖMER, LINCK, *B.* 16, 695). — Hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 177°. Sublimirt in fast weifsen Nadeln. Sehr leicht löslich in Eisessig und Benzol, weniger leicht in Aether, sehr schwer in Alkohol. Aeufserst leicht löslich in Benzol und Eisessig (RÖMER, *B.* 16, 1632). Löst sich in Vitriolöl mit blutrother Farbe, die beim Erhitzen violett wird. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, β-Methylanthracen (Schmelzp.: 203°). Wird beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak offenbar in Methylhydroanthranol $C_{15}H_{13}(OH)$ übergeführt, das aber sehr unbeständig ist und beim Kochen mit Xylol zerfällt in Wasser, Isomethylanthracen (Schmelzp.: 203°) und einen in Nadeln krystallisirenden Körper $C_{30}H_{22}O_2$ (?), der bei 217—218° schmilzt. Beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Oxanthranolderivat $CH_3.C_{14}H_7(OC_2H_3O)_2$.

Identisch mit dem Methylanthrachinon (S. 249).

Nitromethylanthrachinon $C_{15}H_9NO_4 = CH_3.C_{14}H_6(NO_2)O_2$. *Darstellung.* Zu der Lösung von 2 Thln. Methylanthrachinon in 12—14 Thln. H_2SO_4 fügt man allmählich, und unter Abkühlen, 1 Thl. KNO_3 hinzu. Nach 24 Stunden verdünnt man vorsichtig mit Wasser, kocht den erhaltenen Niederschlag so oft mit Alkohol aus, bis dieser sich nur hellgelb färbt, und krystallisirt das Ungelöste aus Eisessig um (RÖMER, LINK). — Hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 269—270°. Sublimirt in kleinen, fast weifsen Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol, $CHCl_3$, Eisessig und Essigäther, leicht in Nitrobenzol. Löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen braun und scheidet dann, auf Zusatz von Wasser, einen purpurfarbenen Niederschlag ab, der sich in Alkali mit violettblauer Farbe löst. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert.

Amidomethylanthrachinon $C_{15}H_{11}NO_2 = CH_3.C_{14}H_6(NH_2)O_2$. *Darstellung.* Man übergiefst frisch gefälltes Nitromethylanthrachinon nach und nach mit einer verdünnten Lösung von $SnCl_2$ in KHO und erwärmt schliefslich bis nahe zum Kochen. Der erhaltene Niederschlag muss sich völlig in überschüssiger, kalter Salzsäure lösen

(Römer, Link). — Lange, glänzende, rothe Nadeln (aus verdünnter HCl). Schmelzp.: 202°. Sublimirt in langen, dunkelrothen Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe. Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Amidomethylanthranol $C_{15}H_{13}NO$ und beim Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 150° Amidomethylanthracenhydrür $CH_3.C_{14}H_{10}.NH_2$. — Das salzsaure Salz krystallisirt in fast weifsen Blättchen, welche durch Wasser zerlegt werden.

Acetylderivat $C_{17}H_{13}NO_3 = CH_3.C_{14}H_6O_2.NH(C_2H_3O)$. Hellrothe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 176—177° (R., L.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig. Unlöslich in kalter Salzsäure; wird durch Kochen mit HCl verseift.

Oxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_3 = CH_3.C_{14}H_6O_2.OH$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von Amidomethylanthrachinon in Vitriolöl mit Wasser, bis die entstandene Fällung anfängt, roth zu werden, und giebt, nach dem Erkalten, eine Lösung von KNO_2 hinzu. Sowie hierbei die abgeschiedenen Flocken hellgelb geworden sind, und freie salpetrige Säure zu bemerken ist, giebt man das gleiche Volumen Wasser hinzu und kocht längere Zeit. Der erhaltene Niederschlag wird in verdünnter, kochender Kalilauge gelöst, die Lösung mit HCl heifs gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (Römer, Link, *B.* 16, 700). — Orangegelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177—178°. Sublimirt in lang gestreckten, gelben Blättchen, die bei 180° schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. Wenig löslich in kalter Kalilauge. Liefert, beim Schmelzen mit KOH, wenig eines Farbstoffes, der sich in Alkalien mit einer dem Alizarin ähnlichen Farbe löst. Löst sich, frisch gefällt, erst beim Kochen in Kalk- oder Barytwasser. Unlöslich in NH_3, Soda und Alaun. Wird durch alkoholische Bleizuckerlösung nicht gefällt.

Acetat $C_{17}H_{12}O_4 = CH_3.C_{14}H_6O_2.C_2H_3O_2$. Orangegelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (Römer, Link).

4. **Methanthrachinon.** *Bildung.* Beim Behandeln von Methanthren $C_{15}H_{12}$ mit CrO_3 und Essigsäure (Oudemans, *J. pr.* [2] 9, 420). — Orangerothes Krystallpulver (aus Alkohol von 70%). Schmelzp.: 187°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol. Wird von SO_2 in ein weifses Reduktionsprodukt verwandelt.

3. Dimethylanthrachinone $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_6(CH_3)_2O_2$.

1. 2,3-**Dimethylanthrachinon** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.C:CH.C.CH_3\\CO.C:CH.C.CH_3\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Xyloyl-o-Benzoësäure $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ (CO : CH_3 : CH_3 = 1 : 3 : 4) mit Vitriolöl (Elbs, Eurich, *B.* 20, 1361). — Schmelzp.: 183°. Wird durch Zinkstaub und NH_3 leicht zu Dimethylanthracen reducirt. Geht durch Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) auf 210° glatt in Anthrachinondicarbonsäure über.

2. **Dimethylanthrachinon.** Entsteht, neben Methylanthrachinoncarbonsäure und Methylanthrachinondicarbonsäure, beim Kochen von Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ (aus Theerölxylol) mit CrO_3 und Eisessig (Wachendorff, Zincke, *B.* 10, 1482). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 155°. Sublimirt in fast farblosen, platten Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und in heifsem Ligroïn.

3. α-**Dimethylanthrachinon.** Aus Dimethylanthracen (aus Toluol). — Schmelzp.: 162° (Elbs, Wittich, *B.* 18, 348).

4. **Dimethylanthrachinon.** Aus α-Dimethylanthracen (aus Benzylmesitylen). — Hellgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 170° (Louise, *A. ch.* [6] 6, 190).

5. β-**Dimethylanthrachinon** $(CH_3)_2.C_6H_2.C_2O_2.C_6H_4$ (CO : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Benzoylmesitylensäure mit P_2O_5 (Louise, *A. ch.* [6] 6, 232). $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H = C_{16}H_{12}O_2 + H_2O$. Bei der Oxydation von Dimethylenanthracen (aus Benzylmesitylen) (Louise, *A. ch.* [6] 6, 193). — Hellgelbe, glänzende Prismen. Schmelzp.: 157—158°.

Offenbar dasselbe Dimethylanthrachinon entsteht beim Erwärmen von m-Xylolphtaloylsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Vitriolöl auf 130—140° (Gresly, *A.* 234, 240). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Wird von Zinkstaub und NH_3 in einen bei 85° schmelzenden Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ (?) umgewandelt (Elbs, Günther, *B.* 20, 1365).

6. p-**Dimethylanthrachinon** (CO : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Xylolphtaloylsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Vitriolöl auf 130° (Gresly, *A.* 234, 238). — Schmelzp.: 118°.

Dimethylanthragallol $C_{16}H_{12}O_5 = (CH_3)_2.C_6H_2.(CO)_2.C_6H(OH)_3(CH_3 : CH_3 - OH : OH : OH = 1 : 3 - 1' : 2' : 3')$. *Bildung.* Bei 20stündigem Erhitzen auf 70—120° eines Gemisches aus 5 Thln. Xylylsäure ($CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$) mit 3 Thln. Gallussäure und 40 Thln. Vitriolöl (BIRUKOW, *A.* 240, 287). Man fällt mit Wasser, löst den gewaschenen Niederschlag in absolutem Alkohol (wobei Rufigallussäure ungelöst bleibt), verdunstet die alkoholische Lösung und behandelt den Rückstand mit Benzol. Die Benzollösung wird verdunstet und der Rückstand aus Aceton umkrystallisirt. — Glänzende, gelbrothe Nädelchen. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe; die Lösung hat ein ähnliches Absorptionsspektrum wie Anthragallol. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Dimethylanthracen (Schmelzp.: 224°).

7. **Dimethylanthrachinon** $CH_3.C_6H_3{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dimethylanthracen (Schmelzp.: 243°) oder von Tetramethylanthracenhydrür $C_{18}H_{20}$ mit CrO_3 und Eisessig (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 319). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 236°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Dioxydimethylanthrachinone $C_{16}H_{12}O_4$. a. Dimethylanthrarufin $OH.C_6H_2(CH_3)(CO)_2C_6H_2(CH_3).OH$ ($CH_3 : OH - CH_3 : OH = 2 : 4 - 1' : 3'$) (?). *Bildung.* Entsteht, neben kleinen Mengen von zwei Isomeren, beim Erhitzen von s-m-Oxytoluylsäure mit Vitriolöl (KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *A.* 241, 276). Man behandelt das Produkt mit Barytwasser, wobei Dimethylanthrarufin allein ungelöst bleibt. Die Barytlösung fällt man mit HCl und behandelt den Niederschlag mit siedendem Alkohol, der Dimethylanthraflavinsäure ungelöst lässt und Dimethylbenzdioxyanthrachinon löst. — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 300°. Sublimirt in orangerothen Nädelchen. Färbt nicht Beizen. Die Lösung in Vitriolöl ist kirschroth, ganz wie jene des Anthrarufins in Vitriolöl.

Diacetat $C_{20}H_{16}O_6 = C_{16}H_{22}O_2(C_2H_3O_2)_2$. Gelbe Täfelchen. Schmelzp.: 236—237° (K., N., *A.* 241, 277).

b. Dimethylanthraflavinsäure. *Bildung* und *Darstellung* siehe Dimethylanthrarufin (KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *A.* 241, 277. — Sublimirt in gelben Blättchen. Schmilzt nicht bei 360°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in Alkalien und Vitriolöl mit gelber Farbe. Verhält sich ganz wie Anthraflavinsäure. Färbt nicht Beizen.

Das **Acetylderivat** bildet Nadeln, die bei 223° schmelzen.

c. Dimethylbenzdioxyanthrachinon. *Bildung* und *Darstellung* s. Dimethylanthrarufin (KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *A.* 241, 278). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Benzol. Färbt nicht Beizen.

Das **Acetylderivat** bildet Nadeln, die bei 188° schmelzen.

Dimethylanthrachryson $C_{16}H_{12}O_6 = (OH)_2.C_6H(CH_3).(CO)_2.C_6H(CH_3)(OH)_2$ ($CH_3 : OH : OH - CH_3 : OH : OH = 1 : 2 : 4 - 4' : 3' : 1'$). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Kresorsellinsäure ($CO_2H : CH_3 : OH : OH = 1 : 2 : 3 : 5$) mit 10 Thln. Vitriolöl auf 100° (CAHN, *A.* 240, 280). — Bronzeglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°. Sublimirt schwer und unter Verkohlung in rothgelben Blättchen. Unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroïn, schwer löslich in CS_2 und Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Aceton und Eisessig. Löst sich in Alkalien und Erden mit gelbrother Farbe. Die Lösung in Vitriolöl ist fuchsinroth und zeigt, bei genügender Verdünnung, zwei Absorptionsstreifen im Grün. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Tetracetylderivat $C_{24}H_{20}O_{10} = C_{16}H_8O_2(C_2H_3O_2)_4$. Gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 234° (CAHN, *A.* 240, 281). Löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol.

4. **Trimethylanthrachinon** $C_{17}H_{14}O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2.C_2O_2.C_6H_3(CH_3)$.

1. **Verbindung** ($CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 4 - 3'$). *Bildung.* Beim Behandeln von Trimethylanthracen mit CrO_3 und Eisessig (ELBS, OLBERG, *B.* 19, 409). — Schmelzp.: 184°. Gleicht dem Anthrachinon.

2. **Verbindung** ($CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Erwärmen von Pseudocumolphtaloylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Vitriolöl auf 130° (GRESLY, *A.* 234, 241). — Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 161°.

Trimethylanthragallol $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3)_3.C_6H(CO)_2.C_6H.(OH)_3(CH_3 : CH_3 : CH_3 - OH : OH : OH = 1 : 2 : 4 - 2' : 3' : 4')$. *Bildung.* Bei 8stündigem, allmählichem Erhitzen von 70° auf 115° eines Gemisches von 3 Thln. Durylsäure, 2 Thln. Gallussäure und 30 Thln. Vitriolöl (WENDE, *A.* 240, 290). Man erhitzt dann noch auf 120°, bis eine Probe der Lösung, mit Wasser versetzt, reichlich dunkelbraune Flocken absetzt, aber, nach einigem Stehen, keine Durylsäure mehr. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den

Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Braune, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 244°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit violettrother Farbe; die Lösung zeigt ein ähnliches Absorptionsspektrum wie Anthragallol: färbt auch gebeizte Zeuge ähnlich wie Anthragallol. Die Lösung in Kali ist grün, jene in verdünntem Ammoniak violett. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Trimethylanthracen (Schmelzp.: 243°) und flüssiges Trimethylanthracenhydrür.

Triacetylderivat $C_{23}H_{20}O_8 = (CH_3)_3.C_6H(CO)_2.C_6H(O.C_2H_3O)_3$. Hellgelbe, rhombische Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 174° (WENDE, *A.* 240, 291).

5. Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2$.

Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2 = \begin{matrix} CH_3.C_6H_4.CO \\ (CH_3)_2.CH.C_6H_2.CO \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von 1 Thl. Reten $C_{18}H_{18}$ mit Chromsäuregemisch (WAHLFORSS, *Z.* 1869, 73). — *Darstellung.* In eine lauwarme Lösung von 10 g Reten in 35 ccm Eisessig gieſst man langsam eine kalte Lösung von 19 g CrO_3 in 100 ccm Eisessig. Zuletzt kocht man 1—2 Stunden lang, lässt erkalten und wäscht das ausgeschiedene Retenchinon mit Alkohol (von 80%), bis dieser rein orangegelb abflieſst (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 117). — Lange, flache, orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 197—197,5° (B., H.). Sublimirt zum Theil unzersetzt. 10000 Thle. Alkohol (von 83%) lösen 1—2 Thle; 1000 Thle. Alkohol (von 95%) lösen bei Siedehitze 22—23 Thle., bei 0,5° aber nur 1,5 Thle. (EKSTRAND, *A.* 188, 75). Wenig löslich in heiſsem Aether und Ligroïn, leichter in heiſsem Benzol oder Eisessig, sehr leicht in kochendem Schwefelkohlenstoff. Löst sich nicht in kalter Natronlauge; löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Wandelt sich beim Kochen mit starker Natronlauge in Retenglykolsäure $C_{16}H_{14}O_3$ um. Eine alkoholische Lösung von Retenchinon wird durch einen Tropfen alkoholischen Kalis dunkel bordeauxroth gefärbt. Die Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft, kann aber durch Erwärmen bei Luftabschluss wieder hervorgerufen werden u. s. w. (empfindliche Reaktion) (B., H., *A.* 229, 119, 128). Wird von Chromsäure wenig angegriffen. Chlor ist, in der Kälte, ohne Einwirkung, aber mit Brom wird heftig HBr entwickelt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, bei 94°, schmelzendes Reten und andere Kohlenwasserstoffe (EKSTRAND). Auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130° wird Reten gebildet (BAMBERGER, HOOKER). Beim Glühen mit $Ba(OH)_2$ werden Retenketon $C_{17}H_{16}O$ und ein Oel $C_{21}H_{24}$ (EKSTRAND) erhalten. Retenketon entsteht auch beim Glühen von Retenchinon mit Bleioxyd. Verhalten von Retenchinon gegen Essigsäureanhydrid: EKSTRAND, *B.* 17, 695. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Retenchinoxim $C_{18}H_{17}NO_3$ und mit o-Phenylendiamin zu der Verbindung $C_6H_4.N_2.C_2.C_{16}H_{16}$. Wird von SO_2 zu Retenhydrochinon reducirt. Mit Alkohol und Natriumamalgam entsteht Retendiphensäure $C_{18}H_{16}O_4$. Bei der Einwirkung von Chamäleonlösung entstehen Oxyisopropyl-Diphenylenketoncarbonsäure $CO.C_{12}H_6(C_3H_7O).CO_2H$, Diphenylenketondicarbonsäure $C_{18}H_8O_5$, Retenketon $C_{17}H_{16}O$, Oxalsäure und andere Körper (B., H., *A.* 229, 149). Die Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure wird von Chromsäuregemisch in Diphenylenketondicarbonsäure $CO.C_{12}H_6(CO_2H)_2$ übergeführt. Diese wird durch schmelzendes Kali in Diphenylcarbonsäure $C_{12}H_7(CO_2H)_3$ und durch Natriumamalgam in Fluorendicarbonsäure $C_{12}H_5(CO_2H)_2$ umgewandelt.

Bromretenchinon $C_{18}H_{15}BrO_2$ (?). *Darstellung.* Durch Behandeln von Retenchinon mit Brom (WAHLFORSS). — Aehnelt dem Reten. Schmelzp.: 210—212°.

Dibromretenchinon $C_{18}H_{14}Br_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Retenchinon mit etwas überschüssigem Brom (BAMBERGER, HOOKER, *B.* 229, 120). Man krystallisirt das Produkt aus Eisessig um und reinigt es dann durch wiederholtes Lösen in $CHCl_3$ und Fällen mit Alkohol. — Hellorangerothe Prismen. Schmelzp.: 250—252°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, leicht in $CHCl_3$. Verhält sich gegen alkoholisches Kali wie Retenchinon.

Retenchinonimid $C_{18}H_{17}NO = C_{16}H_{16}\langle\begin{matrix} C:NH \\ CO \end{matrix}$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Retenchinon in $CHCl_3$ mit alkoholischem Ammoniak an der Luft (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 121). Man lässt die Lösung an der Luft verdunsten und krystallisirt den Rückstand aus ammoniakhaltigem Alkohol um. — Goldgelbe, feine Prismen. Schmelzp.: 109—111°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren, auch bei längerem Liegen an feuchter Luft, in NH_3 und Retenchinon. Die Lösung in starken Säuren ist dunkelviolett.

Retenchinonoxim $C_{18}H_{17}N_3O_2 = C_{16}H_{16}\langle\begin{matrix} C:N.OH \\ CO \end{matrix}$. *Bildung.* Bei 1—2tägigem Digeriren bei 30—40° einer alkoholischen Lösung von Retenchinon mit der wässerigen Lösung von (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) Soda bei 30—40°

(BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 122). — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128,5°. Wird durch alkoholische Salzsäure leicht in Retenchinon und NH_3O gespalten.

F. Chinone $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. **Fluoranthenchinon** $C_{15}H_8O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Fluoranthen $C_{15}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (GOLDSCHMIEDT, *B.* 10, 2029). — *Darstellung.* Man erwärmt einige Stunden lang ein Gemisch von 2 Thln. Fluoranthen, 10 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 15 Thln. Vitriolöl und dem dreifachen Volumen Wasser, filtrirt den gebildeten Niederchlag ab und behandelt ihn mit Soda. Das Ungelöste besteht aus einer Verbindung von Fluoren und Fluoranthen, die man durch $NaHSO_3$ zerlegt. Das Chinon geht dabei in Lösung und wird durch HCl ausgefällt; man krystallisirt es aus Alkohol um (FITTIG, GEBHARD, *A.* 193, 149; FITTIG, LIEPMANN, *A.* 200, 3). — Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 188°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von Chromsäuregemisch rasch zu CO_2 verbrannt. Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Diphenyl. Löst sich ziemlich leicht in $NaHSO_3$; HCl fällt aus dieser Lösung eine farblose Hydroverbindung, die schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol, rasch beim Uebergiefsen mit Eisenchlorid, in Fluoranthenchinon übergeht.

Verbindung mit Fluoranthen $C_{15}H_8O_2 + 2C_{15}H_{10}$. Lange, flache, rubinrothe Nadeln. Schmelzp.: 102° (FITTIG, LIEPMANN). Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, theilweise in seine Bestandtheile; diese Zerlegung erfolgt sofort durch $NaHSO_3$.

2. **Chinone** $C_{16}H_{10}O_2$.

1. **Chinon aus Diphenylbutin.** *Bildung.* Beim Behandeln von Diphenylbutin $C_{16}H_{12}$ mit CrO_3 und Essigsäure (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 28). — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von Diphenylbutin in 20 Thln. warmem Eisessig mit der Lösung von 3 Thln. CrO_3 in 10 Thln. Eisessig, kocht schliefslich etwas und giefst in Wasser. Der gebildete Niederschlag wird wiederholt im Dunkeln aus Alkohol umkrystallisirt. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. Unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in Ligroïn, ziemlich leicht in Benzol, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Wandelt sich, im gelösten Zustande, am Licht rasch in polymere Modifikationen um; das krystallisirte Chinon ist lichtbeständig. Wird von SO_2 in ein Chinhydron übergeführt und von $SnCl_2$ oder HJ in ein Hydrochinon $C_{16}H_{12}O_2$. Oxydirt sich, in kalischer Lösung, sofort zu Oxychinon $C_{16}H_{10}O_3$. Liefert mit Chromsäuregemisch Benzoësäure und mit $KMnO_4$ Benzoësäure und etwas Phtalsäure. Verbindet sich mit NH_3 und primären Basen zu Oxychinonimiden, welche von schwefliger Säure bei höherer Temperatur in NH_3 (resp. Basen) und den Körper $C_{32}H_{22}O_5$ (s. S. 257) zerlegt werden. Von anderen Reduktionsmitteln [Zn und HCl, $(NH_4)_2S$] werden die Oxychinonimide in farblose Körper umgewandelt, die sich aber sehr leicht wieder zu den ursprünglichen Oxychinonimiden oxydiren. Das Chinon verbindet sich nicht mit sekundären und tertiären Amiden, auch nicht mit Säureamiden. Verbindet sich mit neutralen und sauren Alkalisufiten.

$C_{16}H_{10}O_2.NaHSO_3$ (?). *Darstellung.* Durch Erwärmen des Chinons mit $NaHSO_3$. — Feine, farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von verdünnten Säuren nur langsam zersetzt.

Polymere Modifikationen $(C_{16}H_{10}O_2)_x$. Die Lösungen des Chinons in Alkohol, Aether u. s. w. trüben sich im direkten Sonnenlichte rasch und scheiden zwei polymere Modifikationen ab, die sich durch $CHCl_3$ trennen lassen; die α-Modifikation löst sich allein auf (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 43).

α-(Gelbe) Modifikation. Gelbe, rhombische Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 225—229°. Wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln, am leichtesten in $CHCl_3$ und in siedendem Eisessig. Wird von (CrO_3 und Essigsäure) wenig angegriffen, unter Bildung von Benzoësäure; mit $KMnO_4$ entstehen Benzoësäure und Phtalsäure. Wandelt sich, mit alkoholischem Kali in Berührung, langsam in einen fast schwarzen Körper um, der beim Uebergiefsen mit Wasser oder beim Erwärmen mit Alkohol gelb wird und dann der Formel $C_{32}H_{22}O_5$ (s. S. 258) entspricht.

β-(Weifse Modifikation. Fast farblose Blättchen. Schmelzp.: 207—207,5°. Unlöslich in Lösungsmitteln. Wandelt sich beim Sublimiren leicht in das gewöhnliche Chinon (Schmelzp.: 110°) um. Wird von $KMnO_4$ nicht angegriffen; von CrO_3 und Essigsäure wird es langsam zu Benzoësäure oxydirt. Giebt mit alkoholischem Kali eine grüne Lösung, die ein Oxychinon (?) enthält.

Hydrochinon $C_{16}H_{12}O_2 = C_{16}H_{10}(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Chinons $C_{16}H_{10}O_2$ mit einer mäfsig koncentrirten Lösung von $SnCl_2$ oder mit Jodwasserstoffsäure

(spec. Gew. = 1,7) (ZINCKE, BREUER, *A.* 226, 31). — Nadeln oder Blätter, die sich, in feuchtem Zustande, rasch an der Luft oxydiren. Schmelzp.: 92—93°.

Diacetat $C_{20}H_{16}O_4 = C_{16}H_{10}(O.C_2H_3O)_2$. Feine, gelbliche, warzenförmig vereinigte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151,5—152,5° (ZINCKE, BREUER, *A.* 226, 31).

Chinhydron $C_{32}H_{22}O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen des Chinons $C_{16}H_{10}O_2$ mit wässeriger, schwefliger Säure auf 120—130° (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 31). — Stahlblaue, dicke Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 132—133°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Benzol, weniger in Ligroïn. Oxydirt sich, in alkoholischer Lösung, sofort zum Chinon $C_{16}H_{10}O_2$.

Ammoniakderivate des Chinons. **Oxychinonimid** $C_{16}H_{11}NO_2 = C_{16}H_9(OH)\langle^{O}_{NH}$. *Bildung.* Durch Stehenlassen einer, mit NH_3 versetzten, alkoholischen Lösung des Chinons (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 38). $C_{16}H_{10}O_2 + NH_3 + O = C_{16}H_{11}NO_2 + H_2O$. — Rothe, glänzende, breite Blätter. Schmelzp.: 173,5—174°. Sublimirt unzersetzt in rothen Blättchen. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Wird beim Kochen mit Natronlauge allmählich in NH_3 und Oxychinon zerlegt. Löst sich unzersetzt in kochender Salzsäure; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° tritt aber glatte Spaltung in NH_3 und Oxychinon ein. (Das Oxychinonimid entsteht nicht beim Erhitzen von Oxychinon mit Ammoniak auf 150°.)

Diacetat $C_{20}H_{15}NO_4 = C_{16}H_9(C_2H_3O)_2NO_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Oxychinonimid mit Essigsäureanhydrid auf 160° (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 39). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—201°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig und Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Oxychinonmethylimid $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{16}H_9(OH)O.N(CH_3)$. *Bildung.* Durch Vermischen des Chinons mit Methylaminlösung und etwas Natron. Man reinigt durch Lösen in konc. HCl, Fällen mit H_2O und Umkrystallisiren aus Alkohol (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 39). — Tiefrothe Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl und in koncentrirter Salzsäure mit rother Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Oxychinon und Methylamin.

Oxychinonäthylimid $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{16}H_9(OH)O.N(C_2H_5)$. Dunkelbraune Nadeln. Schmelzp.: 129—130° (B., Z., *A.* 226, 40).

Oxychinonphenylimid $C_{22}H_{15}NO_2 = C_{16}H_9(OH)O.N(C_6H_5)$. Dunkelrothe Blättchen. Schmelzp.: 158—158,5° (B., Z., *A.* 226, 40). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol.

Oxychinon-o-Toluid $C_{23}H_{17}NO_2 = C_{16}H_9(OH)O.N(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Aus dem Chinon und o-Toluidin (B., Z., *A.* 226, 41). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 107—108°.

Oxychinon-p-Toluid $C_{23}H_{17}NO_2$. Braunviolette Nadeln. Schmelzp.: 154—155° (B., Z., *A.* 226, 41).

α-Oxychinonnaphtalid $C_{26}H_{17}NO_2 = C_{16}H_9(OH)O.N(C_{10}H_7)$. Rothbraune Krystalle. Schmelzp.: 148° (B., Z., *A.* 226, 41).

Oxychinon $C_{16}H_{10}O_3 = C_{16}H_9(OH)O_2$. *Darstellung.* Man erwärmt das Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ mit verdünnter Natronlauge bis zu völliger Lösung, fällt mit HCl und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 32). — Goldglänzende Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143,5—144,5°. Sublimirt schwer und nur unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol, weniger in Ligroïn und Essigsäure. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Wird von $KMnO_4$ und von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und Phtalsäure oxydirt. Wendet man eine alkalische Chamäleonlösung an, so entsteht keine Phtalsäure, sondern Benzoësäure und eine Säure $C_9H_6O_5$. Durch Erhitzen mit wässeriger, schwefliger Säure wird das Oxychinon in ein Oxychinhydron umgewandelt, das aus Benzol in dicken, stahlblauen Nadeln oder Blättern krystallisirt, bei 154—155° schmilzt und, in alkoholischer Lösung, sich wieder zu Oxychinon oxydirt. Von Zinnchlorür und noch leichter von HJ wird das Oxychinon zu **Oxyhydrochinon** oxydirt. Dieses bildet feine, lange Nadeln, die bei 72—73° schmelzen und bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol rasch wieder in Oxychinon übergehen. — Das Oxychinon verbindet sich mit Basen. Die Alkalisalze sind tiefroth, in Wasser und Alkohol leicht, aber nicht in koncentrirter Alkalilauge löslich. Das Ca- und Ba-Salz krystallisiren, lösen sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und werden durch CO_2 nicht zersetzt. Die Salze der schweren Metalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

$Ca(C_{16}H_9O_3)_2$. Gleicht dem Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2$. Wird durch Lösen des Oxychinons in Barytwasser und Sättigen der Lösung mit CO_2 bereitet. Kleine, braune Nadeln oder dicke, fast schwarze Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Braunrother Niederschlag.

Acetat $C_{18}H_{12}O_4 = C_{16}H_9(C_2H_3O_2)O_2$. Kleine, gelbe, sechsseitige Täfelchen. Schmelzp.: 110—111° (B., Z., *A.* 226, 34). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoat $C_{23}H_{14}O_4 = C_{16}H_9(C_7H_5O_2)O_2$. Gelbe, monokline Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ (B., Z., *A.* 226, 34).

Verbindung $C_{32}H_{22}O_5 = [C_{16}H_9(OH)_2]_2O$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxychinonimid und besonders von Oxychinonmethylimid mit wässeriger, schwefliger Säure auf 130—140° (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 42). $2C_{16}H_{11}NO_2 + H_2O + 4H = C_{32}H_{22}O_5 + 2NH_3$. — Dunkle, stahlblaue Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 186—187°. Löslich in Alkohol; liefert, bei längerem Kochen mit Alkohol, das Oxychinon $C_{16}H_{10}O_3$ (?).

Isomere Verbindung $C_{32}H_{22}O_5$. *Bildung.* Bei längerem Stehen des polymeren α-Chinons $C_{16}H_{10}O_2$ mit alkoholischem Kali (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 45). — Feine, gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Wenig löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$. Unlöslich in wässeriger Kalilauge, löslich in alkoholischer Kalilauge. Liefert mit Acetylchlorid ein krystallisirtes, goldgelbes Acetylderivat.

G. Chinon $C_nH_{2n-24}O_2$.

Pyrenchinon $C_{16}H_8O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Pyren durch CrO_3 (GRAEBE, *A.* 158, 295). — *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemisch von 10 g Pyren, 15 g $K_2Cr_2O_7$ und 110 g H_2SO_4, verdünnt mit dem 5fachen Volumen Wasser, bis eine Reaktion eintritt, nach deren Beendigung man noch 1 Stunde lang kocht. Dann fällt man mit Wasser, behandelt den Niederschlag 1/2 Tag lang bei 50° (BAMBERGER, PHILIP, *A.* 240, 166) mit verdünnter Sodalösung und krystallisirt das Ungelöste so oft aus Eisessig um, bis sich das Produkt (unter dem Mikroskop) frei von Pyren erweist (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 310). — Hellziegelrothe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung gegen 282°. Sublimirt nur zum geringeren Theile unzersetzt in hellpurpurrothen Nadeln. Löslich in $NaHSO_3$. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, ziemlich leicht in heifser Essigsäure, sehr leicht in Nitrobenzol. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz eines Tropfens NaOH, dunkelbordeauxroth, doch ändert sich diese Färbung, beim Schütteln mit Luft, nicht. Giebt mit o-Diaminen keine dem Chinoxalin analoge Verbindungen. Wird, bei vorsichtigem Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstrome, zu Pyren reducirt. Mit NH_3 und Zinkstaub entsteht Hydropyrenchinon $C_{16}H_{10}O_2$. Pyren entsteht auch beim Glühen von Pyrenchinon mit Natronkalk. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, einen Körper $C_{14}H_5(NO)_2O_4$, der citronengelbe, mikroskopische Krystalle bildet, während beim Kochen mit einem Gemisch aus Eisessig und Salpetersäure rothe Nadeln $C_{14}H_6(NO_2)_2$ (?) entstehen (GOLDSCHMIEDT).

Konstitution: $CO\left\langle\begin{matrix}CH\\ \vdots\\ CH\end{matrix}\right\rangle C_{10}H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \vdots\\ CH\end{matrix}\right\rangle CO$ (CH:CH:CH:CH = 1:4:1':4') (BAMBERGER, PHILIP, *A.* 240, 158).

Dibrompyrenchinon $C_{16}H_6Br_2O_2$. *Darstellung.* Man kocht Pyrenchinon mit Eisessig und Brom (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 317). — Chokoladefarbiges, krümliches Pulver. Schmilzt nicht bei 310°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Tribrompyrenchinon $C_{16}H_5Br_3O_2$. *Darstellung.* Wie bei Dibrompyrenchinon (GOLDSCHMIEDT). — Rothes, undeutlich krystallinisches Pulver (aus Eisessig). In Eisessig löslicher als das Dibromderivat.

Hydropyrenchinon $C_{16}H_{10}O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von 5,5 g Pyrenchinon mit 11 g Zinkstaub und 40 g Ammoniak, verdünnt mit dem 5fachen Volumen Wasser (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 320). Die Lösung wird, bei Luftabschluss, in verdünnter HCl filtrirt und der entstandene Niederschlag, bei Luftabschluss, in absolutem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. — Hellgelbe, krystallinische Masse. Geht sehr leicht in Pyrenchinon über; schon beim Schütteln der Lösungen mit Luft.

Diacetat $C_{20}H_{14}O_4 = C_{16}H_8(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Aus Hydropyrenchinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GOLDSCHMIEDT). — Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 166—167°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Phenylennaphtylenoxychinon $C_{16}H_8O_3$ s. Bd. II, S. 639.

H. Chinone $C_nH_{2n-26}O_2$.

Chinone $C_{18}H_{10}O_2$.

1. **Chrysochinon** $\begin{matrix}C_6H_4.CO\\ \vdots\quad\ \vdots\\ C_{10}H_6.CO\end{matrix}$. *Bildung.* Durch Eintragen von CrO_3 in eine eis-

essigsaure Lösung von Chrysen $C_{18}H_{12}$ (LIEBERMANN, *A.* 158, 309). Man fällt die Lösung mit Wasser, nimmt den Niederschlag in wenig kaltem Vitriolöl auf, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt das ausgefällte Chrysochinon wiederholt aus Benzol um. — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 235° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 284). Sublimirt in rothen Nadeln. Mäfsig löslich in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig; sehr schwer in Aether und CS_2. Löslich in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe; auf Zusatz von Wasser wird das gelöste Chrysochinon gefällt, und die Lösung wird farblos (sehr empfindliche Reaktion). Geht, beim Glühen mit Zinkstaub, in Chrysen über. Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Phenylnaphtalin $C_{16}H_{12}$. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalsäure oxydirt. Beim Erhitzen von Chrysochinon mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 200° entstehen Dichlorchrysochinon und Dekachlorchrysen. Bildet mit Alkalidisulfiten farblose, in Wasser lösliche Verbindungen, die sich nur bei Gegenwart von Alkalidisulfit halten, beim Auswaschen mit reinem Wasser aber Chrysochinon abscheiden (GRAEBE, *B.* 7, 784) (Trennung des Chrysochinons vom Chrysen). Wandelt sich, beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge (LIEBERMANN) oder beim Erhitzen mit wässeriger, schwefliger Säure auf 100° (GRAEBE) in farbloses Chrysohydrochinon um. Dieses ist farblos, geht aber beim Erhitzen auf 200° oder durch Schütteln seiner Lösung in Vitriolöl wieder in Chrysochinon über. Geht beim Kochen mit Alkalien in Chrysoglykolsäure $C_{18}H_{12}O_3$ über. Beim Glühen mit PbO entsteht Chrysoketon $C_{17}H_{10}O$. Verhält sich gegen o-Diamine (o-Toluylendiamine u. s. w.) ganz wie Phenanthrenchinon.

Benzenylamidochrysol $C_{25}H_{15}NO = C_{16}H_{10}\left\langle\begin{matrix}CO\\CN\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chrysochinon mit Benzaldehyd und überschüssigem, koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 100° (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* 41, 157). Das Produkt wird mit Alkohol ausgekocht und aus Benzol umkrystallisirt. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 259 bis 265°. Unlöslich in Alkohol.

Dichlorchrysochinon $C_{18}H_8Cl_2O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Chrysochinon mit (2 Mol.) PCl_5 und überschüssigem $POCl_3$ auf 200° (LIEBERMANN). — Hellgelbe Flocken. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in CS_2 und $POCl_3$.

Dibromchrysochinon $C_{18}H_8Br_2O_2$. *Darstellung.* Durch Uebergiefsen von Chrysochinon mit Brom (ADLER, *B.* 12, 1892). — Kleine, rothe Blättchen (aus CS_2). Schmelzp.: 160—165°. Löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Aether, ziemlich leicht in CS_2.

Dinitrochrysochinon $C_{18}H_8(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Chrysochinon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ADLER). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 230°. Mäfsig löslich in kochendem Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Aether.

Tetranitrochrysochinon $C_{18}H_6(NO_2)_4O_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Chrysochinon mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN). — Orangegelb; schwer löslich.

Chrysochinondisulfonsäure $C_{18}H_8O_2(HSO_3)_2$. — $Ba.C_{18}H_8S_2O_8$. Reguläre Oktaëder. Sehr unbeständig (ADLER).

2. **Naphtanthrachinon** $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtoyl-o-Benzoësäure mit Vitriolöl (ELBS, *B.* 19, 2209). $C_{18}H_{12}O_3 = C_{18}H_{10}O_2 + H_2O$. — Stark glänzende, tiefgelbe Körner oder Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 168°. Sublimirt leicht in tiefgelben Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether, besser in Aceton und Eisessig und noch leichter in $CHCl_3$ und Benzol; fast unlöslich in Ligroïn. Die alkoholische Lösung färbt sich, nach dem Zusatz von Natriumamalgam, beim Erwärmen roth; die Färbung verschwindet beim Umschütteln. Wird durch Kochen mit Zinkstaub und NH_3 zu Naphtanthracen $C_{18}H_{12}$ reducirt. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

I. Chinon $C_nH_{2n-30}O_2$.

Dinaphtyldichinon $C_{20}H_{10}O_4$ s. S. 206.

K. Chinon $C_nH_{2n-32}O_2$.

Picechinon $C_{22}H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Picen $C_{22}H_{14}$ mit CrO_3 und Essigsäure (BURG, *B.* 13, 1836). — Dunkelorangerothes Krystallpulver (aus Eisessig). Sublimirt nicht unzersetzt in rothen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig, darin leicht löslich in der Wärme. Löslich in reinem Vitriolöl mit grüner, in rohem Vitriolöl mit schmutzig violetter Farbe.

L. Chinon $C_nH_{2n-34}O_2$.

Verbindung $C_{26}H_{18}O_4$ s. Bd. II, S. 658.

M. Chinon $C_nH_{2n-38}O_2$.

Chinon $C_{32}H_{26}O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes $C_{32}H_{28}$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, *Soc.* 37, 713). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Mäfsig löslich in Alkohol.

XI. Campherarten.

Die Campherarten können als Additionsprodukte aromatischer Verbindungen aufgefasst werden. Es sind feste, flüchtige Körper von besonderem Geruche. Die Mehrzahl von ihnen verhält sich wie tertiäre Alkohole der Fettreihe. Sie verbinden sich mit Säuren, unter Wasseraustritt, zu zusammengesetzten Aethern und spalten sich, beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln, in Kohlenwasserstoffe und Wasser. Der gewöhnliche oder Laurineencampher hat einen mehr ketonartigen Charakter. Er lässt sich durch Natrium in das wasserstoffreichere Borneol überführen, verbindet sich nicht mit Säuren, wird aber von wasserentziehenden Mitteln leicht in Kohlenwasserstoffe und Wasser zerlegt.

A. Campher $C_nH_{2n}O$.

Menthol (Pfefferminzcampher) $C_{10}H_{20}O = C_{10}H_{19}.OH = C_3H_7.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH(OH).CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$ (?). *Vorkommen.* Im Pfefferminzöl, das durch Destillation des frischen, in die Blüthe schiefsenden Krautes von Mentha piperita mit Wasser gewonnen wird. Das Oel ist ein Gemenge von Menthol und einem flüssigen Terpen $C_{10}H_{16}$ (DUMAS, *A.* 6, 252; BLANCHET, SELL, *A.* 6, 291; WALTER, *A.* 28, 312; 32, 288; KANE, *A.* 32, 285). Man unterscheidet im Handel amerikanisches, deutsches und englisches (Cambridge-, Mitcham-) Oel. Letzteres ist das geschätzteste. Enthält ein Pfefferminzöl nur wenig Terpen — wie das chinesische und japanesische —, so ist es bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallinisch. — Es findet eine ausgedehnte Verwendung in der Parfümerie. — *Darstellung.* Man scheidet das Menthol aus dem Pfefferminzöl durch Abkühlen oder durch fraktionnirte Destillation ab. In letzterem Falle geht zunächst das Terpen über. — Nach Pfefferminzöl riechende Säulen. Schmelzp.: 36°; Siedep.: 210° (OPPENHEIM, *A.* 120, 351); Schmelzp.: 42°; Siedep.: 210° (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 504; ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* 41, 50). Spec. Gew. = 0,890 bei 15° (MORIYA, *Soc.* 39, 77). Linksdrehend; $[\alpha]_D = -59,6°$ (OPPENHEIM). Für eine 10procentige alkoholische Lösung ist bei 18° $[\alpha]_D = -50,1°$ und für eine 5procentige bei 22° $[\alpha]_D = -49,4°$ (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 438). Molekularbrechungsvermögen = 79,37 (ber. = 78,8) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Verbrennungswärme (für 1 Mol. in Grammen) = 1509,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] 23, 387). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn, Eisessig, koncentrirter Salzsäure. Natrium (1 Atom) löst sich in geschmolzenem Menthol unter Wasserstoffentwickelung. P_2O_5 bewirkt Spaltung in Wasser und Menthen. Mit PCl_5 entsteht Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$. Liefert, beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch, Menthon $C_{10}H_{18}O$. Mit angesäuerter Chamäleonlösung entsteht Oxymenthylsäure $C_{10}H_8O_3$, ferner CO_2, Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure und γ-Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 440). Beim Erwärmen von Menthol mit dem 5fachen Volumen rauchender Salpetersäure wird ein explosives Oel $C_{10}H_{19}.NO_2$ (?) gebildet, vom spec. Gew. = 1,061 bei 15°, das mit Alkohol und Aether mischbar ist, sich aber nicht in Wasser löst; von Zink und Schwefelsäure wird es in ein Oel $C_{10}H_{19}.NH_2$ übergeführt, das bei 185—190° siedet (M.). Wendet man 20 Volumen rauchende Salpetersäure auf 1 Vol. Menthol an, so entsteht eine zweibasische Säure $C_5H_8O_4$, die wie Normalbrenzweinsäure bei 96,5° schmilzt und sich in Wasser und Alkohol löst, deren Baryum- und Silbersalz aber schwer lösliche Niederschläge sind (M.). Brom, in eine eisessigsaure Mentholl ösung eingetragen, scheidet das sehr unbeständige, ölige Bromid $C_{10}H_{19}Br$ aus (M.). Beim Kochen von 3 Thln. Menthol mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Behandeln des

Produktes mit Natron wird wesentlich ein Terpen $C_{10}H_{16}$ erhalten, dem kleine Mengen $C_{10}H_{18}$ oder $C_{10}H_{20}$ beigemengt sind. Das Terpen siedet bei 168,6° (kor.), hat ein spec. Gew. = 0,8254 bei 0°/4°; [α]j = + 5,2° (ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* 41, 50). Menthol verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 499).

Aus dem Verhalten gegen Essigsäure (Anfangsgeschwindigkeit der Bildung von Mentholacetat = 15,3; Grenzwerth dieser Bildung = 61,5) folgert MENSCHUTKIN (*Ж.* 13, 569), dass das Menthol ein sekundärer Alkohol ist.

Die Molekularrefraktion des Menthols (für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge) ist (bei 20°) = 77,6, also sehr nahe übereinstimmend mit der Theorie (für eine gesättigte Verbindung) (= 77,1) (s. Bd. I, S. 71) und kleiner als für das isomere Allyldipropylcarbinol. Im Menthol sind daher die Kohlenstoffatome unter einander einfach gebunden (KANNONIKOW, *Ж.* 13, 278).

Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Menthol mit PCl_5 (WALTER, *A.* 32, 292). Durch Erhitzen von Menthol mit koncentrirter Salzsäure auf 100° (OPPENHEIM). — Flüssig. Siedep.: 204°. Leichter als Wasser. Sehr beständig; wird von NH_3, K_2S u. s. w. sehr langsam angegriffen, unter Abscheidung von Menthen. Setzt sich mit Natriummenthol um in Menthen und Menthol. $C_{10}H_{19}Cl + C_{10}H_{19}ONa = C_{10}H_{18} + C_{10}H_{20}O + NaCl$. Giebt mit Brom moschusartig riechende Krystalle $C_{10}H_{14}Br_5Cl$ (OPPENHEIM, *A.* 130, 177).

Identisch mit Menthenhydrochlorid (s. Bd. I, S. 164) (?).

Menthylbromid $C_{10}H_{19}Br$. Flüssig. Giebt beim Behandeln mit Brom, neben anderen Bromderivaten, kleine Prismen von $C_{10}H_{14}Br_6$ (OPPENHEIM).

Menthyljodid $C_{10}H_{19}J$. Schwere, gelbliche Flüssigkeit. Zerfällt, mit alkoholischem Schwefelkalium, in HJ und Menthen (OPPENHEIM).

Tetramenthylsilikat $C_{40}H_{76}SiO_4 = Si(OC_{10}H_{19})_4$. *Bildung.* Aus Menthol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* 18, 1695). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 82°; Siedep.: 350° bei 155 mm. Leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, schwer in Alkohol.

Acetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{19}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Menthol mit Essigsäure oder mit Essigsäureanhydrid auf 150° (OPPENHEIM, *A.* 120, 351). — Flüssig. Siedep.: 222—224°. Linksdrehend.

Butyrat $C_{14}H_{26}O_2 = C_4H_7O_2.C_{10}H_{19}$. Flüssig. Siedep.: 230—240° (OPPENHEIM).

Carbonat $C_{21}H_{38}O_3 = CO_3(C_{10}H_{19})_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Mentholurethan, bei der Einwirkung von Cyan oder Chlorcyan auf Natriummenthol (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 469). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Natrium in einer warmen Lösung von 10 Thln. Menthol in 20 Thln. Toluol, lässt erkalten und leitet dann Cyan oder CNCl ein, bis Bräunung eintritt. Man giebt nun Wasser hinzu und destillirt das Toluol mit den Wasserdämpfen ab. Die zurückbleibenden Krystalle löst man in heifsem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt Mentholurethan aus. Das Filtrat davon wird verdunstet und der Rückstand anhaltend mit Wasser destillirt. Hierbei hinterbleibt Mentholcarbonat, das man aus Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol); schiefe rhombische Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 105°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Wird durch alkoholisches Kali bei 100° in CO_2 und Menthol zerlegt; dasselbe bewirkt alkoholisches Ammoniak, aber erst bei 175°.

Mentholurethan $C_{11}H_{21}NO_2 = NH_2.CO_2.C_{10}H_{19}$. *Bildung.* Siehe Mentholcarbonat (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 464). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Sublimirt schon bei 100°. Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 0,58 und t° = 21° ist [α]D = — 85,11°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, CS_2 und in kochendem Eisessig. Essigsäureanhydrid wirkt erst bei 130° ein und bewirkt dann Spaltung in Acetamid, CO_2 und Mentholacetat. Zerfällt oberhalb 200° unter Bildung von Cyanursäure. Zerfällt, beim Erwärmen mit (1 Mol.) alkoholischen Kalis, in Menthol und Kaliumcyanat. Beim Erhitzen mit (3 Thln.) Benzaldehyd und 10—15 Thln. koncentrirter Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{29}H_{46}N_2O_4$, die aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 143° schmilzt.

Phenylmenthylurethan $C_{17}H_{25}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{19}$. *Bildung.* Aus Menthol und Phenylcarbimid (LEUCKART, *B.* 20, 115). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°.

Bernsteinsäuremonomenthylester $C_{14}H_{24}O_4 = CO_2H.C_2H_4.CO_2.C_{10}H_{19}$. *Bildung.* Aus Menthol und (1 Mol.) Bernsteinsäureanhydrid bei 110° (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 483). Man löst das Produkt in Alkohol, verdunstet die alkoholische Lösung und kocht den Rückstand mit Sodalösung. Hierbei bleibt Bernsteinsäuredimenthylester ungelöst; die Sodalösung fällt man mit Essigsäure. — Krystallinische Masse (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°. Für die Lösung in Benzol und bei p = 1,375 und t = 20° ist [α]D = —59,63°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kochendem Wasser. — $Ag.C_{14}H_{23}O_4$. Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln.

Dimenthylester $C_{24}H_{42}O_4 = C_4H_4O_4(C_{10}H_{19})_2$. *Bildung.* Aus Bernsteinsäure und 2 Mol. Menthol bei 150° (ARTH). — Trimetrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°. Für die Lösung in Benzol und bei p = 1,87, t = 20° ist $[\alpha]_D$ = — 81,52°. Zerfällt, beim Erhitzen im Rohr auf 220°, in Bernsteinsäure und Menthen $C_{10}H_{18}$.

Menthylbenzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{19}$. *Bildung.* Aus Menthol und Benzoësäure bei 170° (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 479). — Trimetrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°. Für die Lösung in Benzol und bei p = 0,953, t = 20° ist $[\alpha]_D$ = — 90,92°.

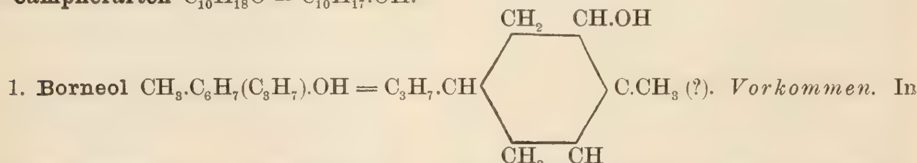
Phtalsäuremonomenthylester $C_{18}H_{24}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CO_2.C_{10}H_{19}$. *Bildung.* Aus 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol. Menthol bei 110° (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 487). — Pulver aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 110°. Für die Lösung in Benzol und für p = 1,575 und t = 20° ist $[\alpha]_D$ = — 105,55°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Mg(C_{18}H_{23}O_4)_2$. Glänzende Blättchen, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Dimenthylester $C_{28}H_{42}O_4 = C_8H_4O_4(C_{10}H_{19})_2$. *Bildung.* Aus Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. Menthol bei 140° (ARTH). — Blättchen (aus Alkohol), trimetrische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 133°. Für die Lösung in Benzol und bei p = 2,006, t = 20° ist $[\alpha]_D$ = — 94,72°. Wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in Aether.

Menthon $C_{10}H_{18}O = C_3H_7.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CO.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$ (?). *Darstellung.* Man mischt 30 g Menthol mit 10 g $K_2Cr_2O_7$ und 10 g H_2SO_4 erhitzt das Gemenge 4 Stunden lang auf 135°, gieſst dann das gebildete Oel ab und behandelt es noch einige Mal in der gleichen Weise (ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* 41, 50). — Schwach nach Pfefferminzöl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206,3° (kor.). Dampfdichte = 77,6 (ber. = 77,0). Spec. Gew. = 0,9126 bei 0°, = 0,9048 bei 10°, = 0,8972 bei 20°; = 0,8355 bei 100°/0°. Rechtsdrehend; $[\alpha]_j$ = + 21,16°. Molekularrefraktion = 75,3. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird von Vitriolöl, in der Kälte, nicht angegriffen. Liefert, bei wiederholter Destillation über $ZnCl_2$, eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffes. Behandelt man eine heiſse Petroleumlösung von Menthon mit Natrium und zerlegt die gebildete Natriumverbindung mit CO_2 und Wasser, so wird Menthol regenerirt.

B. Campherarten $C_nH_{2n-2}O$.

1. Campherarten $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}.OH$.



1. **Borneol** $CH_3.C_6H_7(C_3H_7).OH = C_3H_7.CH$ [Ring] $C.CH_3$ (?). *Vorkommen.* In den Markhöhlungen der alten Stämme von Dryobalanops camphora (Borneo, nördliches Sumatra). Wird durch mechanisches Auslesen des zerspaltenen Stammes erhalten (PELOUZE, *A.* 40, 326). Im ätherischen Oele der Baldrianwurzel (GERHARDT, *A.* 45, 34), gebunden an Ameisensäure, Essigsäure und Isovaleriansäure (BRUYLANTS, *B.* 11, 455). Im Rosmarinöl (BRUYLANTS, *J.* 1879, 944). In der Wurzel von Aristolochia serpentaria (SPICA, *G.* 17, 314). — *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, beim Destilliren von 4 Thln. Bernstein mit 1 Thl. KOH und viel Wasser (BERTHELOT, BUIGNET, *A.* 115, 245). (Das Borneol aus Bernstein zeigt ein sehr geringes Drehungsvermögen: $[\alpha]_D$ = + 4,5°; vgl. HALLER, *Bl.* 47, 902. Beim Erhitzen von Campher $C_{10}H_{16}O$ mit alkoholischem Kali auf 180° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 56, 78) oder beim Behandeln von Campher mit Natrium (BAUBIGNY, *Z.* 1866, 408; 1867, 71; 1868, 298, 481, 687). $2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{17}O.Na + C_{10}H_{15}O.Na$. Im letzteren Falle entsteht zugleich etwas Linksborneol. — *Darstellung.* In eine auf 120° erhitzte Lösung von 650 g Laurineencampher in 2 l Xylol trägt man (in Stücken von 2 g) 98 g Natrium ein und leitet, nach erfolgter Lösung, CO_2 bis zur Sättigung ein. Dann lässt man erkalten und schüttelt das Gemenge mit 5 l Wasser, gieſst die wässerige Schicht rasch ab und lässt sie einige Tage stehen. Es scheidet sich dann Borneol ab, das man durch Sublimiren reinigt (KACHLER, *A.* 197, 99). Das erhaltene Borneol wird vom beigemengten Linksborneol durch Erhitzen mit Stearinsäure auf 275° befreit. Es entsteht zunächst der Stearinsäureester des Rechtsborneols, den man durch Natronkalk verseift (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 38). Man trägt 6 Thle. Natrium (anfangs in Stücken von 0,1—0,2 g) in eine abgekühlte Lösung von 10 Thln. Campher in 50 Thln. Alkohol

ein, versetzt die Lösung mit Wasser und krystallisirt das gefällte Borneol aus Ligroïn um (JACKSON, *Am.* 6, 406; IMMENDORFF, *B.* 17, 1038). WALLACH (*A.* 230, 225) trägt, innerhalb 1 Stunde und ohne zu kühlen, 60 g Natrium in die Lösung von 50 g Campher in 500 ccm Alkohol (von 96%) ein und befördert die Auflösung des Natriums schliefslich durch Zusatz von etwa 50 ccm Wasser. — Die Reindarstellung des natürlichen Borneols wird am besten durch Sublimiren bewerkstelligt. — Reguläre Krystalle; sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 206—207° (PLOWMAN, *J.* 1874, 537; WALLACH). Siedep.: 212° (PELOUZE). Spec. Gew. = 1,011 (PLOWMAN). Riecht nach Campher und Pfeffer; schmeckt brennend. Leichter als Wasser. Rechtsdrehend: eine Lösung von 154 g Borneol in 1 l Essigäther lenkt in einer Röhre von 200,7 mm bei 20° die Polarisationsebene um + 11,9° ab (KACHLER). $[\alpha]_D$ = + 37° (MONTGOLFIER, *B.* 10, 729); = 32,7° (KACHLER). Molekularbrechungsvermögen = 76,56 (ber. = 76,2) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von gewöhnlicher Salpetersäure lebhaft oxydirt, unter Bildung zunächst von Laurineencampher $C_{10}H_{16}O$ und dann von Camphersäure u. s. w. Zerfällt, beim Behandeln mit P_2O_5, in Wasser und Camphen $C_{10}H_{16}$. Verbindet sich mit Säuren unter Wasseraustritt. Liefert mit Natrium das Salz $C_{10}H_{17}$.ONa, welches sich aus der Benzollösung in sechsseitigen Blättchen abscheidet (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 235) und mit CO_2 zu borneolkohlensaurem Natrium verbindet. Beim Einleiten von Cyangas in eine Lösung von Natriumborneol in Toluol und Behandeln des Produktes mit Wasser entstehen Cyanborneol und Borneolcarbonat. Borneol verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 499).

Aus der grofsen Anfangsgeschwindigkeit (= 25,12) bei der Bildung von Borneolacetat glaubt MENSCHUTKIN (*Ж.* 13, 570), das Borneol als einen primären Alkohol ansprechen zu können.

Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Borneol in Ligroïn, scheiden sich gelbrothe Blätter oder Nadeln des sehr unbeständigen Bromids $C_{10}H_{16}O.Br_2$ ab (WALLACH, *A.* 230, 226). Kalilauge oder Alkohol zerlegen das Bromid unter Bildung von Borneol und Campher. Bleibt das Bromid unter Ligroïn stehen, so zerfällt es unter Bildung von Hydrobromidborneol $(C_{10}H_{18}O)_2$.HBr, das auch direkt als krystallinischer Niederschlag ausfällt, beim Einleiten von HBr in eine Lösung von Borneol in Ligroïn. Durch Alkohol wird dem Hydrobromid aller Bromwasserstoff entzogen (WALLACH, *A.* 230, 226).

Hydrojodid $(C_{10}H_{18}O)_2$.HJ. *Bildung.* Beim Einleiten von HJ in eine Lösung von Borneol in Ligroïn (WALLACH, *A.* 230, 230). — Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Methyläther $C_{11}H_{20}O = CH_3O.C_{10}H_{17}$. *Bildung.* Aus Natriumborneol und Methyljodid (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 299). — Flüssig. Siedep.: 194,5° (kor.) bei 733 mm. Löst sich in kalter Salpetersäure unter Bildung von Laurineencampher.

Aethyläther $C_{12}H_{22}O = C_2H_5O.C_{10}H_{17}$. a. α-Derivat. Flüssig. Siedep.: 202° (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 481).

b. β-Derivat. *Bildung.* Beim Erhitzen von linksdrehendem, salzsaurem Camphen $C_{10}H_{16}$.HCl mit einer alkoholischen Kaliumacetatlösung auf 150° (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* 47, 490). — Bleibt bei —50° flüssig. Siedep.: 205—208°; 115—120° bei 50 mm; spec. Gew. = 0,9495 bei 0°. $[\alpha]_D$ = + 26° 30′. Wird von alkoholischem Kali nicht verändert. Mit konc. HCl entstehen bei 100° C_2H_5Cl und inaktives $C_{10}H_{16}$.HCl. Salpetersäure erzeugt Campher $C_{10}H_{16}O$ und Oxalsäure.

Borneoläther $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oel der Wurzel von Valeriana officinalis (BRUYLANTS, *B.* 11, 456). — Flüssig. Siedep.: 285—290°. Wird von schmelzendem Kali nicht angegriffen.

Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Borneol mit 8—10 Thln. rauchender Salzsäure auf 100° (BERTHELOT, *A.* 112, 366). Beim Behandeln von Borneol mit PCl_5 (KACHLER, *A.* 197, 93). — *Darstellung.* Man trägt (zu je 5—8 g) 45 g Borneol in ein Gemisch aus 60 g PCl_5 und 80 ccm sehr niedrig siedendem Ligroïn ein, indem man jedesmal abwartet, bis die Entwickelung von HCl aufhört. Dann schüttelt man das Produkt mit 1/2 l Wasser und verdunstet die abgehobene Ligroïnlösung an der Luft (WALLACH, *A.* 230, 231). — Campherartige Masse, riecht durchdringend nach Terpentinöl und Campher. Schmelzp.: 157° (KACHLER). Leicht löslich in Alkohol und noch mehr in Aether und Ligroïn. Sehr flüchtig. Linksdrehend. Zerfällt äufserst leicht in HCl und festes Camphen $C_{16}H_{16}$; die Spaltung ist eine vollkommene beim Erhitzen mit 40 Thln. Wasser, im Rohr, auf 90—95°. Dabei entsteht zugleich eine kleine Menge Borneol (KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 342; RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 382). Wird durch Erhitzen mit Natriumäthylat oder Anilin in HCl und Camphen zerlegt. Beim Destilliren über CaO entsteht nur wenig festes Camphen (KACHLER). Beim Behandeln mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, wird Camphen abgespalten; lässt man aber Natrium

auf eine kochende Benzollösung von Borneolchlorid einwirken, so werden Camphen und Hydrocamphen $C_{10}H_{18}$ gebildet (KACHLER, SPITZER, *M.* 1, 588). Chlor wirkt substituirend und erzeugt $C_{10}H_{16}Cl_2$ identisch mit dem Produkt aus Laurineencampher (s. d.) und PCl_5.

Bornylbromid $C_{10}H_{17}Br$. *Darstellung.* Aus Borneol und HBr (KACHLER, *A.* 197, 98). — Aehnelt dem Chlorid. Schmelzp.: 74—75°.

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = CHO_2.C_{10}H_{17}$. *Vorkommen.* Im Baldrianöl (BRUYLANTS). — Flüssig. Siedep.: 225—230°.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. *Vorkommen.* Im Baldrianöl (BRUYLANTS, *B.* 11, 456). — *Bildung.* Beim Erhitzen von 3 Thln. Borneol mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 150° (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 50). Aus Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ und Silberacetat bei 70° (KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 352). — Flüssig. Siedep.: 221° (K., S.); 227° (M.). Wandelt sich bei längerem Stehen in bei 24° schmelzende Krystalle um. Zerfällt, beim Erhitzen mit festem Natron auf 120—150°, in Borneol und Essigsäure. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Campher und Oxyisocampheracetat (s. Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$).

Isovalerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_5H_9O_2.C_{10}H_{17}$. *Vorkommen.* Im Baldrianöl (BRUYLANTS, *B.* 11, 456). — Flüssig. Siedep.: 255—260°.

Stearat $C_{28}H_{52}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_{10}H_{17}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Borneol mit Stearinsäure auf 200° (BERTHELOT, *A.* 112, 366). — Zähflüssiges Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Borneolkohlensäure $C_{11}H_{18}O_3 = C_{10}H_{17}O.CO_2H$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht aus Borneolnatrium und CO_2 (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 299). — *Darstellung.* Man löst (5 g) Borneol in (20 g) Xylol, giebt (1 g) Natrium hinzu und leitet in die auf 130° erhitzte Lösung CO_2 ein (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 236). — Das Natriumsalz $C_{11}H_{17}O_3.Na$ ist krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Die Lösung scheidet bald Borneol ab; diese Zersetzung erfolgt sofort beim Hinzufügen von Säuren.

Carbonat $C_{21}H_{34}O_3 = CO_3(C_{10}H_{17})_2$. a. Rechtsdrehendes Carbonat. *Bildung.* Entsteht, neben Cyanborneol, beim Einleiten von Cyangas in eine Lösung von Natriumborneol in Toluol (HALLER, *Bl.* 37, 410). Man behandelt das Produkt mit Wasser, destillirt das Toluol und freie Borneol ab und entzieht dem Rückstande, durch kochendes Wasser, das Cyanborneol. Das ungelöste Borneolcarbonat löst man in kochendem Alkohol. — Blättchen oder hexagonale Tafeln. Schmelzp.: 215°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Wird beim Kochen mit alkoholischem Kali verseift.

b. Linksdrehendes Carbonat. *Bildung.* Entsteht wie das rechtsdrehende Carbonat, aber unter Anwendung von Linksborneol (aus Ngaicampher) (HALLER, *Bl.* 41, 329). — Gleicht ganz dem rechtsdrehenden Carbonat. Schmelzp.: 220—227°. Wird von alkoholischem Kali in Borneol und KCNO zerlegt.

Campholurethan $NH_2.CO_2.C_{10}H_{17}$. a. Rechtscampholurethan. *Bildung.* Beim Behandeln von Natriumborneol oder Natriumcampher mit Cyan (HALLER, *Dissertation,* Nancy 1879). Aus Natriumborneol und CNCl (HALLER, *J.* 1882, 393). — *Darstellung.* Man sättigt eine mit Natrium behandelte Toluollösung von Campher mit Cyan, wäscht das Produkt erst mit Wasser und dann mit Natronlauge, um den Cyancampher zu entfernen. Die Toluollösung wird abdestillirt und der Rückstand mit heifsem Wasser ausgezogen. — Derbe, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Sublimirt schon bei 100°. Zerfällt, beim Erhitzen auf 200°, in Borneol und Cyanursäure. Fast unlöslich in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Wird durch Kochen mit (alkoholischem) Kali nicht verändert. Beim Schmelzen mit Kali entstehen NH_3, KCNO und Camphol. Wird von trockenem Chlorwasserstoffgase in NH_4Cl und ein Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (?) zerlegt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140°, in CO_2, Acetamid und Borneolacetat. Verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt.

b. Linkscampholurethan. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Cyan in ein vorher bereitetes Gemisch aus 50 g Linksborneol (aus Ngaicampher), 150 g Toluol und 6 g Natrium (HALLER, *Bl.* 41, 328). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser), monokline Krystalle. Schmelzp.: 126—127°. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -29{,}9°$.

Benzylidencampholurethan $C_{29}H_{42}N_2O_4 = C_6H_5.CH(NH.CO_2.C_{10}H_{17})_2$. *Bildung.* Aus Campholurethan und Bittermandelöl, in ätherischer Lösung und in Gegenwart von HCl (HALLER, *J.* 1882, 393). — Kleine, glänzende Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 185—187°. Wird durch kochendes Wasser zersetzt.

Phenylbornylurethan $C_{17}H_{23}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{17}$. *Bildung.* Aus Borneol und Phenylcarbimid (LEUCKART, *B.* 20, 45). — Nadeln. Schmelzp.: 133°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn.

Borneolbenzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{17}$. Oelig (BERTHELOT).

2. **Linksborneol.** *Vorkommen.* Im Fuselöle des Branntweins, welches durch Gährung des in der Krappwurzel enthaltenen Zuckers bereitet wird (JEANJEAN, *A.* 101, 95). Im Ngaïcampher (von Blumea balsamifera *C. D.*; in China zur Fabrikation von Tusche benutzt) (HANBURY, *J.* 1874, 537). — *Bildung.* Entsteht, neben Rechtsborneol, beim Behandeln von Laurineencampher mit Natrium (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 21). — Kleine, reguläre Krystalle (FLÜCKIGER, *J.* 1874, 538). Linksborneol aus Krappfuselöl schmilzt bei 35°; Siedep.: 210° (PERROT, *A.* 105, 67); siedet oberhalb 220° (JEANJEAN). Das Linksborneol aus Ngaïcampher hat ein spec. Gew. = 1,02 und schmilzt bei 204° (HANBURY). Dreht so viel nach links als das gewöhnliche Borneol nach rechts. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, linksdrehenden Campher $C_{10}H_{16}O$.

3. **Inaktives Borneol.** *Bildung.* Bei der Destillation von Rohcolophen (Produkt der Einwirkung von Vitriolöl auf Terpentinöl) (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1755). — Schmelzp.: 198—199°. Entspricht ganz dem gewöhnlichen Borneol, ist aber optisch inaktiv.

4. **Baldrianöl.** Der bei 205—215° siedende Antheil des ätherischen Oeles der Wurzel von Valeriana officinalis hält flüssiges Borneol (BRUYLANTS, *B.* 11, 454). — Verbindet sich mit HCl zu $C_{10}H_{17}Cl$. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Zerfällt durch P_2O_5 in Wasser und ein Terpen $C_{10}H_{16}$. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Campher $C_{10}H_{16}O$, Ameisensäure, Essigsäure und Isovalerinsäure.

5. **Citronellol.** *Vorkommen.* Im Citronellaöl (von Andropogon Nardus *L.*, Ceylon, Singapore) (WRIGHT, *J.* 1875, 852; vgl. GLADSTONE, *J.* 1872, 815). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 210°. Liefert mit P_2S_5 ein Gemenge von Terpenen. Mit PCl_5 entsteht ein Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$, welches sich beim Erhitzen in HCl und $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 168—173°) zersetzt. Das bei der Einwirkung von Brom auf Citronellol entstehende Produkt zersetzt sich beim Erhitzen in HBr und Cymol $C_{10}H_{14}$.

6. **Corianderöl** $C_7H_{13}.C.CH(CH_3).OH$ (?). *Darstellung.* Durch Destillation der zerstossenen Früchte von Coriandrum sativum (KAWALIER, *J.* 1852, 624; GROSSER, *B.* 14, 2485). — Hält ein Oel $C_{10}H_{18}O$, das nur unter 150° unzersetzt flüchtig ist. Bei der Destillation liefert es ein bei 165—170° siedendes Kondensationsprodukt $C_{20}H_{34}O$ und ein bei 190—196° siedendes Oel $(C_{10}H_{18}O)_x$. Natrium löst sich in Corianderöl unter Bildung von $Na.C_{10}H_{17}O$, das auf Zusatz von Salzsäure das Kondensationsprodukt $C_{20}H_{34}O$ abscheidet. Erhitzt man Corianderöl mit Natrium auf 150—170°, so resultirt ein Harz, aus welchem, durch Salzsäure, ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 178—180°) und Polyterpene abgeschieden werden. Terpen und Polyterpene entstehen auch durch zweitägiges Erhitzen von Corianderöl, im Rohr, auf 200°. Durch P_2O_5 wird Corianderöl in Wasser und ein Terpen zerlegt. Verdünnte Salptersäure wirkt explosionsartig auf Corianderöl ein. Mit stark verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung entstehen CO_2, Essigsäure und Oxalsäure. Mit Chamäleonlösung (ohne Zusatz von Alkali) wird zunächst ein Keton $C_{10}H_{16}O$ gebildet, das durch mehr $KMnO_4$ zu CO_2, Essigsäure, Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$ und Oxalsäure oxydirt wird. Mit Jod in Berührung, verpufft Corianderöl sehr heftig. Es absorbirt lebhaft HCl und HJ unter Bildung von $C_{10}H_{17}Cl$ und $C_{10}H_{17}J$. Beim Erhitzen mit Eisessig auf 150—180° entsteht das Anhydrid $C_{20}H_{34}O$, während beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130—140° ein nicht unzersetzt bei 228—236° siedendes Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$ gebildet wird (GR.).

Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in abgekühltes Corianderöl (GROSSER). — Gelbliche, campherähnliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,9527 bei 15°. Verliert beim Erwärmen Salzsäure.

Jodid $C_{10}H_{17}J$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HJ in stark gekühltes Corianderöl (GROSSER). — Gleicht dem Chlorid. Explodirt heftig schon unter 100°. Zersetzt sich sehr bald beim Aufbewahren, unter Abscheidung von Jod, und liefert dann bei der Destillation Cymol.

7. **Galgantlöl.** Wird durch Destillation der Galangawurzel (von Alpinia officinarum *Fl.*) (China) mit Wasser bereitet. Hält $C_{10}H_{18}O$ (VOGEL, *Berzel. Jahresb.* 24, 479).

8. **Geraniol.** *Vorkommen.* Im indischen Geraniumöl, das aus Andropogon Iwarancusu und A. schoenanthus gewonnen wird (JACOBSEN, *A.* 157, 232). Dient zum Verfälschen des Rosenöls. Im deutschen und französischen Geraniumöl (aus den Blättern und Blüthen von Pelargonium Radula), neben Pelargonsäure (GINTL, *J.* 1879, 941. — Bleibt bei — 15° flüssig. Siedep.: 232—233°; spec. Gew. = 0,8851 bei 15°; 0,8813 bei 21°. Riecht nach Rosen. Mischbar mit Alkohol und Aether; unlöslich in Wasser. Inaktiv. Liefert, beim Behandeln mit $KMnO_4$ oder beim Schmelzen mit Kali, Isovaleriansäure; bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch wird Essigsäure, neben etwas Valeriansäure und Bernsteinsäure, gebildet. Mit Salpetersäure erhält man Nitrobenzol, Oxalsäure und

andere Produkte. Verbindet sich mit Säuren. Zerfällt mit $ZnCl_2$ in Wasser und Geraniën $C_{10}H_{16}$. — $2C_{10}H_{18}O.CaCl_3$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erwärmen und beim Uebergiefsen mit Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in Geraniol (JACOBSEN). — Bleibt bei — 15° flüssig. Riecht campherartig. Spec. Gew. = 1,020 bei 20°. Inaktiv. Nicht unzersetzt flüchtig. Giebt an alkoholische Silberlösung sofort alles Chlor ab. Zersetzt sich, beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, in HCl und Geranioläther.

Das **Bromid** $C_{10}H_{17}Br$ und **Jodid** $C_{10}H_{17}J$ entstehen schon beim Zusammenbringen des Chlorids mit den alkoholischen Lösungen von KBr oder KJ in der Kälte. Es sind sehr leicht zersetzbare Flüssigkeiten.

Geranioläther $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Geraniolchlorid mit 3—4 Thln. Wasser auf 180—200° (JACOBSEN). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, Siedep.: 187—190°. Leichter als Wasser.

Geraniolsulfid $C_{20}H_{34}S = (C_{10}H_{17})_2S$. *Darstellung.* Aus Geraniolchlorid und alkoholischem Schwefelkalium (JACOBSEN). — Unangenehm riechendes Oel. Schwerer als Wasser. Liefert bei der Destillation Geraniën $C_{10}H_{16}$. Giebt mit $HgCl_2$ eine in Alkohol unlösliche Verbindung.

9. **Hopfenöl.** *Darstellung.* Durch Destillation der frischen Hopfenzapfen mit Wasser. — Besteht aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 175°) und einem bei 210° siedenden Oel $C_{10}H_{18}O$ (WAGNER, *J.* 1853, 516; vgl. PERSONNE, *J.* 1854, 654). — Zerfällt mit $ZnCl_2$ in Wasser und ein Terpen $C_{10}H_{16}$. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Isovaleriansäure (P.). Mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Isovaleriansäure (OSSIPOW, *J. pr.* [2] 28, 448).

10. **Linaloëöl.** Wird in Cayenne durch Destillation des Holzes einer Laurinee (Licari guianensis, Acrodiclidium) bereitet (MORIN, *A. ch.* [5] 25, 427). — Flüssig. Siedep.: 198° bei 755 mm; spec. Gew. = 0,868 bei 15°. Linksdrehend. Liefert mit $ZnCl_2$ oder P_2Cl_5 ein Terpen.

Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$. *Darstellung.* Durch mehrmonatliches Stehenlassen einer dünnen Schicht von Linaloëöl mit gesättigter, wässeriger Salzsäure an der Sonne und Destilliren des Produktes mit Wasser bei 100° im Vakuum (MORIN). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,069 bei 19°. Nicht unzersetzt destillirbar. Inaktiv. Liefert bei der Destillation mit überschüssigem Kalkhydrat **Licaren** $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 168—172°; spec. Gew. = 0,835 bei 15°; inaktiv).

11. **Osmitesöl.** *Darstellung.* Durch Destillation von Osmitopsis asteriscoides (Cap der guten Hoffnung) (GORUP, *A.* 89, 214). — Flüssig. Siedep.: 178°. Gleicht vollkommen dem Cajeputol.

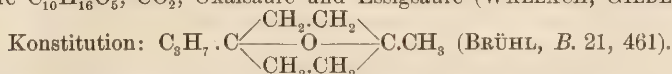
12. **Rainfarrenöl.** *Darstellung.* Durch Destillation des Krautes und der Blumen von Tanacetum vulgare. — Hält $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 155—160°), $C_{10}H_{16}O$ (Siedep.: 195—196°) und $C_{10}H_{18}O$ (BRUYLANTS, *B.* 11, 452). — Flüssig. Siedep.: 203—205°. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch gewöhnlichen Campher $C_{10}H_{16}O$. Wird von P_2O_5 in Wasser und ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160—165°) zerlegt.

Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{10}H_{18}O$ mit Salzsäure (B.)

13. **Salviol** im Salveiöl (s. ätherische Oele).

14. **Cineol**, Cajeputol (Oleum cinae). *Vorkommen.* Bildet den Hauptbestandtheil des Wurmsamenöls (KRAUT, *J.* 1862, 460; KRAUT, WAHLFORSS, *A.* 128, 293; HELL, STÜRCKE, *B.* 17, 1970; WALLACH, BRASS, *A.* 225, 291; vgl. VOELCKEL, *A.* 87, 312; FAUST, HOMEYER, *B.* 7, 1429). Im Cajeputöl (WALLACH, *A.* 225, 315; vgl. SCHMIDT, *J.* 1860, 480; WRIGHT, LAMBERT, *B.* 7, 598). Im Eucalyptusöl (JAHNS, *B.* 17, 2943); im Rosmarinöl (WEBER, *A.* 238, 95). — *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Terpilenol mit wässeriger Phosphorsäure (spec. Gew. = 1,12) (WALLACH, *A.* 239, 21). Entsteht auch, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf Terpinhydrat (W., *A.* 239, 18). — *Darstellung.* Wurmsamenöl wird durch Destillation von Wurmsamen (die unaufgeschlossenen Blüthenköpfchen von Artemisiaarten) mit Wasser erhalten. Zur Reindarstellung des Cineols leitet man in abgekühltes Wurmsamenöl (Siedep.: 175—180°) Salzsäuregas, presst die sich ausscheidenden Krystalle ab und zerlegt sie mit Wasser. Das hierbei regenerirte Cineol wird mit alkoholischem Kali erwärmt und dann mit Wasserdampf destillirt (WALLACH, BRASS, *A.* 225, 294). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte. Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,9267 bei 20°; Brechungsexponent n_c = 1,4559 (WALLACH, *B.* 245, 195; vgl. FAUST, HOMEYER, *B.* 7, 1427). Siedep.: 172,5°; spec. Gew. = 0,9275 bei 16°; 0,8981 bei 50°; = 0,8553 bei 100° (HELL, STÜRCKE, *B.* 17, 1971; WALLACH, BRASS, *A.* 225, 295). Inaktiv. Molekularbrechungsvermögen = 45,56 (ber. = 45,10) (GLADSTONE, *Soc.* 45, 241). Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15), Oxalsäure. Zerfällt

mit P_2O_5 in Wasser, Cinen und Dicinen $C_{20}H_{32}$. Absorbirt Salzsäuregas (VÖLCKEL, *A.* 87, 315) und bildet, in der Kälte, die krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{18}O.HCl$ (HELL, RITTER, *B.* 17, 1977), welche durch Wasser sofort in ihre Bestandtheile zerfällt. Leitet man trockenes Salzsäuregas bei 40—50° in Cineol, so entsteht Cinendihydrochlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ (HELL, RITTER). Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Volume Cineol und Ligroïn fällt die krystallisirte Verbindung $(C_{10}H_{18}O)_2.HCl$ aus (WALLACH, BRASS). Dieselbe wird durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt und zerfällt bei der Destillation in HCl, Wasser und Cinen. Auch mit HBr liefert Cineol eine krystallisirte Verbindung; mit HJ entsteht Cinendihydrojodid $C_{10}H_{18}J_2$. Cineol bildet mit Brom und Jod krystallisirte Additionsprodukte $C_{10}H_{18}OBr_2$ und $C_{10}H_{18}O.J_2$. Beim Schütteln cineolhaltigen Oeles mit einer gesättigten Jodjodkaliumlösung scheidet sich ein Brei grünlichglänzender Kryställchen aus (Nachweis von Cineol). Beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure entstehen Terpinen und Terpinolen. Natrium wirkt nicht ein auf Cineol; ebenso PCl_5 oder Benzoylchlorid, in der Kälte. In höherer Temperatur spalten PCl_5 oder C_7H_5OCl Wasser aus Cineol ab. Cineol verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$, CO_2, Oxalsäure und Essigsäure (WALLACH, GILDEMEISTER, *A.* 246, 268).



Cineolbromid $C_{10}H_{18}O.Br_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in gut gekühltes und mit Ligroïn verdünntes Cineol (WRIGHT, LAMBERT, *B.* 7, 598; WALLACH, BRASS, *A.* 225, 303). — Kurze, rothe Prismen oder Nadeln. Sehr unbeständig. Unlöslich in Wasser. Regenerirt mit alkoholischem Kali Cineol. Zerfällt, beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr, in H_2O, Cinen und Tetrabromcinen $C_{10}H_{12}Br_4$.

Wendet man weniger Brom an, so erhält man das Bromid $(C_{10}H_{18}O)_2.Br_2$ in Nadeln (WALLACH, *A.* 230, 228).

Cineoljodid $C_{10}H_{18}O.J_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der Lösungen von Cineol und Jod in Ligroïn (WALLACH, BRASS, *A.* 225, 306; vgl. HIRZEL, *J.* 1855, 655; KRAUT, WAHLFORSS, *A.* 128, 294). — Lange Nadeln. Beständiger als das Bromid.

Cineolhydrobromid $C_{10}H_{18}O.HBr$. *Bildung.* Beim Einleiten von HBr in abgekühltes Wurmsamenöl, bis zur Krystallbildung (HELL, RITTER, *B.* 17, 2609). — Krystallmasse. Schmelzp.: 56—57° (WALLACH, GILDEMEISTER, *A.* 246, 281). Zerfliefst schnell an der Luft. Wird durch überschüssigen Bromwasserstoff in Cinendihydrobromid $C_{10}H_{18}Br_2$ umgewandelt.

15. **Terpenhydrat** (Terpilenol, Terpineol s. Cardamom-Oel) $C_{10}H_{16}.H_2O$. Terpinhydrat spaltet sich, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäure, zunächst in Wasser und Terpineol, das dann weiteren Umwandlungen unterliegt (WALLACH, *A.* 230, 264; vgl. TILDEN, *J.* 1878, 638; *B.* 12, 848; FLAWITZKY, *Ж.* 11, 133; TANRET, *Bl.* 44, 107). Ein flüssiges Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$ ist auch schon früher beobachtet worden, gelegentlich der Darstellung von Terpin aus Terpentinöl, Alkohol und HNO_3: DEVILLE, *A.* 71, 351; BERTHELOT, *J.* 1855, 648. Bei der Elektrolyse eines Gemenges von 80 ccm Alkohol, 25 ccm Terpentinöl und 20 ccm einer Mischung gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure entsteht, neben anderen Produkten, ein Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$, das bei 210—214° siedet; spec. Gew. = 0,9511 bei 10° (RENARD, *J.* 1880, 448). Es absorbirt keinen Sauerstoff und verbindet sich (selbst bei 140°) nicht mit Salzsäure. Von verdünnter Salpetersäure wird es zu Oxalsäure und Cumidinsäure oxydirt. Mit Brom liefert es ein sehr unbeständiges Additionsprodukt $C_{10}H_{16}Br_2$ (?), aus dem, durch Glühen mit Zinkstaub, Cymol entsteht.

Terpineol entsteht auch beim Kochen des Dihydrochlorids $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 50°) mit Wasser (TILDEN, *B.* 12, 1132). — *Darstellung.* Man kocht 1/4 Stunde lang 25 g Terpinhydrat mit 50 ccm Phosphorsäure (spec. Gew. = 1,12) (W.). — Lässt sich auch darstellen durch 12tägiges Stehenlassen eines Gemisches von 1 Thl. (französischem) Terpentinöl, 1 1/2 Thln. Alkohol (von 90 %) und 1/2 Thl. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) und Fraktionniren des Produktes (FLAWITZKY, *B.* 12, 2354). — Sehr dicke Flüssigkeit. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Siedep.: 218°; spec. Gew. = 0,9357 bei 20°; Brechungsexponent bei 20° n_C = 1,48084 (WALLACH, *A.* 245, 196). Brechungsvermögen: GLADSTONE, *Soc.* 49, 623. Unlöslich in Wasser, löslich in alkoholischer Schwefelsäure (1 Thl. Alkohol von 90 %, 1/2 Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,64). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 135—150° zerfällt es zum Theil in Wasser und Links-Isoterpen (Siedep.: 175°), zum Theil bildet es ein oberhalb 200° siedendes Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. Liefert mit HCl das Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 50°) und ebenso mit HJ das Hydrojodid $C_{10}H_{16}.2HJ$ (Schmelzp.: 77°). Wandelt sich, beim Erhitzen mit

festem $KHSO_4$ auf 200°, in Dipenten um. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entstehen Terpene. Bei mehrstündigem Kochen mit Phosphorsäure (spec. Gew. = 1,12) wird Cineol gebildet. Wandelt sich beim Stehen mit sehr verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, in der Kälte, in Terpinhydrat um. Nimmt direkt Brom auf; mit überschüssigem Brom entsteht Dipentintetrabromid. Natrium entwickelt Wasserstoff. Verbindet sich direkt mit Phenylcarbimid.

Konstitution: $CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle C(OH)).C_3H_7$ (KANONNIKOW, *Ж.* 15, 472).

Phenylterpinylurethan $C_{17}H_{23}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{17}$. *Bildung.* Durch Vermischen von Terpineol mit Phenylcarbimid (WALLACH, *A.* 230, 267). Das nach mehrtägigem Stehen erstarrte Produkt wird mit Ligroïn gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Rechts-Terpilenol. *Bildung.* Beim Behandeln von rechtsdrehendem (russischem) Terpen mit dem doppelten Volumen eines Gemisches aus 3 Thln. Alkohol (von 90 %) und 1 Thl. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) (FLAWITZKY, *B.* 20, 1957). — Flüssig. Siedep.: 213,7—217,7° (kor.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9335 bei 0°; 0,9189 bei 19,5°. $[\alpha]_D = + 48,4°$ bei 19,5°; Molekularbrechungsvermögen = 77,28. Liefert mit HCl das Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 50°). Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 120—140°, Rechts-Isoterpen und etwas Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$.

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = CHO_2.C_{10}H_{17}$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig Terpilen, Terpinformiat und Diterpilen, bei mehrwöchentlichem Stehen von 2 Thln. linksdrehendem Terpentinöl mit 1 Thl. krystallisirter Ameisensäure (LAFONT, *Bl.* 49, 325). Entsteht nicht aus Terpilen und Ameisensäure. — Flüssg. Siedep.: 135—138°, bei 40 mm; spec. Gew. = 0,9986 bei 0° $[\alpha]_D = - 69,25°$. Wird von alkoholischem Kali in Kaliumformiat und Linksterpilenol ($[\alpha]_D = - 80°$) zerlegt. Salzsäuregas erzeugt Ameisensäure und $C_{10}H_{16}$. 2HCl (Schmelzp.: 49°).

Bei längerem Stehen von 2 Thln. rechtsdrehendem Terpentinöl mit 1 Thl. krystallisirter Ameisensäure entsteht **Rechts-Terpilenolformiat** $CHO_2.C_{10}H_{17}$. Dasselbe verhält sich ganz wie das Links-Terpilenolformiat, ist nur rechtsdrehend ($[\alpha]_D = 16,33°$) und liefert mit alkoholischem Kali Rechts-Terpilenol ($[\alpha]_D = + 19,5°$).

Bei 24stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Vol. rechtsdrehendem Citronenöl (Siedep.: 175—178°) mit 1½ Vol. Eisessig entsteht eine kleine Menge eines Acetates $C_2H_3O_2$. $C_{10}H_{17}$ (LAFONT, *Bl.* 48, 779). — Dieses **Acetat** $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$ ist flüssig; siedet im Vakuum bei 140—143°; spec. Gew. = 0,9828 bei 0°; $[\alpha]_D = + 52°30'$. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° liefert es Rechts-Terpilenol, das bei 126—128° bei 40 mm siedet; $[\alpha]_D = + 32° 14'$.

Inaktives Terpilenol. *Bildung.* Inaktives Terpilenolacetat entsteht aus Kautschin $C_{10}H_{16}$ und Essigsäure bei 100° (BOUCHARDAT, LAFONT, *A. ch.* [6] 9, 513). Man verseift dasselbe durch alkoholisches Kali bei 100°. — Dickflüssig. Erstarrt bei — 50° zu einer amorphen Masse. Siedet bei 114—118° bei 10 mm. Inaktiv. Liefert mit HCl das Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. *Bildung.* Bei 60stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Vol. Kautschin $C_{10}H_{16}$ mit 1½ Vol. Eisessig (BOUCHARDAT, LAFONT). Man versetzt das Gemisch mit Wasser und destillirt das gefällte Oel im Vakuum. — Bleibt bei — 50° flüssig. Siedep.: 110—115° bei 10 mm. Siedet an der Luft bei 220°, dabei theilweise in Essigsäure und Kautschin zerfallend. Spec. Gew. = 0,9705 bei 0°; 0,957 bei 18°; 0,8896 bei 100°. Inaktiv. Wird von Salzsäuregas in Essigsäure und das Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ gespalten.

Bleibt 1 Vol. (französisches) linksdrehendes Terpentinöl 6 Monate lang mit 3 Vol. Eisessig, in der Kälte, in Berührung, so entstehen zwei isomere **Acetate** $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$ (BOUCHARDAT, LAFONT, *A. ch.* [6] 9, 518). Man destillirt das Produkt erst an der Luft bis 180° und dann bei 10 mm. Hierbei geht erst das α-Acetat bei 95—105° (bei 10 mm) über. Es hat ein spec. Gew. = 0,9820 bei 0°; 0,970 bei 15°; 0,943 bei 50°; 0,901 bei 100°. $[\alpha]_D = + 3,3°$. Verbindet sich nicht mit HCl. — Das β-Acetat siedet bei 10 mm bei 115°; spec. Gew. = 0,982 bei 0°; 0,9699 bei 15°; 0,9438 bei 50°; 0,9022 bei 100°. Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. $[\alpha]_D = - 58,4°$. Liefert mit Salzsäuregas, in der Kälte, das krystallisirte Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 46—48°). Erhitzt man je 1 Thl. der Acetate mit 1 Thl. KOH und 5—6 Thln. Alkohol 10 Stunden lang, im Rohr, auf 100°, so entstehen die freien Borneole (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* 45, 296).

Das α-Borneol (Camphenol) krystallisirt. Schmelzp.: 196°. Siedet bei 99—102° bei 10 mm. Linksdrehend; $[\alpha]_D = - 26,6°$. Absorbirt, in der Kälte, kein HCl; beim Erhitzen mit 12 Thln. rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 100°, entsteht ein krystallisirtes Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. Wird von Salpetersäure in linksdrehenden Campher $C_{10}H_{16}O$ übergeführt.

Das β-Borneol (Terpilenol) ist dickflüssig. Erstarrt bei — 50° und schmilzt dann gegen 25° Siedep.: 99—105° bei 10 mm; Siedep.: 218—223° (kor.). Spec. Gew. = 0.961 bei 0°; 0,950 bei 15°; 0,924 bei 50°; 0,880 bei 100°. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -64,3°$. Liefert mit HCl ein krystallisirtes Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. Salpetersäure wirkt heftig ein, erzeugt aber keinen Campher.

Durch Eintragen einer kleinen Menge krystallisirten Terpilenols (aus Kautschin) in rohes Terpilenol (erhalten durch Kochen von Terpin mit verdünnter H_2SO_4) erhielten BOUCHARDAT und VOIRY (*A. ch.* [6] 11, 563), nach langem Stehen, Krystalle $C_{10}H_{18}O$, identisch mit dem Terpilenol aus Kautschin (?). Diese Krystalle schmolzen bei 30—32° und siedeten bei 218°; bei 130—135° bei 40 mm. Sie waren sehr leicht löslich in Aether und krystallisirten daraus in großen durchsichtigen Krystallen. Inaktiv. Mit HCl entstand $C_{10}H_{18}Cl_2$ (Schmelzp.: 47—48°).

Camphenol. Das Acetat desselben (?) inaktiven α-Borneols entsteht beim Erhitzen von Terecamphen mit Eisessig auf 150° (BOUCHARDAT, LAFONT, *A. ch.* [6] 9, 509). — Federförmige Krystalle. Schmelzp.: 185,5—190°; Siedep.: 208—211°. Sublimirt leicht. Verbindet sich mit höchst koncentrirter Salzsäure, bei 100°, zu dem bei 207° siedenden Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$.

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = CHO_2.C_{10}H_{17}$. *Bildung.* Bei 12tägigem Stehen von 2 Thln. inaktivem Camphen mit 1 Thl. absoluter Ameisensäure (LAFONT, *Bl.* 48, 781). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 220°. Spec. Gew. = 1,0206 bei 0°. Durch alkoholisches Kali wird, bei 100°, inaktives Camphenol abgespalten.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. Flüssig. Siedep.: 215°; spec. Gew. = 0,977 bei 0° (BOUCHARDAT, LAFONT).

2. Angusturaöl $C_{13}H_{24}O$. *Darstellung.* Durch Destillation von echter Angusturarinde mit Wasser (HERZOG, *J.* 1858, 444). — Flüssig. Siedep.: 266°; spec. Gew. = 0,934.

C. Campherarten $C_nH_{2n-4}O$.

1. Campherarten $C_{10}H_{16}O$.

1. **Gewöhnlicher oder Laurineencampher.** *Vorkommen.* In allen Theilen von Laurus Camphora *L.*; im Rosmarinöl (neben einem bei 165° siedenden Terpen; im Spiköl (aus den Blättern und Blüthen von Lavendula angustifolia *Ehrh.* bereitet), neben bei 175° siedendem Terpen (DUMAS, *A.* 6, 248; LALLEMAND, *A.* 114, 197). Im Salveiöle (aus den Blättern von Salvia officinalis) (MUIR, *Soc.* 37, 685). — *Bildung.* Bei der Oxydation (durch Salpetersäure) von Borneol (PELOUZE, *A.* 40, 328), Baldrianöl und Salveiöl (ROCHLEDER, *A.* 44, 1), Bernstein (DÖPPING, *A.* 49, 350), Cymol (OPPENHEIM, *B.* 5, 631). Beim Behandeln von Sassafrasöl mit Chlor (FALTIN, *A.* 87, 376). Bei der Oxydation von Camphen $C_{10}H_{16}$ mit Platinmohr (BERTHELOT, *A.* 110, 367) oder mit Chromsäuregemisch (RIBAN, *Bl.* 24, 19).

Der durch Synthese gewonnene Campher gleicht dem natürlichen in der Krystallform, dem Schmelzpunkt, Löslichkeit und dem allgemeinen chemischen Verhalten, nur zeigt der künstliche Campher ein verschiedenes Drehungsvermögen. Aus dem linksdrehenden Camphen entsteht bei der Oxydation ein linksdrehender Campher u. s. w. — *Darstellung.* Wird in China, Japan und auf der Insel Formosa durch Destillation des klein geschnittenen Holzes von Laurus Camphora mit Wasserdampf gewonnen. Je älter der Baum ist, um so reicher ist er an Campher. Dieser findet sich hauptsächlich im Stamm und in der Wurzel der Bäume. Man verwendet nur Bäume, die über 200 Jahre alt sind; sie liefern dann 3 % Rohprodukt (YOSHIDA, *Soc.* 47, 779). Der Rohcampher enthält ein Oel beigemengt, von dem man ihn durch Pressen befreit (RORETZ, *J.* 1875, 1158). Das vom Campher abgepresste Oel wird mit Wasser destillirt, bis $^2/_3$ des Oeles verflüchtigt sind, dann scheidet sich im Rückstande wieder Campher aus. Die Reinigung des Camphers geschieht durch Sublimation in gläsernen Kolben, unter Zusatz von Kalk und Thon. — Hexagonale Krystalle (DESCLOIZEAUX, *J.* 1859, 508). Spec. Gew. = 0,992 bei 10°. Kleine Stückchen Campher rotiren lebhaft auf Wasser; bringt man auf das Wasser eine Spur Fett oder Oel, so hört das Rotiren sofort auf. Schmelzp.: 175°; Siedep.: 204° (GAY-LUSSAC). Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Drehungsvermögen des Camphers ist $[\alpha]_D = + 55,4° - \alpha.q$, wo q die in 100 Thln. Lösung enthaltene Menge Lösungsmittel bedeutet, und der Coëfficient α von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Es ist α = 0,1372 für Alkohol; = 0,04383 für Essigäther; = 0,1630 für Benzol. Für absoluten Alkohol ist $[\alpha]_D = 54,38° - 0,1614.q + 0,000369.q^2$ (LANDOLT, *A.* 189, 334). Molekularbrechungsvermögen = 74,43 (ber. = 74,2); im Campher

kommt daher keine doppelte Bindung von Kohlenstoffatomen vor (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Sehr wenig löslich in Wasser; löslich in 0,8 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,806) bei 12° (SAUSSURE); leicht löslich in Aether, Aceton, $CHCl_3$, Benzol. 1 Thl. Campher absorbirt bei 0° und 725 mm 0,88 Thle. (308 Vol.) SO_2 und verflüchtigt sich dabei; Chlor, in diese Lösung geleitet, wird völlig verschluckt unter Bildung von SO_2Cl_2 (Darstellung von Sulfurylchlorid) (H. SCHULZE, *J. pr.* [2] 24, 171) (Eisessig verhält sich gegen SO_2 und Cl wie Campher). Bei längerem Kochen von Campher mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Essigsäure, Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5$, Hydrooxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ und syrupartige Säuren (KACHLER, *B.* 13, 487). Neutrale Chamäleonlösung wirkt, selbst bei Siedehitze, nur wenig auf Campher ein; mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht aber, in der Wärme, leicht Camphersäure (GROSSER, *B.* 14, 2507). Von Salpetersäure wird Campher zu Camphersäure oxydirt; bei längerer Einwirkung von starker Salpetersäure entstehen aufserdem und finden sich in den Mutterlaugen von der Darstellung der Camphersäure: Camphoronsäure, Hydrooxycamphoronsäure, Dinitrocapronsäure $C_6H_{10}(NO_2)_2O_2$, die Säuren $C_7H_{12}O_5$ (?) und $C_9H_{12}O_7$ (KACHLER, *B.* 193, 143). Aufserdem bildet sich eine flüchtige Verbindung von Campher und N_2O_5. Unterchlorige Säure wandelt den Campher in Monochlorcampher um. Chlor wirkt auf Campher nicht ein (H. SCHULZE; CLAUS, *J. pr.* 25, 257). Brom erzeugt ein Additionsprodukt, das leicht in HBr und gebromten Campher zerfällt. Jod scheint sich in der Kälte mit Campher zu verbinden, beim Kochen mit Jod entweicht HJ, und es werden Carvakrol $C_{10}H_{13}.OH$, a-Aethyl-o-Xylol, a-Tetramethylbenzol und der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ gebildet (ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2259; vgl. ARMSTRONG, EASKELL, *B.* 11, 151). Erhitzt man bis auf 250°, so treten Gase und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (hauptsächlich C_8H_{10}, C_9H_{12}, $C_{10}H_{14}$, $C_{11}H_{16}$) auf (RAYMAN, PREIS, *B.* 13, 346). Bei wiederholtem Erhitzen mit Chlorjod auf 200° liefert der Campher schliefslich CCl_4, C_2Cl_6 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 (RUOFF). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 200° entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 163°) und daneben CO, C_9H_{16} (Siedep.: 135—140°) (WEYL, *B.* 1, 96). Natriumamalgam wirkt sehr langsam auf eine Lösung von Campher in Alkohol (JACKSON, *Am.* 6, 407); mit freiem Natrium entsteht Borneol $C_{10}H_{18}O$ (JACKSON, MENCKE, *Am.* 5, 271). Erwärmt man eine Lösung von Campher in Toluol mit Natrium, so entsteht Natriumcampher und Natriumborneol. Leitet man CO_2 in das Gemenge der beiden Natriumverbindungen, so erhält man die Salze der Carbonsäuren $C_{10}H_{15}O.CO_2Na$ und $C_{10}H_{17}O.CO_2Na$. Mit CS_2 entsteht die Verbindung $C_{24}H_{18}S_3O_2$. Mit Jod oder Jodcyan liefert das Gemisch der Natriumverbindungen Jodcampher $C_{10}H_{15}JO$, mit Cyan Cyancampher, während mit Chloroform nur Acetylen entweicht und Campher zurückgebildet wird (HALLER, *Dissertation. Nancy*, 1879; S. 41). Beim Einleiten von Luft in das Gemenge der Natriumsalze entstehen Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$ und Harze (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 75). Produkte aus Campher und Natrium: KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 494. PCl_5 erzeugt mit Campher das Chlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$; Phosphorchlorobromid liefert bei 164° schmelzende Nadeln $C_{10}H_{14}Br_4$ (s. Bd. I, S. 207). P_2O_5 zerlegt Campher fast glatt in Cymol $C_{10}H_{14}$, wenig m-Isocymol, a-Tetramethylbenzol, Decylen C_5H_{10} und Wasser (ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2259). Auch mit P_2S_5 entstehen Cymol und m-Isocymol und daneben Thiocarvakrol $C_{10}H_{13}.SH$. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entstehen, aufser Cymol, noch die homologen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocuminol, Laurol $C_{11}H_{16}$ (FITTIG, KÖBRICH. JILKE, *A.* 145, 129) und aufserdem Kresol $C_7H_7(OH)$ (ROMMIER, *Bl.* 12, 383), Sumpfgas (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 87) u. a. Körper. REUTER (*B.* 16, 694) erhielt bei dieser Reaktion: Toluol, Pseudocumol, Cymol, α- und β-Laurol, (kein Xylol), o-Kresol und in H_2SO_4 unlösliche Kohlenwasserstoffe. Nach ARMSTRONG und MILLER (*B.* 16, 2255) erhält man (aus 1 Thl.) Campher und (2 Thln.) $ZnCl_2$: Camphoron $C_9H_{14}O$, Carvakrol, m-Cymol (aber kein p-Cymol), (a-)Aethyl-o-Xylol, a-Tetramethylbenzol und den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$. Beim Glühen von Campher mit Zinkstaub treten ebenfalls Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} auf: Toluol, p-Xylol, wenig Benzol, Pseudocumol (?), Cymol (?), aber kein Laurol $C_{11}H_{16}$ (SCHRÖTTER, *B.* 13, 1621). Beim Erwärmen von Campher mit Vitriolöl entsteht Campherphoron $C_9H_{13}.OH$. Campher mit koncentrirter Salzsäure auf 170° erhitzt, zerfällt in Wasser und Cymol (ALEXEJEW, *Ж.* 12, 187). Durch Kochen mit alkoholischem Kali entstehen aus Campher: Borneol und Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$; erhitzt man bis auf 280°, so entstehen Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ und ein bei 238—240° siedendes Oel $C_{15}H_{24}O$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 99), nach KACHLER entsteht, bei längerem Kochen von Campher mit alkoholischem Kali blos Campholsäure. Letztere Säure wird auch erhalten, wenn man Campher über erhitzten Natronkalk leitet. Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 220° entsteht Bornylamin $C_{10}H_{19}N$. Campher verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Säurechloride sind auf ihn ohne Wirkung. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Campheroxim und mit Phenylhydrazin zu der Verbindung $C_{10}H_{16}.N_2H(C_6H_5)$. Verbindet sich nicht direkt mit Phenylcarbimid. Verhalten von Campher

gegen Aldehyd: CAZENEUVE, *Bl.* 36, 650. — Campher, Hunden innerlich eingegeben, geht in den Harn als Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ und Uramidocamphoglykuronsäure über.

Rationale Formeln des Camphers. $CH_3.C\langle^{CH-CH_2}_{CO-CH_2}\rangle CH.C_3H_7$ (FLEISCHER, KEKULÉ, *B.* 6, 931). $CH_3.C\langle^{CH_2.CH_2}_{CO.CH_2}\rangle C.C_3H_7$ (BRÜHL, *B.* 21, 469). Formeln von: KACHLER, *A.* 169, 205; ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2260.

Jodwasserstoffcampher $HJ.C_{10}H_{16}O$. *Bildung.* Beim Kochen von Campher mit Jod und Destilliren des erhaltenen Produktes (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 936). — Sehr zerfliefsliche Krystalle.

Nitrat $2C_{10}H_{16}O.N_2O_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Campher mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37); verflüchtigt sich beim Destilliren mit der Salpetersäure (KACHLER, *A.* 159, 283). — Farbloses Oel. Zersetzt sich beim Destilliren für sich. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, sofort in Salpetersäure und Campher. Löst sich unzersetzt in starkem Alkohol und Aether. Aetzende Alkalien wirken sogleich zersetzend ein, Pottaschelösung ist aber ohne Wirkung. Entwickelt, beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure, salpetrige Dämpfe.

Fluorborcampher $BFl_3.C_{10}H_{16}O$. *Darstellung.* Durch direkte Vereinigung der Komponenten (LANDOLPH, *J.* 1878, 640). — Feine Nadeln. Schmilzt gegen 70°. Sehr unbeständig. Entwickelt beim Erhitzen CO, C_2H_4, C_3H_6, C_6H_{10} (Siedep.: 80—90°), C_7H_{12} (Siedep.: 120—130°), Cymol $C_{10}H_{14}$ und polymere (?) Cymole (Siedep.: 310—320°).

Chloralhydratcampher $C_2HCl_3O.H_2O + C_{10}H_{16}O$. *Darstellung.* Durch Zusammenreiben der Komponenten (ZEIDLER, *J.* 1878, 645). — Erstarrt nicht bei —20°. Spec. Gew. = 1,2512. $[\alpha]_D$ = 33,45°. Mischt sich mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$; wird durch Wasser oder bei der Destillation in Campher und Chloralhydrat zerlegt.

Chloralalkoholatcampher $C_2HCl_3O.C_2H_6O + C_{10}H_{16}O$ (?). Erstarrt nicht bei —20°. Spec. Gew. = 1,1777. $[\alpha]_D$ = 36,9° (ZEIDLER).

Glykosecampher $C_6H_{12}O_6$ und **Rohrzuckercampher** werden wie Benzaldehydglykose dargestellt und verhalten sich wie diese (H. SCHIFF, *A.* 244, 28).

Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von 1 Thl. Campher mit $1^1/_3$ Thl. PCl_5 in der Kälte (SPITZER, *A.* 196, 262). Erwärmt sich das Gemenge, so tritt HCl aus, und man erhält chlorreichere Produkte, aber keinen Körper $C_{10}H_{15}Cl$ (SPITZER, *M.* 1, 312; vgl. PFAUNDLER, *A.* 115, 29). Unterwirft man im letzteren Falle das Produkt der Destillation, so geht Cymol $C_{10}H_{14}$ über (LUGININ, LIPPMANN, *A. Spl.* 5, 260). Dasselbe Chlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ entsteht beim Chloriren von Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 361). — Feine Nadeln (aus Alkohol); rhombische Krystalle (aus Aether oder $POCl_3$). Schmelzp.: 155—155,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Verliert im feuchten Zustande sehr leicht HCl. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, tritt HCl aus, und es entsteht ein sauerstoffhaltiger Körper (Campher?). Beim Schmelzen mit Natrium wird Camphen $C_{10}H_{16}$, neben wenig Cymol und einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (?), gebildet. Aus Campherchlorid, Alkyljodiden und Natrium entstehen Homologe des Camphens; z. B. bei Anwendung von Aethyljodid Aethylcamphen $C_{10}H_{15}.C_2H_5$. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Camphersäure und ein flüchtiges Oel $C_{24}H_{35}ClO_3$ (BALLO, *A.* 197, 336).

Monochlorcampher $C_{10}H_{15}ClO$. a. α-Chlorcampher. *Darstellung.* Durch Eintragen von Campher in eine koncentrirte, wässerige Lösung von unterchloriger Säure (WHEELER, *A.* 146, 81). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°; zerlegt sich bei 200° unter Entwickelung von HCl. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure nur sehr langsam angegriffen. Scheidet, beim Kochen mit Alkohol und Silbernitrat, AgCl aus. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Oxycampher über.

b. β-Chlorcampher. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor (aus 1200 g NaCl bereitet) in die Lösung von 760 g Campher in 230 g absolutem Alkohol (CAZENEUVE, *Bl.* 38, 9; 39, 501). Beim Schmelzen von Chlorcamphocarbonsäure $C_{11}H_{15}ClO_3$ (R. SCHIFF, PULITI, *B.* 16, 888). — Orthorhombische Tafeln (aus Aether) (CAZENEUVE, MOREL, *Bl.* 44, 161). Schmelzp.: 92—92,5° (BALBIANO, *G.* 17, 96). Destillirt fast unzersetzt bei 240 bis 247° (C.). Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_j = +90°$ (C.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Etwas löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und in kochendem Alkohol. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Wird durch Aufkochen mit alkoholischem Kali oder mit $AgNO_3$ nicht verändert. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° entsteht erst Campher und dann Borneol. Regenerirt mit Natriumamalgam Campher. Auch beim Erhitzen mit Natronkalk wird Campher gebildet, während, beim Ueberleiten der Dämpfe von Campher über roth-

glühenden Kalk, Phenol entsteht. Liefert mit Phenylhydrazin dieselben Produkte wie Bromcampher. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Camphersäure oxydirt (BALBIANO, *G.* 17, 243).

c. *γ*-Chlorcampher (?). *Bildung.* Entsteht, neben *β*-Chlorcampher, beim Chloriren einer alkoholischen Campherlösung und findet sich in den Mutterlaugen, welche beim Abscheiden und Umkrystallisiren des *β*-Chlorcamphers erhalten werden (CAZENEUVE, *Bl.* 39, 116). — Baumartige Krystalle. Schmelzp.: 100°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 230—237°. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +90°$. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Wird durch Kochen mit Alkohol und $AgNO_3$ nicht verändert. Wandelt sich, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in *β*-Chlorcampher um. Wirkt auf Phenylhydrazin langsamer ein, als *β*-Chlorcampher, liefert aber dieselben Produkte (BALBIANO, *G.* 17, 97). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Camphersäure oxydirt (BALBIANO, *G.* 17, 243).

Dichlorcampher $C_{10}H_{14}Cl_2O$. a. *α*-Dichlorcampher. *Darstellung.* Man leitet, bis zur Erschöpfung, Chlor in eine auf 80—90° erwärmte Lösung von 76 Thln. Campher in 23 Thln. absoluten Alkohol, wäscht das Produkt mit heifsem Wasser und löst es dann in dem gleichen Volumen Alkohol (von 93%). Die Lösung wird durch Kochsalz und Eis abgekühlt und der erhaltene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (CAZENEUVE, *Bl.* 37, 454). Derselbe (?) Dichlorcampher entsteht bei der Einwirkung von $SO_2.Cl_2$ auf Campher (E. DUBOIS, *J.* 1882, 770). — Orthorhombische Prismen. Spec. Gew. = 4,2; Schmelzp.: 96°. Sublimirt zwischen 96° und 200° unzersetzt. Entwickelt oberhalb 200° Salzsäure und destillirt bei 263°. Rechtsdrehend; $[\alpha]j = +57,3°$ (für die Lösung in Alkohol oder $CHCl_3$). Wenig löslich in heifsem Wasser, gar nicht in kaltem. Wenig löslich in kaltem Alkohol, fast in jedem Verhältniss löslich in heifsem. Löslich in Aether; sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, sehr wenig in heifser Essigsäure.

b. *β*-Dichlorcampher. *Darstellung.* Findet sich in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des *α*-Dichlorcamphers. Diese Laugen werden mit Wasser gefällt, der Niederschlag auf Gypsplatten gebracht, dann mit Alkohol (von 40%) gewaschen und in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird in ein Kältegemisch gebracht und mit wenig Eiswasser versetzt (CAZENEUVE, *Bl.* 38, 8). — Undeutliche Krystalle. Wird bei 70° weich und schmilzt bei 77°. Rechtsdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]j = +60,6°$. In kaltem Alkohol viel leichter löslich, als *α*-Dichlorcampher. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol.

Trichlorcampher $C_{10}H_{13}Cl_3O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenen Monochlorcampher (CAZENEUVE, *J.* 1884, 1063). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 54°. Rechtsdrehend: $[\alpha]j = +64°$. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Campherbromid $C_{10}H_{16}O.Br_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer Lösung von Campher $CHCl_3$ mit Brom (SWARTS, *J.* 1862, 462; LAURENT, *Berz. Jahresber.* 21, 353). — Rothes Krystallpulver. Zersetzt sich an der Luft äufserst schnell unter Entwickelung von Brom. Zerfällt beim Erhitzen für sich in HBr und

Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO = C_8H_{14}\langle{}^{CH}_{\ddot{C}.OBr}$ (?). *Darstellung.* Man übergiefst allmählich 13 Thle. Campher mit 12 Thln. Brom, erhitzt das Gemenge auf 130° und löst es dann in 12 Thln. Ligroïn. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Ligroïn oder Alkohol umkrystallisirt (MAISCH, *J.* 1873, 499). Aus den Mutterlaugen scheidet sich ein Oel ab, welches beim Erhitzen auf 200—220° noch Bromcampher liefert (GAULT, *J.* 1874, 538). — Man löst 30 Thle. Campher und 32 Thle. Brom in 18 Thln. Chloroform und destillirt dieses nach einigen Stunden ab. Der im Rückstand befindliche Bromcampher wird mit Alkohol gewaschen und aus Aether umkrystallisirt (KELLER, *J.* 1880, 726). — Monokline Prismen (aus Alkohol) (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 110; BODEWIG, *J.* 1881, 626). Schmelzp.: 76°; Siedep.: 274° (PERKIN, *A. Spl.* 4, 125). Sublimirt schwer bei gewöhnlicher Temperatur. Spec. Gew. = 1,437—1,449 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1073). Molekularbrechungsvermögen = 90,71 (ber. = 88,2); im Monobromcampher ist daher — abweichend vom Campher — eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Riecht wie Campher. Rechtsdrehend; in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = 139°$ (MONTGOLFIER). Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, CCl_4, Benzol. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Camphersäure und Bromnitrocampher. Wird von alkoholischer Chamäleonlösung zu Camphersäure oxydirt (BALBIANO, *G.* 17, 242). Mit Brom entsteht bei 120° *α*-Dibromcampher und mit überschüssigem Brom bei 125—130° *β*-Dibromcampher (ARMSTRONG, MATTHEWS, *B.* 11, 150). Giebt beim Erhitzen mit Chlorzink auf 150—160° HBr, Hexahydro-p-Xylol C_8H_{16} (R. SCHIFF, *B.* 13, 1407), Phenole (Siedep.: 205—220° und besonders von 220—230°, wahrscheinlich Carvakrol enthaltend) und daneben wasserstoffärmere Phenole (R. SCHIFF, *G.* 11, 532). Brom-

campher, in Toluol gelöst, wird von Natrium in Natriumcampher $C_{10}H_{15}O.Na$ übergeführt; mit nascirendem Wasserstoff oder alkoholischem Kali behandelt, geht er in Campher über (SCHIFF; vgl. SILVA, *Bl.* 23, 230). PCl_5 ist auf Bromcampher selbst bei 100° ohne Wirkung (R. SCHIFF, *B.* 14, 1378; KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 205). Liefert mit freiem Hydroxylamin Campheroxim $C_{10}H_{17}NO$; salzsaures Hydroxylamin reagirt aber nicht mit Bromcampher (GOLDSCHMIDT, KOREFF, *B.* 18, 1635). Liefert mit Phenylhydrazin Camphyldiphenylhydrazin $C_{22}H_{28}N_4$.

Additionsprodukte $6C_{10}H_{15}BrO.HBr$. Oel; erstarrt bei längerem Stehen zu Schuppen (SWARTS, *J.* 1862, 463; *Z.* 1866, 628). — $C_{10}H_{15}BrO.Br_2$ (?). Krystallinische Masse (PERKIN, *A. Spl.* 4, 126). Ist flüssig und sehr unbeständig (SWARTS, *Z.* 1866, 628).

Dibromcampher $C_{10}H_{14}Br_2O$ (KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 205). a. α-Dibromcampher. *Bildung.* Aus Bromcampher mit Brom (KACHLER, SPITZER) oder mit PBr_5 (SWARTS, *B.* 15, 1621). — *Darstellung.* Man erhitzt Monobromcampher mit (1 Mol.) Brom und etwas $CHCl_3$ am Rückflusskühler und lässt den erhaltenen Syrup längere Zeit stehen. Es scheidet sich α-Dibromcampher ab, den man aus Alkohol umkrystallisirt (KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 486). — Rhombische Krystalle (aus Ligroïn) (ZEPHAROVICH, *M.* 3, 231). Schmelzp.: 61°. Mit Wasserdämpfen flüchtig; zersetzt sich bei der Destillation für sich. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Ligroïn. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 20° 22 Thle. (SWARTS). Wird von Wasser bei 120° kaum angegriffen. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Monobromcampher (R. SCHIFF, *B.* 14, 1379). Wird, in alkoholisch-ätherischer Lösung, von Natriumamalgam in Monobromcampher und endlich in Campher zurück verwandelt. Wird von gewöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen; bei anhaltendem Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen koncentrirter und rauchender Salpetersäure entstehen $CHBr(NO_2)_2$, Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5$ und Oxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$ (KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 554). PCl_5 und PBr_5 wirken auf α-Dibromcampher nicht ein. Mit Natrium und CO_2 wird Camphocarbonsäure gebildet. Giebt mit Chloralhydrat eine teigige Verbindung (SWARTS, *B.* 15, 2135).

b. β-Dibromcampher. *Bildung.* Beim Erhitzen von Monobromcampher oder α-Dibromcampher mit überschüssigem Brom auf 120—125° (K., S.; vgl. SWARTS, *B.* 15, 1622). — *Darstellung.* Man erhitzt in Röhren von 75—80 cm Länge und 15—17 mm innerem Durchmesser ein Gemenge von 11 g Bromcampher und 12 g Brom 6—10 Stunden lang auf 110—120°. Der Röhreninhalt wird mit absolutem Alkohol und etwas Aether versetzt und der gefällte Niederschlag aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 486). — Tafeln des rhombischen Systems (aus Alkohol) (ZEPHAROVICH, *M.* 3, 231). Schmelzp.: 115°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kochendem Wasser, schwer in Essigäther und Ligroïn, leichter in Aether. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 20° 3,75 Thle. (SWARTS). Wandelt sich beim Erhitzen auf 120° in einer Atmosphäre von HBr in α-Dibromcampher um (SWARTS, *B.* 15, 2135). Giebt mit Silberacetat AgBr. Wird von PCl_5 nicht angegriffen, auch nicht von Wasser bei 130°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, KBr und ein Oel, aber keinen Bromcampher. Mit Natrium und CO_2 entstehen Harze, aber keine Camphocarbonsäure. Giebt mit PBr_5 Tribromcampher. Rauchende Salpetersäure erzeugt Dibromnitrocampher. Mit Natriumamalgam werden Campher und wenig Oxycampher gebildet. Verbindet sich nicht mit Chloralhydrat. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin.

Tribromcampher $C_{10}H_{13}Br_3O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Dibromcampher mit PBr_5, im Rohr, auf 100° (DE LA ROYÈRE, *Bl.* 38, 580). — Prismen. Gleicht dem Monobromcampher. Schmelzp.: 63—64°. Löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in kaltem. Löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Wird von nascirendem Wasserstoff in Campher zurück verwandelt.

Chlorbromcampher $C_{10}H_{14}ClBrO$. a. α-Derivat. *Bildung.* Man erhitzt Chlorcampher mit (1 Mol.) Brom 5 Stunden lang, im Rohr, auf 100°, wäscht das Produkt mit warmem Wasser und dann mit warmem, etwas alkalihaltigem Wasser und hierauf mit kaltem Alkohol (von 80 %). Das Ungelöste wird auf einige Stunden an die Sonne gestellt und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (CAZENEUVE, *Bl.* 44, 116). — Nadeln oder rektanguläre Tafeln (aus Alkohol). Orthorhombische Prismen (CAZENEUVE, MOREL, *Bl.* 44, 164). Schmelzp.: 98°. Rechtsdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]j = +78°$. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem und in Aether. Wird von alkoholischem Silberacetat bei 120° nicht angegriffen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$.

b. β-Derivat. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von Chlorcampher mit (1 Mol.) Brom (CAZENEUVE, *Bl.* 44, 118). — Trimetrische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 51,5°. Rechtsdrehend; $[\alpha]j = +51°$. In kaltem Alkohol leichter löslich als das α-Derivat. Sehr leicht löslich in Aether. Die Lösungen in Alkohol und

besonders in Aether zersetzen sich theilweise beim Stehen an der Luft (Unterschied vom α-Derivat). Zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischem Silbernitrat.

Jodcampher $C_{10}H_{15}JO$. *Bildung.* Durch Behandeln von Natriumcampher mit Jod oder mit Jodcyan (HALLER, *Dissertation,* Nancy 1879). — *Darstellung.* Man bereitet sich Natriumcampher durch Eintragen von 9 Thln. Natrium in eine Lösung von 100 Thln. Campher in 500 Thln. Toluol und giefst die Lösung von (1 Mol.) Jod in Benzol hinzu. Nach beendeter Reaktion wird die Benzollösung an der Luft verdunstet und der Rückstand vom ausgeschiedenen Campher abgesogen. Das ölige Filtrat entfärbt man durch Sodalösung, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird an der Luft verdunstet und dann durch Erwärmen auf höchstens 80—90° vom Campher befreit. Das rückständige Oel erstarrt in der Kälte. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Trimetrische Prismen. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +160,42°$. Schmelzp.: 43—44°. Entwickelt bei 150° Jod. Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von $AgNO_3$ und wässeriger Kalilauge nicht angegriffen. Beim Kochen mit koncentrirtem, alkoholischem Kali scheint Oxycampher zu entstehen.

Nitrocampher $C_{10}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{15}(NO_2)O$. a. α-Derivat. *Bildung.* Durch Reduktion von α-Chlornitrocampher (CAZENEUVE, *Bl.* 47, 920). — *Darstellung.* Man kocht 5 Minuten lang 300 g rohen Chlornitrocampher mit 1500 g Alkohol (von 93°) und Kupferzink (dargestellt durch Uebergiefsen von 600 g granulirtem Zink mit 1 l einer 10 procentigen Kupfervitriollösung). Man lässt erkalten, fällt das gelöste Kupfer durch Zinkstaub und destillirt von der abgegossenen Lösung $^2/_3$ ab. Zum heifsen Rückstand giebt man 120 g Na_2CO_3, gelöst in wenig heifsem Wasser, füllt dann mit Wasser bis zu 2 l auf, kocht 10 Minuten lang und entfärbt die Lösung mit Thierkohle. Die filtrirte Lösung wird durch HCl gefällt, der gewaschene Niederschlag abgepresst und mit kaltem Alkohol von 60% gewaschen, der β-Nitrocampher aufgelöst und α-Nitrocampher zurück lässt. — Monokline (MOREL, *Bl.* 47, 922) Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 100—101°. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Linksdrehend; für eine alkoholische Lösung von 3,33% ist $[\alpha]_j = -7,5°$; für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei 0,76% $[\alpha]_j = -140°$; bei 5,206% $[\alpha]_j = -102°$; bei 19,978% $[\alpha]_j = -98°$. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, unter Bildung von NH_3 und HNO_3. Löst sich in Salpeterschwefelsäure unter Bildung von Camphersäure. Auch beim Kochen mit Alkohol und Zink entsteht Camphersäure. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Kalilauge.—Reagirt sauer; zerlegt Carbonate. Verbindet sich mit Basen und Alkoholen.

Salze: CAZENEUVE, *Bl.* 49, 92. — $Na.C_{10}H_{14}NO_3$. Krystallbüschel (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D = +289°$. — $K.\bar{A}$. Krusten. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Kleine Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man kocht Chlornitrocampher mit Alkohol und gekörntem Zink, das mit gefälltem Kupfer bedeckt ist. — Orthorhombische Tafeln (aus Alkohol von 93%). Sehr wenig löslich in Wasser und Aether. $[\alpha]_D = +275°$. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, grüne Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol.

b. β-Derivat. *Bildung.* Durch Reduktion von β-Chlornitrocampher (CAZENEUVE, *Bl.* 47, 925). — *Darstellung.* Siehe das α-Nitroderivat. — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97—98°. Löst sich in wässerigem Alkohol (Unterschied vom α-Derivat). Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend (bei 3,33% ist $[\alpha]_j = +7,5°$), die Lösung in Benzol linksdrehend (bei 3,33% ist $[\alpha]_j = -75°$). Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blutroth gefärbt. Sehr unbeständig; wird durch kochende Alkalien zerstört. — Verbindet sich mit Basen; die Salze sind viel löslicher als jene des α-Derivates.

β-Derivat (?). *Bildung.* Beim Vermischen von Bromnitrocampher mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln desselben, in ätherischer Lösung, mit Zink und Schwefelsäure (R. SCHIFF, *B.* 13, 1403). – Bröckelige Substanz. Schmelzp.: 83°. Phenolartig; löst sich sehr leicht in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid granatroth gefärbt. Liefert, beim Erhitzen mit Salpetersäure, Camphersäure. Zerfällt, beim Erhitzen im Wasserdampfstrome, in Camphersäure, resp. deren Anhydrid und NH_3. Giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Wird von Natriumamalgam zu Amidocampher reducirt.

Chlornitrocampher $C_{10}H_{14}Cl(NO_2)$. *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen, neben etwas Camphersäure, beim Erwärmen von Chlorcampher (aus Chlorcamphocarbonsäure) mit sehr koncentrirter Salpetersäure (R. SCHIFF, PULITI, *B.* 16, 888). Man destillirt das Produkt mit Wasser und behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol, wobei

α-Chlornitrocampher zurück bleibt. Zink-Kupfer, in Gegenwart von Alkohol, führt die beiden Chlornitrocampher in zwei isomere Nitrocampher über.

a. α-Derivat. Entsteht auch, neben β-Chlorcampher, bei raschem Einkochen von 200 g β-Chlorcampher mit 800 g rauchender Salpetersäure, bis das Totalgewicht der Lösung 400 g beträgt (CAZENEUVE, *Bl.* 39, 504). Man fällt mit Wasser, behandelt den mit NH_3 gewaschenen Niederschlag mit kaltem Alkohol mit 80%, und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol (von 93°) um (C., *Bl.* 47, 926). — Kleine, orthorhombische Prismen (CAZENEUVE, MOREL, *Bl.* 44, 164). Schmelzp.: 95°. [α]j = —62°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

b. β-Derivat. Mikroskopische, baumförmige Gebilde (aus Alkohol von 93%); erweicht bei 91° und schmilzt bei 98° (CAZENEUVE, *Bl.* 47, 927). Schmelzp.: 110° (SCH., P.), Zersetzt sich unterhalb 200° (CAZENEUVE, *Bl.* 41, 286). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether u. s. w. Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Wird schon durch kalte Alkalien zersetzt, unter Bildung von Nitrocampher (SCH., P.).

Beim Einleiten von Chlor in eine kalische Lösung von Nitrocampher scheidet sich der Körper $C_{30}H_{43}Cl_2N_3O_{11}$ aus (R. SCHIFF, *G.* 11, 26). Derselbe krystallisirt aus wässerigem Alkohol, schmilzt bei 110° und löst sich nicht in Säuren und Alkalien.

Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes von Nitrocampher entsteht ein **Niederschlag** $C_{30}H_{43}Br_2N_3O_{11}$ der aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirt und bei 94—95° schmilzt (R. SCHIFF, *G.* 11, 22). Derselbe ist in Säuren und Alkalien unlöslich, löst sich aber ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Wird von wässerigen Alkalien beim Kochen nicht verändert; beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Nitrocampher. Erhitzt man eine Lösung des Körpers in Toluol mit Natrium, so werden Nitrocampher und Bromnitrocampher gebildet.

Bromnitrocampher $C_{10}H_{14}BrNO_3 = C_{10}H_{14}Br(NO_2)O$. *Bildung.* Entsteht, neben Camphersäure, beim Erwärmen von Bromcampher mit Salpetersäure (R. SCHIFF, *B.* 13, 1402; CAZENEUVE, *Bl.* 42, 69). — Orthorhombische Prismen (CAZENEUVE, MOREL, *Bl.* 44, 165). Schmelzp.: 104—105°. Linksdrehend; [α]j = —27° (C.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Alkalien und Säuren. Entwickelt beim Erhitzen für sich oder mit Vitriolöl Brom und salpetrige Dämpfe. Wird von Reduktionsmitteln, auch durch alkoholische Kalilauge, zunächst in Nitrocampher übergeführt.

Dibromnitrocampher $C_{10}H_{13}Br_2NO_3 = C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von β-Dibromcampher mit rauchender Salpetersäure (KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 218; 4, 566). — Nadeln oder trimetrische Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Zinn und Eisessig zu Amidocampher reducirt.

Amidocampher $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{15}(NH_2)O$. *Bildung.* Durch Behandeln einer Lösung von Nitrocampher in Kalilauge mit Natriumamalgam (R. SCHIFF, *B.* 13, 1404). Beim Behandeln von Dibromnitrocampher mit Zinn und Eisessig (KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 567). — Wachsartig. Riecht durchdringend. Siedet unzersetzt bei 246,4°. Starke Base. Bläut Lackmus. Entwickelt mit $CHCl_3$ und alkoholischem Kali Geruch nach Carbylaminen. Reducirt FEHLING'sche Lösung, Silber- und Quecksilbersalze, ganz wie Hydroxylamin. Liefert, mit salpetriger Säure, Oxycampher. Zersetzt sich langsam unter Entbindung von NH_3. Beim Destilliren des salzsauren Salzes mit Wasser entstehen die Körper $C_{20}H_{31}NO_2$ und $C_{10}H_{15}N$. — $C_{10}H_{17}NO.HCl$. Nadeln. — $(C_{10}H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Camphimid $C_{10}H_{15}N$. *Darstellung.* Man destillirt salzsauren Amidocampher mit Wasser, solange noch gelbe Nadeln von Dicamphorilimid übergehen. Aus dem Rückstand scheidet Kalilauge Camphimid ab (R. SCHIFF, *B.* 13, 1406). — Fest. Riecht coniinartig; giebt mit HNO_2 Diazocampher. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Diazocampher $C_{10}H_{14}N_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Camphimid mit KNO_2 bei 0° (R. SCHIFF, *B.* 14, 1375). — Grofse, gelbe Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 73—74°. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Amidocampher reducirt. Zerfällt beim Erhitzen in Stickstoff und Dehydrocampher.

Dehydrocampher $C_{10}H_{14}O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diazocampher auf 140° (R. SCHIFF, *B.* 14, 1376). $C_{10}H_{14}N_2O = C_{10}H_{14}O + N_2$. — Krystallinisch. Schmelzp.: 160°. Riecht wie Campher. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. PCl_5 wirkt in der Wärme ein, ohne HCl zu entwickeln.

Dicamphorilimid $C_{20}H_{31}NO_2$. *Darstellung.* Siehe Camphimid (SCHIFF). — Gelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Säuren.

Campheroxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}N.OH$. *Bildung.* Aus Campher und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 497). — *Darstellung.* Wie bei Mesityloxim (s. Bd. I, S. 826). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 115°. Destillirt unter ganz geringer Zersetzung (Abspaltung von Wasser) bei 249—250°. Riecht intensiv nach Campher. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren. Wird durch Erhitzen mit koncentrirter

Salzsäure auf 100—120° nicht zersetzt. Wird von Natriumamalgam oder Zinkstaub und Kalilauge nicht verändert. Mit Alkohol und Natrium entsteht Bornylamin $C_{10}H_{19}N$. Beim Behandeln mit Sn + HCl, Zink und Essigsäure entsteht Campheroxim-Anhydrid (Bd. I, S. 1164) (LEUCKART, BACH, *B.* 20, 110).

Aus der Gefrierpunktserniedrigung einer Benzollösung des Campheroxims ergiebt sich die Molekularformel $(C_{10}H_{17}NO)_2$ (BECKMANN, *B.* 21, 767).

Salze: NÄGELI, *B.* 16, 2981. — $Na.C_{10}H_{16}NO$. *Darstellung.* Man vermischt Natriumäthylat mit (2 Mol.) Campheroxim, gelöst in Aether. — Pulver. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem. — $C_{10}H_{17}NO.HCl$. *Darstellung.* Man leitet trockenes Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Campheroxim. — Pulver. Wenig löslich in Wasser, leicht in Weingeist und Säuren.

Aethyläther $C_{12}H_{21}NO = C_{10}H_{16}NO.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Campheroxim, Natriumäthylat und Aethyljodid (N.). — Flüssig. Siedep.: 208—210°.

Verbindung $C_{24}H_{28}S_3O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 100 g Campher und 9 g Natrium in 500 g Xylol mit CS_2 (HALLER, *Dissertation*, Nancy 1879, S. 37). Man schüttelt das Produkt mit Wasser, verdunstet die wässerige Lösung im Wasserbade und krystallisirt den gebildeten Niederschlag, nach dem Waschen mit Alkohol, aus Benzol um. — Goldglänzende Nadeln (aus Benzol). Etwas löslich in siedendem, absolutem Alkohol, sehr leicht in CS_2. Wird von Alkalien nicht angegriffen.

Cyancampher $C_{10}H_{15}(CN)O$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Cyangas in frisch bereiteten Natriumcampher (mit Campher, Toluol und Natrium), wie bei Jodcampher (HALLER, *Dissertation*, Nancy 1879). Die Toluolschicht wird abgehoben, mit Wasser gewaschen und dann wiederholt mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Man neutralisirt die alkalische Lösung mit HCl und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus Aether um. — Grofse, zugespitzte, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 127 bis 128°. Verflüchtigt sich theilweise schon bei 100°. Siedet unter Zersetzung bei 250°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +44°41'$. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und in Natronlauge. Im trockenen Zustande beständig; die alkoholische Lösung zersetzt sich bei mehrtägigem Stehen. Natrium greift eine Lösung von Cyancampher in Benzol nicht an. Eine eisessigsaure Lösung wird durch Zn oder Sn nicht verändert. Brom erzeugt Bromcyancampher. Lässt sich der Natronlösung durch Aether entziehen. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in NH_3 und Oxycamphocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$. Wird von Oxydationsmitteln in HCN und Camphersäure übergeführt (H., *J.* 1881, 327). Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 100°, in Campher, NH_4Cl und CO_2. Beim Kochen mit Alkohol entstehen HCN und Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$.

Bromcyancampher $C_{10}H_{14}Br(CN)O$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von Cyancampher in CS_2 mit (1 Mol.) Brom (HALLER, *Dissertation*, Nancy 1879). Man erwärmt das Gemisch, verdunstet dann den Schwefelkohlenstoff und löst den zerriebenen Rückstand im Alkohol, unter Zusatz von Sodalösung. Man fällt die Lösung mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Prismen. Schmelzp.: 75°. Unlöslich in Wasser; in Alkohol, Aether und CS_2 leichter löslich als Cyancampher. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge.

Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH.OH\\CO\end{matrix}\right.$ (?). a. Aus Chlorcampher. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Chlorcampher mit alkoholischer Kalilauge auf 80° (WHEELER, *A.* 146, 83). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 137°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht nach Campher. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

b. Aus β-Dibromcampher. Identisch mit Campholensäure (Bd. I, S. 493). *Darstellung.* Man übergiefst 15 g β-Dibromcampher mit Alkohol (von 45%) und etwas Aether, giebt 120 g 2procentiges Natriumamalgam hinzu und kocht. Dann giebt man wieder 120 g Natriumamalgam hinzu, kocht 6 Stunden lang und verdunstet hierauf im Wasserbade. Den Rückstand übersättigt man mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird destillirt (KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 216). — Verhalten: KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 643. — Gelbliches, dickflüssiges Oel. Riecht terpentinölartig. Siedep.: 265,5° (kor.) bei 753,5 mm. Spec. Gew. = 1,00 bei 20°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Wird von Chromsäuegemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt. Mit konc. HNO_3 entstehen Nitrooxycampher und Oxycamphoronsäure und dann Oxalsäure. Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes auf 250° entsteht Campholensäureamid $C_{10}H_{17}NO$ (s. Bd. I, S. 991) (KACHLER, SPITZER, *B.* 17, 2400). — $Na.C_{10}H_{15}O_2$. Scheidet sich als Krystallmasse ab, beim Erwärmen einer ätherischen Lösung von Oxycampher mit Natrium (K., SP., *M.* 4, 643). — $Ca.\bar{A}_2$. Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in Wasser (ZÜRRER, *B.* 18, 2229). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Man kocht Oxycampher mit Barytwasser und fällt den über-

schüssigen Baryt mit CO_2 (K., Sp.). — Kleine Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und Alkohol.

c. Aus Amidocampher. *Bildung.* Entsteht, neben viel Camphersäure, beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässerige Lösung von Amidocampher (R. Schiff, *B.* 13, 1404). — Krystalle. Schmelzp.: 154—155°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

d. Aus Camphen $(C_{10}H_{16})_x$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Oxydation von Camphen (aus Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ dargestellt) mit Chromsäuregemisch (Kachler, Spitzer, *A.* 200, 358). — Nadeln. Schmelzp.: 59—61°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol; löslich in kochendem Barytwasser.

e. Campherol s. Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ Bd. I, S. 568.

f. Oxyisocampher aus Borneol. *Bildung.* Das Acetat entsteht beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Borneolacetat in 4 Thln. Eisessig mit einer Lösung von (4 Mol.) CrO_3 in (4 Thln.) Eisessig (Schrötter, *M.* 2, 226). Das Acetat wird mit Kalilauge verseift. — Gelbliche, krystallinische Masse. Riecht vanilleähnlich. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 248—249°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Wird von Salpetersäure zu Camphonsäure $C_{10}H_{14}O_4$ oxydirt. Liefert mit PCl_5 ein dickflüssiges Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_2$.

Acetat $C_{12}H_{18}O_3 = C_{10}H_{15}O.C_2H_3O_2$. Prismatische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 69°; Siedep.: 273,5° (kor.) (Schrötter). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitrooxycampher $C_{10}H_{15}NO_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxalsäure, beim Erwärmen eines Gemisches aus 2 Thln. Campholensäure $C_{10}H_{16}O_2$ und 1 Thl. Wasser mit 2 Thln. konc. HNO_3 (Kachler, Spitzer, *M.* 4, 648; Zürrer, *B.* 18, 2228). — Wollige, monokline Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 170° (K., Sp.); 163—164° (Z.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien unter Abspaltung von HNO_2. Wird durch Reduktionsmittel in Amidooxycampher übergeführt.

Amidooxycampher $C_{10}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{14}(NH_2)(OH)O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrooxycampher mit Zinn und Eisessig (Kachler, Spitzer, *M.* 4, 650). — $C_{10}H_{17}NO_2$. HCl. Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Aethylcampher $C_{12}H_{20}O = C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Natriumcampher mit Aethyljodid (Baubigny, *Z.* 1866, 409). — Flüssig. Siedep.: 226—229° (Baubigny, *Z.* 1868, 298). Spec. Gew. = 0,946 bei 22°. Rechtsdrehend. Molekularbrechungsvermögen = 89,4; ber. = 89,4 (Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 352). Riecht nach Campher. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Sehr beständig. Wird von Essigsäureanhydrid bei 230° nicht angegriffen.

Isoamylcampher $C_{15}H_{26}O = C_{10}H_{15}(C_5H_{11})O$. *Darstellung.* Aus Natriumcampher und Isoamyljodid (Baubigny, *Z.* 1868, 299). — Flüssig. Siedep.: 277,5° (kor.) bei 736 mm.

Thiocampher $C_{10}H_{16}S$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Campher mit alkoholischem Schwefelammonium auf 130° (Schlebusch, *B.* 3, 593). — Dem Salmiak ähnliche Krystalle (aus Alkohol). Destillirt zum Theil unzersetzt gegen 220°.

2. **Linkscampher.** *Vorkommen.* Neben einem Terpen $C_{10}H_{16}$, im ätherischen Oele der Matricaria Parthenium *L.*, dargestellt durch Destillation der kurz vor der Blüthezeit gesammelten Blätter mit Wasser (Chautard, *J.* 1863, 555). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Camphen (aus linksdrehendem Terpentinöl bereitet) mit Chromsäuregemisch (Riban, *Bl.* 24, 19). Linksborneol giebt bei der Oxydation nur gewöhnlichen, rechtsdrehenden Campher (Montgolfier, *A. ch.* [5] 14, 29). — Gleicht ganz dem gewöhnlichen Campher, schmilzt wie dieser bei 172° (kor.) (Riban), bei 175° (Chautard), Siedep.: 204°; spec. Gew. = 0,9853 bei 18° (Ch.). Dreht ebensoviel nach links wie der gewöhnliche Campher nach rechts. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, linksdrehende Camphersäure.

3. **Inaktiver Campher.** *Bildung.* Bei der Oxydation von inaktivem Camphen $C_{10}H_{16}$ mit CrO_3 (Armstrong, Tilden, *B.* 12, 1756). — Gleicht ganz dem gewöhnlichen Campher, giebt aber bei der Oxydation eine Camphersäure, die bei 202° schmilzt.

4. **Alantol.** *Vorkommen.* In der Alantwurzel (von Inula Helenium) (Kallen, *B.* 6, 1508). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Wasser destillirt und die übergehende Masse abgepresst. Hierbei bleibt Alantsäureanhydrid $C_{15}H_{20}O_2$ zurück, während das flüssige Alantol sich ins Papier zieht und durch Destillation mit Wasser daraus gewonnen werden kann (Kallen, *B.* 9, 154). — Pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 200°. Giebt mit P_2O_5 einen bei 175° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, der bei der Oxydation mit CrO_3 Terephtalsäure liefert.

5. **Kamillenöl.** Wird durch Destillation der Blüthen von Matricaria chamomilla *L.* mit Wasser gewonnen. Es ist dunkelblau und enthält, neben einem Terpen, ein bei 150 bis 165° siedendes, farbloses Oel $C_{10}H_{16}O$ und einen azurblauen, flüssigen Körper $(C_{10}H_{16}O)_x$, der bei 270—300° siedet (KACHLER, *B.* 4, 36; vgl. BORNTRÄGER, *A.* 49, 243; BIZIO, *J.* 1861, 681). Der blaue Körper liefert mit Kalium ein bei 250—255° siedendes Terpen $(C_{10}H_{16})_3$ und mit P_2O_5 einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (K.).

Bei der Destillation des Galbanumharzes wird ein blaues Oel erhalten, das sich ganz wie Kamillenöl verhält. Es besteht aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 240—250°) und einem dunkelblauen Oele $(C_{10}H_{16}O)_x$, das bei 281° siedet (KACHLER, *B.* 4, 39; vgl. MÖSSMER, *A.* 119, 257). Dieses blaue Oel giebt mit Kalium und mit P_2O_5 dieselben Produkte wie das Kamillenöl.

Das Wermuthöl, aus dem blühenden Kraut von Artemisia Absinthium *L.* dargestellt, gleicht ganz dem Kamillenöl. Es enthält ein unter 160° siedendes Terpen, **Absinthol** $C_{10}H_{16}O$ und ein bei 270—300° siedendes Oel, das sich ganz wie der blaue Körper aus Kamillenöl verhält (BEILSTEIN, KUPFFER, *A.* 170, 290). — Absinthol ist flüssig, siedet bei 195° (B., K.); 204° (LEBLANC, *Gm.* 7, 326). Mit Salpetersäure liefert es keine Camphersäure, aber beim Behandeln mit Schwefelphosphor entsteht daraus Cymol.

Das flüchtige Oel der Pichurimbohnen gleicht ebenfalls dem Kamillenöl. Es enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 150°), ein farbloses Oel (Siedep.: 190—200°) und ein bei 265—270° siedendes dunkelblaues Oel (MÜLLER, *J.* 1853, 514).

6. Das Oel von **Mentha pulegium** *L.* (Polei) hält ein bei 182—188° siedendes Oel $C_{10}H_{16}O$; spec. Gew. = 0,9255 (KANE, *A.* 32, 286).

7. **Myristicol.** *Vorkommen.* Im Muscatnussöl (WRIGHT, *B.* 6, 147). — Myristicol siedet bei 212—218°. Geht durch Erhitzen in isomere (polymere?) Oele und dann in ein polymeres Harz über. Wird von Schwefelphosphor in Wasser und Cymol zerlegt. Liefert mit PCl_5 ein Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$, das sich durch anhaltendes Kochen in HCl und Cymol spaltet.
Konstitution: BRÜHL, *B.* 21, 472.

8. Oel von **Pulegium micranthum** *Cl.* Wird durch Destillation der in den Steppen des südlichen Russlands wachsenden Pflanze erhalten. Enthält einen flüssigen Körper $C_{10}H_{16}O$, der bei 227° siedet; spec. Gew. = 0,932 bei 17° (BUTLEROW, *J.* 1854, 594). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Absorbirt an der Luft Sauerstoff. Verschluckt Salzsäuregas, ohne eine feste Verbindung zu bilden. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäuregemisch Essigsäure. Auf schmelzendes Kali getropft, erzeugt es Essig- und Valeriansäure. Mit Chlorkalk bildet es Chloroform.

9. **Tanacetylhydrür** $C_{10}H_{16}O$. *Vorkommen.* Im Rainfarrenöl (s. S. 266) (BRUYLANTS, *B.* 11, 450). — *Darstellung.* Man schüttelt 1 Vol. Rainfarrenöl mit dem gleichen Volumen einer koncentrirten Lösung von $NaHSO_3$ und dem doppelten Volumen Alkohol. Es scheiden sich Krystalle eines Doppelsulfites aus, die man abfiltrirt; das Filtrat giebt auf Zusatz von 2 Vol. Aether noch mehr dieser Krystalle, die man durch Säuren oder Alkalien zerlegt. — Oel; bleibt bei — 15 flüssig. Siedep.: 195—196°; spec. Gew. = 0,918 bei 4°. Wird von CrO_3 zu Essig- und Propionsäure, von HNO_3 zu Camphersäure oxydirt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in einen Alkohol $C_{16}H_{18}O$ über. Giebt beim Behandeln mit Jod, P_2O_5 oder Schwefelphosphor Cymol. Mit PCl_5 entstehen die Verbindungen $C_{10}H_{16}Cl_2$, $C_{10}H_{15}Cl$ und Cymol. — $C_{10}H_{15}NaSO_3$. Perlmutterglänzende Schüppchen. Unlöslich in Aether und Benzol. Wird durch Wasser und auch durch verdünnten Alkohol in $NaHSO_3$ und Tanacetylhydrür zerlegt.

10. **Thujol** $C_{10}H_{10}O$. Das ätherische Oel aus den, im März gesammelten, Zweigspitzen von Thuja occidentalis hält 10 % eines Terpens $C_{10}H_{16}$ und 90 % Thujol. Das Terpen siedet bei 159—161°; spec. Gew. = 0,852 bei 15°; $[\alpha]_D = +36{,}7°$. Gleicht dem Australen (JAHNS, *Arch. d. Pharm.* 221, 748). Das Thujol lässt sich durch Destillation in linksdrehendes (Siedep.: 195—197°) und rechtsdrehendes Thujol (Siedep.: 197—199°) spalten. Beide Modifikationen verhalten sich sonst gleichartig. Spec. Gew. = 0,924 bei 15°. Liefert mit C_2S_5 Cymol. — Die kleine Menge des oberhalb 200° siedenden Antheiles im Thujaöl entspricht ebenfalls der Formel $C_{10}H_{16}O$.

Mit Campher $C_{10}H_{16}O$ sind ferner isomer Aniscampher (s. Bd. II, S. 551), Caryophyllin und Urson (s. indifferente Stoffe).

2. Campher $C_{12}H_{20}O$.

Matikocampher. *Vorkommen.* Im Matikoöl, das aus den Blättern von Piper angustifolium *R.* gewonnen wird (KÜGLER, *B.* 16, 2841). — Hexagonale Krystalle. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Wird von koncentrirter Salzsäure erst intensiv violett, dann blau und schliesslich grün gefärbt.

3. Campherarten $C_{15}H_{26}O$.

1. **Cederncampher.** *Vorkommen.* Ist, neben Cedren $C_{15}H_{24}$, im Cedernöl enthalten, das durch Destillation des Holzes von Juniperus virginiana mit Wasser erhalten wird (WALTER, *A.* 39, 247; 48, 35). Bei der Destillation des Oels geht zunächst Cedren über. — Glänzende, krystallinische Masse. Schmelzp.: 74°; Siedep.: 282°. Dampfdichte = 8,4 (ber. = 7,7). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. Zerfällt mit P_2O_5 in Wasser und Cedren.

2. **Cubebencampher.** *Vorkommen.* Ist, neben Cubeben $C_{15}H_{24}$, in Cubebenöl enthalten, das durch Destillation alter Cubeben (Früchte von Piper Cubeba) mit Wasser erhalten wird (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 294; WINCKLER, *A.* 8, 203). Frische Cubeben enthalten keinen Cubebencampher (SCHMIDT, Z. 1870, 190). — Rhombische Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 68,7—70° (W.); 65° (S.); 67° (SCHAER, WYSS, *J.* 1875, 497). Siedep.: 148° (S.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn. Linksdrehend. Zerfällt, beim Erhitzen für sich auf 200—250° und auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure, in Wasser und Cubeben $C_{15}H_{24}$ (SCHMIDT, *B.* 10, 189).

3. **Ledumcampher.** *Vorkommen.* Im Sumpfporsch (Ledum palustre) (RIZZA, *Ж.* 19, 319; vgl. IWANOW, *J.* 1879, 909; TRAPP, *B.* 8, 542; HJELT, COLLAN, *B.* 15, 2501). — *Darstellung.* Man destillirt die Pflanze mit Wasser, kühlt das überdestillirte Oel im Kältegemisch ab, presst die ausgeschiedenen Krystalle und krystallisirt sie aus Alkohol um. — Sublimirt sehr leicht in langen, feinen Nadeln. Schmelzp.: 104—105°; Siedep.: 292° (i. D.) (R.); Dampfdichte = 8,10 (ber. 7,69). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° entsteht ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, das bei 264° siedet; spec. Gew. = 0,9349 bei 0°; 0,9237 bei 19° (R.).

4. **Patchoulicampher.** *Vorkommen.* Ist, neben einem Oele, im Patchouliöle enthalten, das durch Destillation der Blätter von Pogostemon Patchouli (Indien) gewonnen wird (GAL, *Z.* 1869, 220; MONTGOLFIER, *Bl.* 28, 414). — Hexagonale Prismen. Schmelzp.: 54—55° (G.); 59° (M.); Siedep.: 206°; spec. Gew. = 1,051 bei 4,5° (G.). Linksdrehend; in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = -124,5° + 21.e$ (wo e die Menge des Lösungsmittels in 1 ccm Lösung bedeutet) (M.). Zerfällt sehr leicht, schon beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung oder beim Uebergiefsen mit Essigsäureanhydrid, in Wasser und Patchoulen $C_{15}H_{24}$.

XII. Kohlenwasserstoffe $(C_nH_{2n})_x$.

A. Terpene $C_{10}H_{16}$.

Diese im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Kohlenwasserstoffe können, ebenso wie die Campherarten, als Additionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe betrachtet werden. Das Terpentinöl und viele seiner Isomere gehen durch Oxydation, schon beim Erhitzen mit Jod, in Cymol $C_{10}H_{14}$ über, und bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern viele Terpene p-Toluylsäure und Terephtalsäure.

Eigenthümlich für die Terpene ist ihre Fähigkeit, sich direkt mit Haloïdsäuren (mit 1—2 Mol. HCl u. s. w.) zu verbinden. Auch mit Wasser verbinden sie sich direkt. Mit reinem Wasser in Berührung, gehen die Terpene nur sehr langsam in Hydrate über; rascher erfolgt die Vereinigung, wenn man dem Gemenge Alkohol und etwas Salpetersäure zusetzt. Eine fernere Eigenthümlichkeit der Terpene ist die grofse Leichtigkeit, mit der sie sich polymerisiren. Dies geschieht schon beim Erhitzen der Terpene für sich in zugeschmolzenen Röhren, rascher aber beim Schütteln mit Vitriolöl. Noch wirksamer ist Fluorbor; 1 Thl. Fluorbor vermag sofort 160 Thle. Terpentinöl, unter starker Erhitzung, in über 300° siedende polymere Modifikationen umzuwandeln (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 38, 41). Viel langsamer wirken Chlorzink, $CaCl_2$, organische Säuren u. s. w. Beim Erhitzen auf 250—270° entsteht aus sehr vielen Terpenen zunächst Dipentin $C_{10}H_{16}$. Wie sich aus der Bestimmung der Dampfdichte ergiebt, kommen den polymeren Modifikationen die Formeln $C_{15}H_{24}$ und $C_{20}H_{32}$ zu. Die polymeren Terpene $C_{15}H_{24}$ sieden meist bei 250—260°, die Diterpene $C_{20}H_{32}$ bei etwa 315°. Neben der polymeren Umwandlung erfolgt aber meist nebenbei auch eine molekulare Umwandlung; so erhält man beim Schütteln von Terpentinöl (Siedep.: 160°) mit Schwefelsäure das isomere feste

Camphen. Auch bei ihrer Vereinigung mit Haloïdsäuren wandeln sich Terpene in isomere Formen um. Zerlegt man nämlich diese Verbindungen in vorsichtiger Weise, etwa durch mäfsiges Erhitzen mit Seife oder mit Natriumbenzoat, so scheidet sich — wenigstens aus allen festen Hydrochloriden $C_{10}H_{16}.HCl$ — ein fester Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Camphen genannt, aus. Dieses Camphen verbindet sich, nach Art der Terpene, mit HCl; aus dieser Verbindung mit Seife u. s. w. abgeschieden, wird es aber mit allen ursprünglichen Eigenschaften wiedererhalten. Ein Zerfallen der Terpene in isomere Kohlenwasserstoffe mit niederem Molekulargewicht ist bis jetzt nicht beobachtet worden. Nur Kautschuk und Guttapercha, zwei mit den Terpenen verwandte Körper, liefern bei der trockenen Destillation Isopren C_5H_8. Chlor und Brom wirken auf Terpene substituirend oder wasserstoffentziehend. Trägt man eine am Platinöhr befindliche Perle von $SbCl_3$ in ein Reagenzglas ein, auf dessen Boden eine Spur Terpentinöl (Citronen-, Bergamott-, Rosmarinöl) ausgegossen ist, so färbt sich die Perle gelb und dann roth (empfindliche und charakteristische Reaktion, welche die Camphene nicht zeigen) (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 38).

Terpene finden sich in den verschiedensten Pflanzenarten, am meisten in verschiedenen Coniferen, namentlich in den Gattungen Pinus, Picea, Abies. Das flüchtige Oel aus diesen Bäumen besteht ausschliefslich aus Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$. Dieselbe Zusammensetzung haben die ätherischen Oele, welche durch Destillation der Früchte vieler Citrusarten mit Wasser erhalten werden. In einer Reihe anderer Oele kommen Terpen gemengt mit anderen, namentlich mit sauerstoffhaltigen, Körpern, vor.

Konstitution der Terpene. Mit Rücksicht auf den leichten Uebergang der Terpene in Cymol giebt KEKULÉ (*B.* 6, 439) dem Terpentinöl die Formel $CH_3.C{\Large\langle}{}^{CH.CH_2}_{CH:CH}{\Large\rangle}CH.C_3H_7$. — TILDEN (*B.* 11, 152) giebt für α-Terpene die Formel $C_3H_7.CH:CH.CH:C(CH_3).CH:CH_2$. — ARMSTRONG (*B.* 11, 1698): $CH_3.CH{\Large\langle}{}^{CH_2.CH_2—CH:CH}_{CH_2.C(CH_3)\langle CH}$. — Für die optisch-aktiven Terpene hält FLAWITZKY (*Ж.* 10, 316) die Formeln $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).CH:CH.C:C.CH_3$ und $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).CH:CH.CH:C:CH_2$ für zulässig; die inaktiven Terpene betrachtet er als $(CH_3)_2.C:C(CH_3).CH_2.CH_2.C:C.CH_3$ und $(CH_3)_2.C:C(CH_3).CH_2.CH_2.CH:C:CH_2$. — Pinen und Camphen verbinden sich nur mit einem Molekül HCl u. s. w.; sie enthalten also wohl nur eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome. Dipentin, Limonen, Terpinolen und Sylvestren liefern aber krystallisirte Tetrabromide und enthalten daher zwei doppelte Bindungen, es sind also Hydrocymole (WALLACH, *A.* 239, 51).

Konstitution der Terpene: BRÜHL, *B.* 21, 165.

Die Terpene lassen sich eintheilen in Terpene $C_{10}H_{16}$ (Pinen, Camphen, Terpinolen, Sylvestren, Terpinen, Phellandren, Limonen, Dipentin), Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$, Diterpene $C_{20}H_{32}$ und Polyterpene $(C_{10}H_{16})_x$ (WALLACH, *A.* 227, 300; vgl. TILDEN, *B.* 12, 1133; *J.* 1878, 979; GLADSTONE, *J.* 1872, 814). Die Sesquiterpene sieden bei 249—260°; spec. Gew. = 0,904—0,927; sie sind in Alkohol wenig löslich und bilden mit HCl nur wenig einer Verbindung $C_{15}H_{24}.2HCl$. — Die Diterpene $C_{20}H_{32}$ sieden bei 315°; sie sind sehr zähe; spec. Gew. = 0,939; unlöslich in Alkohol; verbinden sich kaum mit HCl.

1. Terpene $C_{10}H_{16}$.

1. **Pinen** $C_{10}H_{16}$. Siedet bei 160°. Verbindet sich mit einem Molekül HCl; liefert mit NOCl ein bei 129° schmelzendes Nitrosoderivat (TILDEN, *B.* 12, 1133; *J.* 1878, 979). Bildet Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2.H_2O$. Liefert mit Brom ein flüssiges Bromid. Wandelt sich durch Erhitzen auf 250—270° in Dipentin $C_{10}H_{16}$ um. Auch durch Säuren erfolgt diese Umwandlung; daher liefern manche pinenhaltige Oele mit HCl auch ein Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. Aus der gleichen Ursache erklärt sich, warum isomere Terpene (mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol) ein und dasselbe Terpinhydrat liefern.

Konstitution: $(CH_3)_2.CH.C{\Large\langle}{}^{CH.CH}_{CH.CH_2}{\Large\rangle}CH.CH_3$ (WALLACH, *A.* 239, 49).

Terpentinöl (Terebenten). Das Terpentinöl wird durch Destillation von Terpentin mit Wasser gewonnen. Hierbei verflüchtigt sich das Terebenten, während Harz (Colophonium) zurückbleibt. Je nach der Abstammung unterscheidet man verschiedene Sorten Terpentinöl, die sich besonders durch ihr Drehungsvermögen unterscheiden.

Deutsches Terpentinöl wird aus dem Terpentin von Pinus sylvestris *L.*, P. abies *L.*, P. nigra *Link*, P. rotundata *Link* gewonnen.

Englisches (richtiger amerikanisches) Terpentinöl wird (in Nordamerika) aus

Pinus taeda *L.* und aus P. australis *Mich.* dargestellt. Es ist rechtsdrehend. Liefert mit Brom, Alkohol und Aether ein flüssiges Bromid (WALLACH, *A.* 227, 282). — Das schottische Terpentinöl (aus Fichten bereitet) besteht zu $^1/_3$ aus einem rechtsdrehenden (+ 18,48°) Terpen (Siedep.: 156—159°) und zu $^2/_3$ aus einem linksdrehenden (— 4°) Terpen (Siedep.: 171°) (TILDEN, *B.* 11, 151).

Französisches Terpentinöl wird (bei Bordeaux) aus Pinus maritima bereitet. Es ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -43,4°$. Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,8749 bei 0°; Ausdehnungscoëfficient von 0—20° = 0,00096; — Refraktionscoëfficient $n_A = 1,464496 - 0,0006.T$; Molekularrefraktion = 71,67 (KANONNIKOW, *Dissertation*, Kasan, 1880, 101).

Russisches Terpentinöl wird aus P. sylvestris und P. Ledebourii dargestellt. Es besteht zum gröfseren Theil aus +Pinen, Sylvestren, Dipentin (WALLACH, *A.* 230, 245) und aufserdem Cymol (TILDEN, *J.* 1878, 389; vgl. FLAWITZKY, *Ж.* 10, 307). Beim Stehen mit Alkohol und verdünnter Salpetersäure giebt es krystallisirtes Terpinhydrat.

Nach FLAWITZKY (*B.* 20, 1956) siedet das Terpen aus russischem Terpentinöl bei 155,5—156,5° (kor.); spec. Gew. = 0,8764 bei 0°/4°; 0,8600 bei 20°/4°; $[\alpha]_D = +32,0°$ bei 20°; Molekularbrechungsvermögen = 71,24.

Schwedisches Terpentinöl, aus Pinus sylvestris dargestellt, hat die gleiche Zusammensetzung wie das russische (ATTERBERG. *B.* 10, 1203; WALLACH, *A.* 230, 240).

Venetianisches Terpentinöl wird aus dem Terpentin von Larix europaea *Dec.* abgeschieden.

Darstellung. Um reines Terebenten darzustellen, wäscht man das käufliche, meist säurehaltige (Ameisensäure, Essigsäure u. s. w.) Oel mit Soda und unterwirft es dann einer fraktionnirten Destillation, unter gewöhnlichem Druck (RIBAN, *B. ch.* [5] 6, 12).

Terpene (Pinen), von den Eigenschaften des Terpentinöls, finden sich im Fichtennadelöl, Wachholderbeeröl, Macisöl, Salveiöl, Citronenöl (WALLACH, *A.* 227, 287).

Mit Rechts-Pinen (Australen) sind wahrscheinlich identisch die Terpene aus Wermuthöl und dem Minzöle (von Mentha viridis). Mit Links-Terpen (Terebenthen) sind wahrscheinlich identisch die Terpene aus Thymianöl und Anisöl (BRÜHL, *B.* 21, 156).

Das Terebenten (aus französischem Terpentinöl) siedet bei 156°; spec. Gew. bei t° = 0,8767 — 0,000 082 13. t — 0,000 000 10. t² (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 17). Siedep.: 156,1° bei 766,3 mm; spec. Gew. = 0,74215 bei 156,1°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 94). Linksdrehend; $[\alpha]_D = -40,3°$. FLAWITZKY beobachtete an einem französischen Terpentinöl den Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,8749 bei 0°, = 0,8587 bei 20°; $[\alpha]_D = -43,4°$. Brechungsvermögen: GLADSTONE, *Soc.* 49, 613, 623. Bei 2stündigem Erhitzen von Terpentinöl auf 300° wandelt es sich in Isoterebenten um. Terpentinöl, durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Benzol, Toluol, m-Xylol, Naphtalin, Anthracen, Methylanthracen und Phenanthren (SCHULTZ, *B.* 10, 114). Operirt man bei kaum sichtbarer Rothgluth, so zerfällt das Terpentinöl wesentlich in Wasserstoff, Isopren C_5H_8, Cymol, neben m-Xylol, Toluol und wenig Benzol. Gleichzeitig wandelt sich ein Theil des Terpentinöls in Terpilen um. Steigert man die Hitze, so entsteht mehr Benzol und daneben aromatische Kohlenwasserstoffe (TILDEN, *Soc.* 45, 411). — Terpentinöl absorbirt Sauerstoff aus der Luft und verharzt zum Theil; gleichzeitig entstehen Säuren. Die Absorption des Sauerstoffes erfolgt rascher an der Sonne, als im Dunkeln (HOUZEAU, *J.* 1860, 54). Am raschesten absorbiren russisches und schwedisches Terpentinöl Sauerstoff (KINGZETT, *Soc.* 38, 51). Nach SCHÖNBEIN (*J.* 1851, 298) vermag Terpentinöl, das mit Luft in Berührung war, Indigo zu entfärben, Jod aus KJ abzuscheiden, Guajaktinktur zu bläuen, aus Bleiessiglösung PbO_2 abzuscheiden (SCHÖNBEIN *J.* 1853, 55, 57), lauter Reaktionen, welche auch dem Ozon zukommen. Die Gegenwart von Ozon im sauerstoffhaltigen Terpentinöl ist aber nicht direkt nachgewiesen (BERTHELOT, *J.* 1859, 1859; HOUZEAU, *J.* 1860, 54). Nach PAPASOGLI (*J.* 1876, 400) wird der Sauerstoff, beim Absorbiren durch Terpentinöl, nicht ozonisirt; gleichzeitig mit dem Sauerstoff wird auch der Stickstoff der Luft absorbirt. Wie KINGZETT (*J.* 1876, 402) gefunden hat, bilden sich bei der Oxydation von Terpentinöl durch Luft Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd. Das sauerstoffhaltige Terpentinöl verliert seine oxydirenden Eigenschaften durch Kochen. Bringt man Terpentinöl in, über Wasser befindlichen, Sauerstoff an die Sonne, so entsteht ein krystallisirtes Oxydationsprodukt $C_{10}H_{16}O.H_2O$. Digerirt man Terpentinöl mit Bleiglätte, an der Luft, so entsteht Terebentinsäure $C_9H_{14}O_5$. Bleibt sauerstoffhaltiges Terpentinöl längere Zeit stehen, so scheidet sich ein Harz aus, das beim Destilliren mit Schwefelsäure ein flüchtiges Oel $C_{20}H_{32}O_5$ (?) übergehen lässt, während aus dem Rückstande eine krystallisirte, farblose Säure $C_{20}H_{30}O_2$ ausgezogen werden kann (KUBERTH, *J.* 1854, 589). Bei längerem Stehen von Terpentinöl mit Luft bildet sich ein aldehydartiger Körper, welcher dem Oele durch Natriumdisulfit entzogen werden kann. Dieser Aldehyd ist ölig, nicht flüchtig, fast unlöslich in

Wasser, reducirt lebhaft ammoniakalische Silberlösung und giebt mit Anilin eine krystallinische Verbindung $C_{10}H_{16}O_2.N(C_6H_5)$(?) (SCHIFF, *B.* 16, 2012). Sauerstoffhaltiges Terpentinöl, längere Zeit mit Natrium in Berührung, scheidet ein Salz ab, aus welchem durch verdünnte Salpetersäure eine Säure abgeschieden werden kann, die aus Wasser in langen, dunkelrothen Nadeln krystallisirt, bei 97° schmilzt und sich wenig in kaltem Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und Aether löst (PAPASOGLI, *J.* 1876, 400). Unterwirft man ein Gemenge von Terpentinöl, Alkohol und wässeriger Schwefelsäure der Elektrolyse, so entstehen Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$, Cymol, Terpin und zwei Säuren, von denen die eine ein in Alkohol schwer lösliches, krystallinisches Calciumsalz liefert; das Calciumsalz der anderen Säure ist in Alkohol leicht löslich. Die erstere Säure liefert ein Bleisalz $Pb.C_{12}H_{22}SO_4$, das aus Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt (RENARD, *J.* 1880, 448). Salpetersäure wirkt lebhaft oxydirend auf Terpentinöl ein; mit rauchender Salpetersäure, oder noch besser mit Salpeterschwefelsäure übergossen, entzündet sich das Terpentinöl. Verdünnte Salpetersäure wirkt ruhiger ein und erzeugt Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, eine Säure $C_5H_6O_2$, Dimethylfumarsäure $C_6H_8O_4$ (ROSER, *B.* 15, 293), Oxalsäure, p-Toluylsäure $C_8H_8O_2$, Terephtalsäure $C_8H_6O_4$, Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$, Terechrysinsäure $C_6H_8O_5$ und Nitrobenzol. Mit CrO_2Cl_2 in Berührung, entzündet sich Terpentinöl. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Terebinsäure, Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ und etwas Terephtalsäure (FITTIG, KRAFFT, *A.* 208, 74). Terpentinöl verbindet sich direkt mit (2 Mol.) unterchloriger Säure. Beim Destilliren von Terpentinöl mit Chlorkalk wird Chloroform gebildet (CHAUTARD, *J.* 1851, 501). Chlor in Terpentinöl geleitet, erzeugt eine klebrige Verbindung $C_{10}H_{12}Cl_4$ (spec. Gew. = 1,360 bei 15°) (DEVILLE, *A.* 37, 190). Terpentinöl absorbirt bei — 15° zwei Atome Chlor, ohne HCl zu entwickeln. Beim Destilliren zerfällt die Verbindung $C_{10}H_{16}.Cl_2$ in Cymol und HCl. Zinkstaub wirkt bei 100° heftig auf die Verbindung $C_{10}H_{16}.Cl_2$ ein und liefert HCl, Cymol und Diterebenten (NAUDIN, *Bl.* 37, 111). Bei anhaltendem Erhitzen von Terpentinöl mit Chlorjod, zuletzt auf 300°, entstehen CCl_4, C_2Cl_6 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 (RUOFF). Bei der Einwirkung von Brom (OPPENHEIM, *B.* 5, 628), und beim Erhitzen mit Jod (KEKULÉ, *B.* 6, 437) wird Terpentinöl in Cymol übergeführt. Mit überschüssigem Brom liefert Terpentinöl das Derivat $C_{10}H_{12}Br_4$ (DEVILLE). In der Kälte liefern die verschiedenen Terpene mit Brom die Bromide $C_{10}H_{16}.Br_4$. Erhitzt man Terpentinöl mit Jod auf 230 bis 250°, so wird nur wenig Cymol gebildet, dafür treten aber auf: m-Xylol, wenig p-Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ (Siedep.: 189—193°) und Polyterpene $(C_{10}H_{16})_x$, d. h. also dieselben Zersetzungsprodukte, welche auch beim Erhitzen von Campher mit $ZnCl_2$ erhalten werden. Wahrscheinlich entstehen alle diese Körper durch Zersetzung des vorher gebildeten Cymols (PREIS, RAYMANN, *B.* 12, 219; vgl. ARMSTRONG, *B.* 12, 1757). Beim Erhitzen mit Jodphosphonium auf 300° liefert Terpentinöl den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ (Siedep.: 160°) (BAEYER, *A.* 155, 276). Liefert beim Erhitzen mit HJ (spec. Gew. = 2,02) auf 280°: $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 165°), $C_{10}H_{20}$ (Siedep.: 170—175°), $C_{10}H_{22}$ (Siedep.: 155—162°) und C_5H_{12} (Siedep.: 40°) (BERTHELOT, *J.* 1869, 332). Beim Erhitzen von Terpentinöl mit Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) und etwas Phosphor auf 275° entstehen: $C_{10}H_{20}$ (wahrscheinlich in zwei Modifikationen), sowie wenig Toluol und Isoxylol (oder Hexahydrotoluol und Hexahydroisoxylol) (ORLOW, *Ж.* 15, 44). Terpentinöl, mit Vitriolöl geschüttelt, wandelt sich in Camphen und Terpilen um; daneben entstehen Cymol, Colophen und ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$. Erhitzt man Terpentinöl mit verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O) auf 80°, so entsteht nur Terpilen (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1754). Bei mehrwöchentlichem Stehen von Terpentinöl mit krystallisirter Ameisensäure entsteht Terpilenformiat $CHO_2.C_{10}H_{17}$, neben wenig Terpinformiat und etwas Diterpilen $C_{20}H_{32}$. Erhitzt man Terpentinöl mit krystallisirter Ameisensäure auf 100°, so entsteht fast nur inaktives Diterpilen (LAFONT, *Bl.* 49, 329). Beim Vermischen der Eisessiglösungen von 12 Thln. linksdrehendem Terpentinöl und 8,8 Thln. CrO_3 entsteht ein linksdrehendes Terpilen, ein bei 174—178° siedendes, linksdrehendes Terpen, das sich ganz wie Citronenöl verhält, und etwas Cymol (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.*, 45, 167). Bleibt 1 Vol. (französisches) Terpentinöl mit 3 Vol. Eisessig 6 Monate lang stehen, so geht ein Theil des Terpentinöls in Limonen (?) über, und daneben entstehen zwei Acetate $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$ (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* 45, 292). Beim Erhitzen von Terpentinöl mit Diäthylsulfat auf 120° wird Cymol erzeugt, wie es scheint, unter vorheriger Bildung eines Additionsproduktes von Cymol an Diäthylsulfat $C_{10}H_{14}.(C_2H_5)_2SO_4$, das bei weiterem Erhitzen Cymol abgiebt (BRUÈRE, *J.* 1880, 444). — Terpentinöl ist ein gutes Lösungsmittel für Harze und dient daher ganz allgemein zur Darstellung von Lacken und Firnissen; man benutzt es als Verdünnungsmittel in der Malerei. In der Medicin wird es als äußerliches und innerliches Mittel verwendet; man gebraucht es auch als Desinfektionsmittel, weil es Fäulniss und Gährungen hemmt. — Verbindung $(C_{10}H_{16})_2.HgCl_2$: MAUMENÉ, *J.* 1881, 355.

Pikrat $C_{10}H_{16}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Farblose Krystalle (LEXTREIT, *Bl.* 46, 117). Wird von kalten Alkalien nicht verändert. Beim Kochen mit Alkalien entsteht Borneol.

Terpinhydrat $C_{10}H_{22}O_3 = C_{10}H_{16}(H_2O)_2 + H_2O = C_3H_7.CH\left\langle\begin{matrix}CH(OH).CH(OH)\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3 + H_2O$ (?) $= C_3H_7.C(OH)\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle C(OH).CH_3 + H_2O$ (?). *Bildung.* Bildet sich, wenn Terpentinöl längere Zeit mit Wasser in Berührung bleibt; rascher erfolgt die Bildung, wenn man ein Gemisch von Terpentinöl, Alkohol und Salpetersäure stehen lässt (WIGGERS, *A.* 57, 247). Beim Stehen von Terpendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ mit wässerigem Alkohol (FLAWITZKY, *B.* 12, 2358). Beim Stehen von Terpineol $C_{10}H_{18}O$ (s. d.) mit sehr verd. Salzsäure, in der Kälte. — *Darstellung.* Man lässt, anfangs unter häufigem Umschütteln, ein Gemisch von 8 Thln. Terpentinöl, 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1,25—1,3) und 1 Thl. Alkohol (von 80%) stehen (WIGGERS). — 4 l Terpentinöl, 3 l. Alkohol (von 85%) und 1 Thl. gewöhnlicher Salpetersäure bleiben 1—1½ Monat stehen (DEVILLE, *A.* 71, 348). — Man lässt zunächst 2 Tage lang ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), 1 Vol. Holzgeist und 2½ Vol. Terpentinöl im Kolben stehen, dann giefst man es in eine Schale und versetzt es, alle 2 Tage, mit kleinen Mengen Holzgeist (TILDEN, *J.* 1878, 638). — Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an Terpinhydrat hängt ab von der Natur des Terpentinöls. Amerikanisches und französisches Terpentinöl liefern leicht Terpin, die Terpene vom Siedep.: 176° aber keines. — Grofse, monokline Säulen (RAMMELSBERG, *A.* 52, 391). Schmilzt, unter Wasserverlust bei 116—117°; bei weiterem Erhitzen destillirt wasserfreies Terpin über, das bei 102—105° schmilzt und bei 258° (kor.) siedet (WALLACH, *A.* 230, 248). Molekularbrechungsvermögen von $C_{10}H_{20}O_2 = 81{,}0$ (ber. 81,6) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Löst sich in 200 Thln. kaltem und in 22 Thln. kochendem Wasser (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 268); 100 Thle. Alkohol von 85% lösen bei 10° 14,49 Thle. (DEVILLE). Unlöslich in Ligroïn. Terpinhydrat verliert beim Stehen über Schwefelsäure H_2O und hinterlässt wasserfreies Terpin $C_{10}H_{20}O_2$. Das wasserfreie Terpin zieht sehr begierig Wasser an und geht wieder in das Hydrat über. Zerfällt, beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 7 Vol. H_2O), in Wasser und Terpinen; mit einer stärkeren Säure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) entstehen daneben Terpinolen $C_{10}H_{16}$ und Terpineol $C_{10}H_{18}O$. Beim Kochen mit verdünnter Phosphorsäure (oder mit Eisessig) entsteht wesentlich Terpineol. Wird durch ½stündiges Erhitzen mit 2 Thln. $KHSO_4$ auf 190—200° in Terpineol umgewandelt, das bei weiterem Erhitzen mit $KHSO_4$ ganz in Dipentin übergeht (WALLACH, *A.* 230, 253). Beim Behandeln mit P_2O_5 liefert das Terpin Tereben und Colophen. Von verdünnter Salpetersäure wird Terpin zu Terebinsäure, p-Toluylsäure und Terephtalsäure oxydirt; mit Chromsäure entstehen Essigsäure und Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$. Terpin liefert, beim Behandeln mit Salzsäuregas oder mit PCl_5, Dipentindihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ und ebenso beim Behandeln mit HBr oder mit PBr_3 das Dipentinderivat $C_{10}H_{16}.2HBr$ und ebenso mit HJ: $C_{10}H_{16}.2HJ$. Es erklärt sich dies daraus, dass Terpinhydrat von HBr u. s. w. zunächst in Dipentin umgewandelt wird. 10 g gepulvertes Terpinhydrat lösen sich langsam in 20 ccm farbloser, konzentrirter Salpetersäure zu einer rosenrothen Flüssigkeit, aus welcher sich, bei gelindem Erwärmen, ein öliger Salpetersäureester abscheidet (WALLACH, *A.* 239, 19). Bei der Einwirkung eines Gemisches gleicher Theile Vitriolöl und Wasser und auch beim Behandeln mit kalter Salpetersäure oder Phosphorsäure entsteht Terpenylen $C_{10}H_{16}$. Beim Erwärmen von wasserfreiem Terpin $C_{10}H_{16}(H_2O)_2$ mit Brom auf 50° entsteht ein Gemenge der Bromide $C_{10}H_{16}Br_2$ (OPPENHEIM, *B.* 5, 95) und $C_{10}H_{15}Br_3$. Das Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$ zerfällt leicht (durch Behandeln mit Anilin oder durch Destillation) in Cymol (BARBIER, *Bl.* 17, 17). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert das Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$ Terephtalsäure (OPPENHEIM, *B.* 5, 627). Beim Ueberleiten von Terpin über Natronkalk bei 400° soll eine Säure $C_8H_{10}O_2$ (?) entstehen. Von Eisessig wird Terpinhydrat in Terpinylen $C_{10}H_{16}$ und Wasser zerlegt; mit Essigsäureanhydrid entsteht aber ein Terpinacetat.

Terpinacetat $C_{12}H_{22}O_3 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{19}O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Terpin $C_{10}H_{16}(H_2O)_2$ mit Essigsäureanhydrid auf 140° (OPPENHEIM, *A.* 129, 157). — Flüssig. Zersetzt sich beim Sieden unter gewöhnlichem Druck. Siedep.: 140—150° bei 20 mm. Riecht nach Orangen. Wird von Wasser in Essigsäure und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ zerlegt.

Basilicumcampher $C_{10}H_{16}.3H_2O$. *Darstellung.* Durch Destillation des Basilicumkrautes (Ocymum basilicum *L.*) mit Wasser (BONASTRE, *Berz. Jahresb.* 12, 237; DUMAS, PELIGOT, *A.* 14, 75). — Vierseitige Pyramiden. Löslich in 6 Thln. Aether; löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Essigsäure.

Das ätherische **Oel** aus den Blättern von **Onodaphne californica** besteht aus Umbellol $C_8H_{12}O$ und einem bei 167—168° siedenden Oele $C_{20}H_{24}O$ (STILLMANN, *B.* 13,

630). Dieses Oel riecht aromatisch und wird von Natrium schwer angegriffen. Dampfdichte gef. = 4,7; ber. = 10,0.

Terpenhydrat, Terpilenol $C_{10}H_{18}O$ s. S. 267.

Terpenoxydhydrat $C_{10}H_{16}O.H_2O$. *Darstellung.* Man bringt Terpentinöl in, über Wasser befindlichen, Sauerstoff und setzt das Gemenge dem Lichte aus (SOBRERO, *A.* 80, 107). — Lange Prismen (aus siedendem Wasser). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser.

Terpendioxydhydrat (?) $C_{10}H_{16}O_2.H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Luft in ein Gemenge von Terpentinöl und Wasser (KINGZETT, *Soc.* 38, 52). — Bleibt beim Verdunsten des Wassers als eine klebrige Masse zurück. Liefert bei der Destillation ein Oel und eine krystallinische Masse.

Terpenhydrochlorid (Pinenhydrochlorid, „künstlicher Campher") $C_{10}H_{17}Cl$ $= C_{10}H_{16}.HCl = CH_3.C\begin{cases}CH_2.CHCl \\ CH_2.CH_2\end{cases}C.C_3H_7$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in (französisches oder amerikanisches) Terpentinöl für sich (TROMMSDORFF [1803]; OPPERMANN, *P.* 22, 199; DUMAS, *A.* 9, 56; vgl. BLANCHET, SELL, *A.* 6, 259), oder nach dem Verdünnen mit Benzol oder CS_2 (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 40, 5, 31; TILDEN, *B.* 12, 1131; FLAWITZKY, *Ж.* 12, 57); leitet man HCl in ein Gemisch von Terpentinöl und absoluten Aether, so entsteht, neben dem Monohydrochlorid, auch noch Dihydrochlorid (FLAWITZKY). — Dem Campher ähnliche, sehr flüchtige Krystalle. Schmelzp.: 125°; Siedep.: 210° (TILDEN). Molekularbrechungsvermögen = 81,52, ber. = 81,9 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Riecht wie Campher. Unlöslich in Wasser. leicht löslich in Alkohol. Reagirt neutral. Wird von Wasser und Alkalien beim Kochen nicht angegriffen. Fällt nicht die Silberlösung. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in HCl und Tereben. Beim Erhitzen mit Seife oder Natriumbenzoat wird Camphen gebildet; ebenso beim Destilliren über HgO (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 152). Beim Ueberleiten über glühenden Kalk entstehen Camphen und Polyterpene $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$. Liefert, beim Behandeln mit Chlor, die Verbindung $C_{10}H_{16}Cl_2$, welche aus Alkohol krystallisirt und bei 107° schmilzt (PAPASOGLI, *B.* 10, 84). Beim Erhitzen mit Natrium entstehen Hydrocamphen $C_{10}H_{18}$ und flüssiges Hydrodicampfen $C_{20}H_{34}$ (MONTGOLFIER). LETTS (*B.* 13, 793) erhielt bei dieser Reaktion zwei Modifikationen des Hydrodicamphens und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{17}$ (Dampfdichte gef. = 137; H = 1), der krystallisirt, bei 94° schmilzt und bei 157—158° siedet. Mit Chlor bildet er die Verbindung $C_{10}H_{17}Cl$ und mit Brom den krystallisirten Körper $C_{10}H_{16}Br_2$.

Australenhydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$, aus schwedischem Terpentinöl (Siedep.: 157°) dargestellt, schmilzt bei 131°. $[a]_D = + 29,8°$. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Wasser auf 100° im Rohr; wird beim Kochen mit alkoholischem Kali nur sehr wenig verändert.

Nach älteren Angaben (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 275; SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 313; BERTHELOT, *A.* 84, 350) soll auch ein flüssiges Terpenhydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$ existiren. FLAWITZKY (*Ж.* 12, 56) fand diese Angaben nicht bestätigt. Nach TILDEN (*B.* 12, 1131) ist das flüssige Monohydrochlorid ein Gemenge von festem Hydrochlorid, Terpendihydrochlorid und etwas Cymol. Um aus diesem flüssigen Gemenge das feste Hydrochlorid zu gewinnen, behandelt man es mit rauchender Salpetersäure, welche die flüssigen Beimengungen zerstört (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 37, 225). Das rohe, flüssige Monohydrochlorid giebt, beim Erhitzen mit Natrium, ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 173°) und flüssiges Hydrocamphen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 163°) MONTGOLFIER).

Flüssiges Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. Entsteht, nach BARBIER (*Bl.* 40, 323) beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von linksdrehendem Terpentinöl mit HCl. — Siedep.: 120° bei 45 mm; spec. Gew. = 1,016. $[\alpha]_D = - 6,51°$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° entsteht daraus ein bei 157° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$, mit dem spec. Gew. = 0,8812 bei 0 und $[\alpha]_D = - 19,9°$.

Aus linksdrehenden Terpentinöl und Salzsäuregas entsteht, aufser der festen Verbindung, noch die flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$, die bei 120° bei 40 mm siedet, mit dem spec. Gew. = 1,017 bei 0° und $[\alpha]_D = - 29°$. Alkoholisches Kali spaltet daraus ein Terpen $C_{10}H_{16}$ ab vom Siedep.: 157°; spec. Gew. = 0,8815 bei 0°; $[\alpha]_D = - 40°$ (BARBIER).

Terpendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ s. Dipentin S. 292.

Terpenhydrobromid $C_{10}H_{17}Br = C_{10}H_{16}.HBr$. Gleicht dem Terpenhydrochlorid (DEVILLE, *A.* 37, 181). Schmelzp.: 80° (PAPASOGLI, *B.* 10, 84); 90° (WALLACH, *A.* 239, 7). Siedet nicht unzersetzt.

Terpenhydrojodid $C_{10}H_{17}J = C_{10}H_{16}.HJ$. Flüssig (DEVILLE).

Terpenhypochlorit $C_{10}H_{18}Cl_2O_2 = C_{10}H_{16}(HClO)_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen von Terpentinöl mit einer verdünnten Lösung von unterchloriger Säure und Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether (WHEELER, *Z.* 1868, 170). — Gelblicher, neutraler Syrup. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt flüchtig. Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von $C_{10}H_{16}(HClO)_2$ mit Natrium scheint eine Säure $C_{10}H_{16}O_3$ zu entstehen.

Terpennitrit $C_{10}H_{16}.N_2O_3$ (s. S. 294). *Bildung.* Beim Einleiten von NO und Luft in Fenchelöl (CAHOURS, *A.* 41, 76); beim Schütteln von Fenchelöl mit einer Kaliumnitritlösung und Essigsäure (BUNGE, *Z.* 1869, 579); entsteht nicht aus Terpentinöl (BUNGE) — Feine Nadeln. Zersetzt sich von 100° an. Kaum löslich in gewöhnlichem Alkohol, etwas löslich in absolutem Alkohol, leichter in Aether. Löslich in konc. Kalilauge und daraus durch Säuren fällbar.

Nitrosoterpen $C_{10}H_{15}.NO$. a. Terpenderivat. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitrosylchloridterpen $C_{10}H_{16}.NOCl$ mit alkoholischem Kali (TILDEN, *J.* 1875, 391). — Nitrosoterpen, aus amerikanischem oder französischem Terpentinöl und aus dem Terpen von Juniperus communis dargestellt, krystallisirt monoklin (MASKELYNE, *J.* 1879, 396). Schmelzp.: 129—130°. Sublimirt wenig oberhalb dieser Temperatur. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in heifser Natronlauge. Löst sich unzersetzt in warmem Vitriolöl. Wird von Schwefelammonium nicht reducirt, liefert aber mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, NH_3 und einen Kohlenwasserstoff. Giebt mit Brom eine Verbindung $C_{10}H_{15}NO.Br_2$ (?), die beim Erhitzen HBr entwickelt. Wird das Bromprodukt mit Anilin gekocht, die Masse mit angesäuertem Wasser und Aether geschüttelt, so geht in den Aether ein Harz über, aus dem durch Natriumamalgam eine Base $C_{10}H_{15}N$ (?) entsteht. Dieselbe giebt ein gelbes Platinsalz $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Beim Erhitzen mit Terpentinöl geht das Nitrosoterpen in eine polymere (?), wachsartige Modifikation über, die in Alkohol fast unlöslich ist. — $Na.C_{10}H_{14}NO$. Wird durch Fällen einer ätherischen Lösung von Nitrosoterpen mit $C_2H_5O.Na$ erhalten (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 2223).

b. Isonitrosoterpen (Nitrosohesperiden, Linkscarvoxim) $C_{10}H_{14}N.OH$ = $CH\left\langle\begin{matrix}C(C_3H_7):CH\\CH.CH(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C:N.OH$ (?). Entsteht beim Behandeln von Isonitrosylchorid mit alkoholischem Kali (TILDEN, SHENSTONE, *J.* 1877, 428) und schon bei kurzem Kochen mit Alkohol (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 2220). Aus — Limonennitrosylchlorid und alkoholischem Kali (WALLACH, *A.* 246, 227). — Flache Prismen (aus Alkohol). Krystallisirt ebenfalls monoklin, wie Nitrosoterpen, aber in anderen Formen (MASKELYNE, *J.* 1879, 396). Schmelzp.: 72°. Löslich in Alkalien und Säuren. Sublimirbar. Polymerisirt sich beim Erhitzen. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -39{,}34°$ (WALLACH, *A.* 246, 227). In Alkohol löslicher als Nitrosoterpen. Fügt man zur Chloroformlösung von Isonitrosoterpen Brom, so scheidet sich eine halbkrystallinische Masse $C_{10}H_{15}(NO)Br_2$ aus. Liefert mit Acetylchlorid ein Acetylderivat. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Isonitrosoterpen fällt ein Hydrochlorid aus; verwendet man eine Lösung in Holzgeist, so resultirt Isonitrosylchloridterpen, und bei längerem Stehen erfolgt Spaltung in Carvol und NH_3O. — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. Krystallmasse, erhalten beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Isonitrosoterpen (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 1730). Entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Carvolhydrochlorid mit $NH_3O.HCl$ und Natron (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 488). Entsteht auch beim Schmelzen von Isonitrosylchloridterpen. Wird durch Wasser in seine Komponenten zerlegt. Löst sich in kalter Natronlauge und wird daraus durch CO_2 gefällt (G., Z., *B.* 18, 2221).

Bromid $C_{10}H_{16}NOCl.Br_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Isonitrosylchloridterpen in $CHCl_3$ (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 2223). — Krystallinisch. Schmelzp.: 130—131°.

Methyläther $C_{11}H_{17}NO = C_{10}H_{14}NO.CH_3$. *Bildung.* Aus Isonitrosoterpen, Natriumäthylat und CH_3J (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 1730). — Flüssig. Zersetzt sich beim Destilliren.

Acetat $C_{12}H_{17}NO_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{14}NO$. *Bildung.* Aus Isonitrosoterpen und Acetylchlorid (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 17, 2073). — Gelbliches Öl. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Benzoat $C_{17}H_{19}NO_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{14}NO$. Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95° (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 1730). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn.

Das Hydrochlorid $C_{17}H_{19}NO_2.HCl$ entsteht beim Versetzen einer ätherischen Lösung von salzsaurem Carvoxim mit Benzoylchlorid (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 2222). — Lange, glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 114—115°.

c. Rechtscarvoxim. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Carvol $C_{10}H_{14}O$ mit alkoholischer Hydroxylaminlösung (GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 1578; GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 1729). Beim Behandeln von linksdrehendem Limonennitrosochlorid mit alkoholischem Kali (WALLACH, *A.* 246, 227). — Gleicht dem Linkscarvoxim. Schmelzp.: 72°. $[\alpha]_D = +39,71°$ (WALLACH, *A.* 246, 227). Verbindet sich mit Linkscarvoxim zu inaktivem Carvoxim (Schmelzp.: 93°).

d. Nitrosodipentin (inaktives Carvoxim). *Bildung.* Beim Erwärmen von Dipentinnitrosochlorid mit alkoholischem Kali (WALLACH, *A.* 245, 268). Beim Vermischen der Lösungen von gleichen Theilen Rechts- und Links-Carvoxim (WALLACH, *A.* 246, 227). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 92—93°. Löslich in konc. HCl. Inaktiv. Löst sich in kalter, konc. Natronlauge nur beim Erwärmen und krystalllsirt, beim Erkalten wieder aus. In Lösungsmitteln schwerer löslich als + oder — Carvoxim.

e. Isocarvoxim $C_{10}H_{15}NO = CH_2\left\langle\begin{matrix}C(C_3H_7):CH\\CH:C(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C:N.OH$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben wenig Carvoxim, bei mehrstündigem Stehen von 4 g Hydrobromcarvol (in alkoholischer Lösung) mit 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 1,8 g Natron (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 2073). Entsteht auch beim Behandeln von Hydrobromcarvol mit alkoholischem Kali. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 142—143°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol; löslich in Alkalien und in verdünnten Säuren. Verbindet sich nicht mit HCl oder HBr. Zerfällt, beim Destilliren mit verdünnter H_2SO_4, in NH_3O, Carvakrol und einen Körper $C_{10}H_{15}NO$ (s. u.). — $Na.C_{10}H_{14}NO$.

Benzoylderivat $C_{17}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{14}:N.OC_7H_5O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Isocarvoxim mit Benzoylchlorid (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 2074). — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Verbindung $C_{10}H_{15}NO$. *Bildung.* Entsteht, neben Carvakrol, beim Destilliren von Isocarvoxim mit verdünnter H_2SO_4 (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 2075). Man fällt den sauren Rückstand mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Dünne, grofse, glasglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 94°. Riecht nach Indol. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem. Verbindet sich mit Säuren.

Dipentinnitrosat $C_{10}H_{16}N_2O_4 = C_{10}H_{16}(NO).O.NO_2$. *Bildung.* Man trägt 3,5 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,395) in ein abgekühltes Gemisch aus 5 g Dipenten, 11 g Isoamylnitrit und 2 ccm Eisessig, unter Umschütteln, ein, versetzt nach einiger Zeit mit so viel Alkohol, dass eine klare Lösung erfolgt und giebt dann Wasser bis zur Trübung hinzu und stellt in ein Kältegemisch (WALLACH, *A.* 245, 270). — Rautenförmige Blättchen (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 84°. Wird durch Erwärmen mit alkoholischem Kali in Nitrosodipentin umgewandelt.

Nitrosylchloridterpen $C_{10}H_{16}NOCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Nitrosylchlorid NOCl in Terpentinöl (BUNGE, *Z.* 1869, 579; TILDEN, *J.* 1875, 390). Amerikanisches und französisches Terpentinöl, das Terpen aus Juniperus communis und aus Salvia officinalis (Siedep. 159°) geben dasselbe Nitrosylchloridterpen. Das Terpen aus Juniperus Sabina, Salvia officinalis (Siedep.: 168—176°) und inaktives Terebenten (aus Terpentinöl) liefern kein solches Nitrosoderivat (TILDEN, SHENSTONE, *J.* 1877, 427).

a. Pinen-Nitrosylchlorid. *Darstellung.* Man trägt allmählich je 3 ccm eines Gemisches aus Eisessig und roher HCl (von 33%) in 6 ccm eines gut abgekühlten Gemenges von 14 Vol. Pinen, 20 Vol. Isoamylnitrit und 34 Vol. Eisessig, indem man vor jedem neuen Zusatz wartet, bis die blaue Färbung verschwindet. Die ausgefällten Krystalle löst man in $CHCl_3$ und fällt mit Holzgeist (WALLACH, *A.* 245, 252). — Krystalle (aus Benzol). Inaktiv. Wird von Diäthylamin zerlegt unter Bildung von Nitrosoterpen; mit Piperidin entsteht aber ein Körper $C_{10}H_{16}(NO).N.C_5H_{10}$.

b. Limonen-Nitrosylchlorid (Nitrosylchloridhesperiden, Isonitrosylchoridterpen). *Bildung.* Beim Einleiten bei —10° von NOCl in ein Gemisch aus Limonen und Holzgeist (TILDEN, SHENSTONE, *J.* 1877, 428). — *Darstellung.* Man schüttelt 1 Mol. Limonen mit 1 Mol. Isoamylnitrit, 1 Mol. rauchender HCl und etwas Eisessig (oder Alkohol) (WALLACH, *A.* 245, 255). — Schmelzp.: 103° (TILDEN, SHENSTONE; WALLACH). Unlöslich in kalter Natronlauge. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +85,9°$. Wird von alkoholischem Kali glatt in Isonitrosoterpen (Carvoxim) übergeführt. — Hydrochlorid $C_{10}H_{16}NOCl + HCl$. *Bildung.* Beim Eintragen einer eisessigsauren Lösung von Limonennitrosylchlorid in, mit Salzsäuregas, gesättigten Eisessig (WALLACH). — Krystalle. Schmelzp.: 113—114°. Verliert, beim Erwärmen mit Holzgeist, die Salzsäure.

c. Dipentinnitrosylchlorid. *Darstellung.* Man schüttelt ein abgekühltes Gemisch von 6 ccm reinem Dipentin, 6 ccm Holzgeist und 9 ccm Isoamylnitrit mit 7 ccm allmählich zugefügter rauchender Salzsäure, giebt etwas Eisessig hinzu und lässt im Kälte-

gemisch stehen (WALLACH, *A.* 245, 268). — Krystalle. Schmelzp.: 101—102°. Inaktiv. Liefert mit alkoholischem Kali ein bei 92° schmelzendes Nitrosoterpen.

d. Sylvestrennitrosylchlorid. *Bildung.* Aus 4 ccm Sylvestren, 6 ccm Isoamylnitrit und 4—5 ccm rauchender HCl, in der Kälte (WALLACH, *A.* 245, 272). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 106—107°. Stark rechtsdrehend. Ungemein löslich in $CHCl_3$.

e. Carvoximhydrochlorid. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Isonitrosoterpen in Holzgeist (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 1731). — Glänzende Prismen oder Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 132,5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Hydrochlorlimonennitrosochlorid $C_{10}H_{17}Cl.NOCl$. *Bildung.* 25 ccm einer Lösung von (5—6%) Salzsäure in Eisessig trägt man allmählich in ein gut gekühltes Gemisch aus 5 ccm Limonenhydrochlorid $C_{10}H_{17}Cl$, 10 ccm Holzgeist und 7,5 ccm Isoamylnitrit ein, wobei man jedesmal wartet, bis die Lösung blaugrün geworden ist. Dann versetzt man mit Wasser bis zur Trübung und lässt gut abgekühlt stehen. Der gebildete Niederschlag wird in $CHCl_3$ gelöst und durch Holzgeist gefällt (WALLACH, *A.* 245, 261). — Schmelzp.: 109°. Liefert, beim Kochen mit Anilin, das Anilid $C_{10}H_{17}Cl(NO).NH.C_6H_5$.

Phenylhydrazinderivat $C_{10}H_{15}Cl{:}N_2H.C_6H_5$ s. Bd. II, S. 501.

Nitrosylbromidterpen $C_{10}H_{16}NOBr$. a. Pinennitrosylbromid. *Darstellung.* Man versetzt ein gut gekühltes Gemisch aus 14 ccm Terpentinöl, 20 ccm Isoamylnitrit und 20 ccm Aethylalkohol sehr allmählich mit einem Gemenge aus 7 ccm Bromwasserstoffsäure (von 60%) und 10 ccm Alkohol (WALLACH, *A.* 245, 253). Die ausgeschiedene Verbindung wird in $CHCl_3$ gelöst und durch Holzgeist gefällt. — Gleicht dem Pinennitrosylbromid. Schmilzt unter Zersetzung bei 91—92°.

b. Limonennitrosylbromid. *Bildung.* Wie Pinennitrosylbromid (WALLACH, *A.* 245, 258). — Schmilzt unter Zersetzung bei 90,5°.

c. Hydrobromcarvoxim. *Bildung.* Beim Einleiten von HBr in eine Lösung von Carvoxim in Holzgeist; aus Hydrobromcarvol und der theoretischen Menge Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 2072). — Glänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 116°. Löslich in Alkalien. Nicht sehr beständig.

Phenylhydrazinderivat $C_{16}H_{21}BrN_2 = C_{10}H_{15}Br{:}N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Hydrobromcarvoxim und Phenylhydrazin (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 2072). — Feine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°.

Hydrochlorlimonennitrosat $C_{10}H_{17}ClN_2O_4 = C_{10}H_{16}.NOCl.NHO_3$. *Bildung.* Entsteht durch Vermischen von 50 g mit Salzsäuregas gesättigtem Carven, Citronenöl oder Pomeranzenschalenöl mit 30 g Eisessig und Hinzufügen eines Gemisches aus 70 g Isoamylnitrit und 35 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Man hält das Gemisch kalt und fällt nach einiger Zeit mit Alkohol (MAISSEN, *G.* 13, 100). Entsteht leichter aus Dipentin (WALLACH, *A.* 241, 326). — *Darstellung.* Man setzt einem abgekühlten Gemisch aus 1 Mol. Limonenhydrochlorid und Isoamylnitrit 1 Mol. Salpetersäure (von 60%) hinzu (WALLACH, *A.* 245, 260). — Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 114—115° (M.); 109—111° (W.). Unlöslich in Alkohol, sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Verbindet sich mit Basen unter Austritt von HNO_3. So entsteht z. B. mit Anilin das Derivat $C_{10}H_{17}Cl(NO).NH.C_6H_5$. Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und Alkoholen entstehen aber Alkoholate des Limonennitrosylchlorids.

Methylalkoholat $C_{11}H_{20}ClNO_2 = C_{10}H_{16}.NOCl.CH_4O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 13 g Hydrochlorlimonennitrosat mit 6 g Dimethylanilin und 50 ccm Holzgeist (WALLACH, *A.* 245, 266). — Prismen. Schmelzp.: 139°.

Aethylalkoholat $C_{12}H_{22}ClNO_2 = C_{10}H_{16}.NOCl.C_2H_6O$. *Bildung.* Aus $C_{10}H_{17}ClN_2O_4$, Dimethylanilin und Weingeist (WALLACH). — Krystalle. Schmelzp.: 114—115°.

Anilid $C_{16}H_{23}ClN_2O = C_{10}H_{17}Cl(NO).NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Uebergießen von 13 g Hydrochlorlimonennitrosat $C_{10}H_{17}ClN_2O_4$ mit 9 g Anilin und 40 ccm Alkohol (WALLACH, *A.* 245, 262). Bei längerem Kochen von Hydrochlorlimonennitrosylchlorid mit Anilin und etwas Alkohol (WALLACH). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 135 bis 136°.

p-**Toluidid** $C_{17}H_{25}ClN_2O = C_{10}H_{17}Cl(NO).NH.C_7H_7$. *Bildung.* Wie das Anilid (WALLACH). — Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O, in oktaëdrischen Krystallen, die bei 135° schmelzen und im Exsiccator allmählich den Alkohol verlieren. Die alkoholfreie Substanz wird aus der Lösung in Benzol, durch Ligroïn, krystallinisch gefällt und schmilzt bei 145,5°.

Nitroterpen $C_{10}H_{15}.NO_2$. *Bildung.* Beim Schütteln von 2 Thln. Nitrosoterpen (dargestellt durch Eintragen der Lösung von 135 g KNO_2 in ein abgekühltes Gemisch aus 100 Thln. linksdrehendem Terpentinöl, 400 Thln. H_2O und 145 g Vitriolöl) mit 1 Thl.

wässerigem NH_3 (spec. Gew. = 0,94) (PESCI, BETTELLI, *G.* 16, 339). Nach einigen Stunden verdünnt man das Gemisch mit Wasser, säuert mit verdünnter HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Dampfstrome destillirt, wobei zunächst Terpentinöl und dann Nitroterpen übergeht. — Nicht destillirbares Oel. Linksdrehend. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Amidoterpen reducirt.

Amidoterpen $C_{10}H_{15}.NH_2$. *Bildung.* Man löst 100 Thle. Nitroterpen in 400 Thln. Alkohol, giefst Wasser dazu bis zur beginnenden Trübung, hierauf in kleinen Antheilen 200 Thle. Eisessig und 200 Thle. Zinkstaub. Tritt keine Wärmeentwickelung mehr ein, so giebt man noch 50 Thle. Eisessig, 300 Thle. Wasser und 40 Thle. Zinkstaub hinzu und erhält mehrere Stunden im Kochen. Dann verdünnt man mit viel Wasser, filtrirt, befreit das Filtrat durch H_2S vom Zink und verdunstet die Lösung bei niederem Druck. Der Rückstand wird mit KOH übersättigt und im Dampfstrome destillirt, das Destillat mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und im Wasserbade verdunstet. Aus dem Rückstande wird, durch festes KOH, das Amidoterpen in Freiheit gesetzt und im Vakuum über KOH destillirt (PESCI, BETTELLI, *G.* 16, 341). — Unangenehm riechendes Oel. Siedet bei 197—200° unter geringer Abspaltung von NH_3. Siedep.: 94—97° bei 9—13 mm; 117° bei 40 mm. Leichter als Wasser. Wenig löslich in Wasser; mischt sich mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn. Unbeständig. — $C_{10}H_{17}N.HCl$. Perlmutterglänzende, viereckige Tafeln. Zersetzt sich gegen 140°, ohne zu schmelzen. Löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung ist linksdrehend. — $(C_{10}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hexagonale Tafeln. Unlöslich in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_{10}H_{17}N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser.

Trimethylamidoterpenjodid $C_{13}H_{24}NJ = C_{10}H_{15}.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Aus Amidoterpen, CH_3J und Holzgeist (PESCI, BETTELLI, *G.* 16, 344). — Perlmutterglänzende Blättchen. — Die freie Base ist stark kaustisch. — $(C_{13}H_{24}NCl)_2.PtCl_4$. Krystallkörner, fast unlöslich in Wasser.

2. **Camphen.** Die Camphene sind fest; sie schmelzen gegen 50° und sieden bei etwa 160°. Je nach dem angewandten salzsauren Terpentinöl unterscheiden sich die ausgeschiedenen Camphene durch ihr verschiedenes Drehungsvermögen. In chemischer Hinsicht stehen sich aber die verschiedenen Camphene sehr nahe (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 353). *Bildung.* Bei wiederholtem Schütteln von Terpentinöl mit kleinen Mengen ($^1/_{100}$ Vol.) Vitriolöl (TILDEN, ARMSTRONG, *B.* 12, 1753). Beim Erhitzen von salzsaurem Terpentinöl mit Seife oder Natriumbenzoat auf 200—220° (BERTHELOT, *J.* 1858, 441). Man erhitzt 1 Thl. Pinenhydrochlorid mit 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat und 2 Thln. Eisessig 3—4 Stunden lang auf 200°, destillirt das Produkt mit Wasser und fängt die ersten Antheile getrennt auf (WALLACH, *A.* 239, 6). — Verbrennungswärme = 1466,9 Cal. (BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 454).

Konstitution: $C_3H_7.C\Big\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH:CH\end{matrix}\Big\rangle C.CH_3$ (WALLACH, *A.* 230, 269; 239, 51).

a. **Linkscamphen** (Terecamphen). *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. salzsaures Terpentinöl (aus linksdrehendem Terpentinöl dargestellt) mit 1 Thl. KOH und 3—4 Thln. Alkohol (von 94%) 75 Stunden lang auf 180°. Man fällt die Lösung mit Wasser und rektificirt das ausgeschiedene Camphen (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 357). — Federförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 45—48°; Siedep.: 156—157° (kor.). Riecht fade. Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei $t^0 = 0{,}8881 - 0{,}000839.t^0$. Brechungsexponent des flüssigen Camphens bei 48° $n_C = 1{,}4555$ (WALLACH, *A.* 245, 210). Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung (wenn e = Gewicht des Alkohols in 100 Gewichtstheilen Lösung) $[\alpha]_D = 53{,}80^0 - 0{,}03081.e$. Bereitet man das Camphen durch Erhitzen von $C_{10}H_{16}.HCl$ mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat auf 150°, so ist das Drehungsvermögen = 80,37°; es vermindert sich, je länger man erhitzt (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* 47, 489). Verbindet sich mit 1 Mol. Salzsäure zu einem sehr unbeständigen Hydrochlorid. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und inaktiven Campher $C_{10}H_{16}O$ (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1756). Brom lagert sich nicht direkt an Camphen an, sondern erzeugt ein Substitutionsprodukt $C_{10}H_{15}Br$. Giebt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf 280°, C_5H_{12} und $C_{10}H_{22}$ (?) (BERTHELOT, *J.* 1869, 333). Wird von Schwefelsäure sehr langsam angegriffen.

Salzsaures Camphen $C_{10}H_{16}.HCl$. *Darstellung.* Man leitet HCl in eine Lösung von 100 Thln. Camphen in 140 Thln. absoluten Alkohol (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 363). Ein Dihydrochlorid entsteht hierbei nicht. — Krystalle. Kann im Luftstrome oder im Salzsäurestrome sublimirt werden. Schmilzt, beim Erhitzen in einer Salzsäureatmosphäre und unter kleinem Druck bei 147°. Rechtsdrehend; in alkoholischer, $10^1/_2$ procentiger Lösung ist $[\alpha] = +30{,}25^0$. Wird von kaltem Wasser langsam zersetzt; zerfällt beim

Erhitzen mit 50 Thln. Wasser, im Rohr, auf 100° völlig in HCl und Camphen. Verliert, beim Kochen mit Alkohol, Salzsäure; wird von alkoholischem Kali rasch in HCl und Camphen gespalten.

Rechtscamphen (Austracamphen) wird aus der Salzsäureverbindung von amerikanischem Terpentinöl ebenso dargestellt wie Linkscamphen (BERTHELOT, *J.* 1862, 457). — Gleicht völlig dem Terecamphen; ist nur rechtsdrehend. [α]j = + 22°.

b. **Inaktives α-Camphen.** *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. festes, salzsaures Terpentinöl mit 2 Thln. wasserfreiem Natrium- oder Kaliumacetat 80 Stunden lang auf 170° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 371). — Gleicht völlig dem Linkscamphen. Schmelzp.: 47°; Siedep.: 157° (kor.). Verbindet sich leicht mit koncentrirter Ameisensäure zu dem Formiat CHO_2. $C_{10}H_{17}$ (S. 269).

Hydrochlorid $C_{10}H_{16}$.HCl. Aehnelt dem salzsaurem Linkscamphen. Schmelzp.: 145° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 372). Giebt an kaltes Wasser und Alkohol einen Theil seiner Salzsäure ab. Regenerirt mit alkoholischem Kali oder mit Wasser bei 100° leicht α-Camphen.

c. **Inaktives β-Camphen.** *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. salzsaures Terpentinöl mit 5 Thln. trockenem Natriumacetat 30 Stunden lang auf 180°. Das Produkt wird fraktionnirt, die etwa bei 160° siedenden Antheile in ein Kältegemisch gebracht und das ausgeschiedene Camphen abgepresst, destillirt und aus Alkohol umkrystallisirt (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 374). — Verhält sich ganz wie das α-Camphen und ist wahrscheinlich mit diesem identisch. Bildet eine bei 147° schmelzende Salzsäureverbindung, welche mit kaltem Wasser β-Camphen regenerirt, aber beim Erhitzen mit Wasser auf 100° flüssiges Terpen liefert.

d. **Borneocamphen** (Camphercamphen). *Bildung.* Beim Erhitzen von Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge auf 180° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 383), oder mit Wasser und etwas MgO auf 90—95° (KACHLER, *A.* 197, 96). Beim Erwärmen von Bornylchlorid mit Anilin (WALLACH, *A.* 230, 233). Entsteht, neben einem flüssigen, sich nicht mit HCl verbindenden Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ (?), beim Erwärmen einer Lösung von Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (S. 271), in absolutem Aether, mit Natrium (KACHLER, *A.* 197, 127; KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 341; MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 104). Aus Borneol und $KHSO_4$ bei 200°; entsteht auch aus Borneol und P_2O_5 oder Vitriolöl, doch wird in diesem Falle das Camphen gleich weiter verändert (WALLACH, *A.* 230, 239). — Krystallmasse. Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 160—161° (K., S.). Riecht nach Terpentinöl und Campher. Inaktiv (R.); ist im geschmolzenen Zustande rechtsdrehend (K.; M.). Wird das Camphen aus seiner Salzsäureverbindung abgeschieden (wodurch man es vollkommen rein erhält), so dreht es nur ganz schwach nach rechts (K., S.). Wandelt sich durch Erhitzen für sich auf 250—270° oder mit $ZnCl_2$ auf 200° oder mit P_2O_5 oder Vitriolöl in isomere Modifikationen um. Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Camphen in Aetheralkohol entsteht flüssiges Monobromcamphen (WALLACH). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Campher, Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$, CO_2, Essigsäure und wenig Camphersäure (K., S.). Liefert, bei mehrtägigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, etwas Borneol. Verbindet sich mit HCl zu Bornylchlorid.

Aethylcamphen $C_{12}H_{20} = C_{10}H_{15}.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ und Aethyljodid mit Natrium (SPITZER, *A.* 197, 133). — Flüssig. Siedep.: 197,9—199,9° (kor.) bei 742,1 mm; spec. Gew. = 0,8709 bei 20°. Riecht nach Terpentinöl. Aktiv.

Isobutylcamphen $C_{14}H_{24} = C_{10}H_{15}.C_4H_9$. *Darstellung.* Aus Campherchlorid, Isobutylchlorid und Natrium (SPITZER). — Flüssig. Siedep.: 228—229° bei 750,4 mm; spec. Gew. = 0,8644 bei 20°. Riecht nach Terpentinöl. Linksdrehend.

3. **Limonen** (Hesperiden, Carven, Citren). Flüssig. Rechtsdrehend. Siedep.: 175—177°; spec. Gew. = 0,846 bei 20°. Molekularbrechungsvermögen = 45° (s. BRÜHL, *B.* 21, 151). Liefert kein Terpinhydrat. Mit NOCl entsteht ein bei 71° schmelzendes Nitrosoderivat (TILDEN, *B.* 12, 1133; *J.* 1878, 979). Verbindet sich mit zwei Mol. HCl, HBr, HJ; aus diesen Verbindungen wird, durch Anilin, Dipentin abgespalten. Liefert mit Brom ein bei 104—105° schmelzendes Tetrabromid. Wandelt sich bei 250—270° in Dipentin um (WALLACH, *A.* 227, 301).

Vorkommen. Im Pomeranzenschalenöl (S. 302) (WRIGHT, *J.* 1873, 369), Citronenöl (s. d.), Bergamottöl (WALLACH), Kümmelöl (Carven) (SCHWEIZER, *A.* 40, 333; SAUER, GRÜNLING, *A.* 208, 75), Dillöl (NIETZKI, *J.* 1874, 819), Erigeronöl (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 2854), Fichtennadelöl (WALLACH). — Siedep. (des Carvens): 176,5° bei 753,7 mm; spec. Gew. = 0,853 bei 9,8°/4°; 0,71 325 bei 176,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 95). Citronenterpen siedet bei 168—168,5°; spec. Gew. = 0,8594 bei 9,9°/4°; 0,7283 bei 168°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 560). Spec. Gew. = 0,8464 bei 18° (BEILSTEIN, WIEGAND). Bei der Oxydation mit Chrom-

säuregemisch entsteht wesentlich CO_2 und daneben etwas Essigsäure und wenig eines flüssigen Camphers $C_{10}H_{16}O$ (WRIGHT). Verhält sich gegen Chromsäuregemisch wie Terpentinöl (SAUER, GRÜNLING; vgl. ARNDT, *B.* 1, 204). Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Hesperinsäure $C_{20}H_{26}O_{17}.2H_2O$ (WRIGHT). Wird nicht durch HJ reducirt. Liefert mit HCl, HBr und HJ Derivate des Dipentins.

Konstitution: $C_3H_7.C\langle^{CH.CH_2}_{CH:CH}\rangle CH.CH_3$ (GOLDSCHMIDT, *B.* 20, 492; WALLACH, *A.* 239, 52).

Tetrabromid $C_{10}H_{16}.Br_4$. Limonen liefert mit Brom, in der Kälte, ein Tetrabromid. Zu seiner Darstellung trägt man in ein eiskaltes Gemisch von 1 Vol. Limonen, 4 Vol. Alkohol und 4 Vol. Aether 0,7 Vol. Brom tropfenweise ein und lässt das Gemisch in einer flachen Schale stehen. Nach einigen Stunden werden die abgeschiedenen Krystalle abfiltrirt, auf porösem Thon getrocknet, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Aether oder Essigäther umkrystallisirt (WALLACH, *A.* 227, 280; vgl. *A.* 225, 318). — Krystallisirt rhombisch-hemiëdrisch. Schmelzp.: 104—105°. Ist in ätherischer Lösung rechtsdrehend.

Hydrojodid $C_{10}H_{16}.HJ$ (?). Flüssig. Liefert mit AgCN eine kleine Menge eines Säurenitrils (WRIGHT, *J.* 1873, 370).

Links-Limonen. *Vorkommen.* Im Fichtennadelöle (von Pinus sylvestris, P. picea), neben Links-Pinen (WALLACH, *A.* 245, 222; 246, 222). — Siedep.: 175—176°; spec. Gew. = 0,846 bei 20°. Für eine 6,126 procentige alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D$ = — 105°. Molekularbrechungsvermögen = 45,23. Liefert ganz dieselben Derivate wie Rechts-Limonen, nur sind dieselben linksdrehend. Verbindet sich mit Rechts-Limonen zu Dipentin. Liefert ein Bromid $C_{10}H_{16}Br_4$, das ganz mit + Limonentetrabromid übereinstimmt, nur linksdrehend ist. Auch das Nitrosylchlorid entspricht dem + Limonennitrosylchlorid (für welches $[\alpha]_D$ = + 304,05°) und ist nur linksdrehend ($[\alpha]_D$ = — 273,4°). + und — Limonen verbinden sich zu Dipentin.

4. **Dipentin** (inaktives Limonen, Cajeputen, Cinen, Diisopren, Isoterebenten, Kautschin). *Vorkommen.* Im Campheröle (WALLACH, *A.* 227, 296). Im schwedischen und russischen Terpentinöle (WALLACH, *A.* 230, 244, 246). Im Cascarillöle (S. 305) (BRÜHL, *B.* 21, 152). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Terpentinöl auf 300° (Isoterebenten S. 295) oder des Limonens auf 250—270° (WALLACH). Beim Kochen von Limonendihydrochlorid mit Anilin (WALLACH). Beim Erhitzen von Isopren C_5H_8 auf 280° (BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 112). Beim Behandeln von Terpentinöl (Pinen) mit verdünnter (alkoholischer) oder mit koncentrirter Schwefelsäure. Durch Wasserabspaltung aus Terpinhydrat (vermittelst koncentrirter, wässeriger HBr) (WALLACH, *A.* 239, 18) oder aus Terpilenol. Additionsprodukte des Dipentins entstehen durch Einwirkung von Haloïdwasserstoffsäuren auf andere Terpene. So entsteht Dipentindihydrochlorid bei der Einwirkung von HCl auf Limonen, feuchtes Pinen u. s. w. Durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen Rechts- und Links-Limonen (WALLACH, *A.* 246, 225). Terpineol $C_{10}H_{16}H_2O$ wandelt sich, bei längerem Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 200°, völlig in Dipentin um (WALLACH, *A.* 230, 258). Entsteht, neben Isopren C_5H_8 und Heveen $C_{15}H_{24}$, bei der trockenen Destillation von Kautschuk oder Guttapercha (WILLIAMS, *J.* 1860, 495). 5 kg frischer Parakautschuk liefern 250 g Isopren, 2000 g Dipentin und 600 g Heveen. Daneben entstehen noch höher siedende Polyterpene, aber nur wenig Gase (CO neben wenig CH_4 und C_2H_4) (G. BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 108; vgl. A. BOUCHARDAT, *A.* 27, 30; HIMLY, *A.* 27, 40). Entsteht, neben Dicinen und kleinen Mengen anderer Körper, beim Behandeln von Wurmsamenöl $C_{10}H_{18}O$ mit P_2O_5 (HELL, STÜRCKE, *B.* 17, 1971; vgl. HIRZEL, *J.* 1854, 592; KRAUT, WAHLFORSS, *A.* 128, 294). Bei der trockenen Destillation der Salzsäureverbindungen des Cineols $C_{10}H_{18}O$ (S. 266) (HELL, STÜRCKE; HELL, RITTER, *B.* 17, 1979; WALLACH, BRASS, *A.* 225, 298); beim Erhitzen von Cineol mit Benzoylchlorid oder von Cinendihydrojodid $C_{10}H_{18}J_2$ (S. 291) mit Anilin (WALLACH, BRASS). Durch Vermischen von + und — Limonen (WALLACH, *A.* 246, 225). Durch Vermischen koncentrirter Lösungen von + und — Limonentetrabromid fällt Dipentintetrabromid aus (WALLACH). — *Darstellung.* Man kocht 1/2 Stunde lang 1 Thl. Dipentindihydrochlorid (oder $C_{10}H_{16}.2HBr$) mit 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat und 2 Thln. Eisessig und destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen (WALLACH, *A.* 239, 12). — Flüssig. Riecht citronenartig. Siedep.: 174,5° bei 731 mm; spec. Gew. = 0,8500 bei 15°; = 0,8238 bei 50°; = 0,7851 bei 100° (H., St.). Siedep.: 181—182°; spec. Gew. = 0,85384 bei 16° (WALLACH, BRASS). Brechungsexponent bei 19° n_C = 1,47308 (WALLACH, *A.* 245, 197). Bei mehrstündigem Stehen mit alkoholischer Schwefelsäure wird Dipentin zum Theil verharzt, zum Theil wird es in Terpinen umgewandelt. Dieses entsteht auch beim Kochen von Dipentin mit alkoholischer Salzsäure (WALLACH, *A.* 239, 15). Liefert mit P_2O_5 Cymol. Brechungsvermögen: GLADSTONE, *Soc.* 49, 615. Liefert mit rauchender Schwefelsäure Cymolsulfonsäure. Inaktiv. Absorbirt an der Luft lebhaft Sauerstoff.

Wird von Brom in Cymol übergeführt. Wird beim Schütteln mit Vitriolöl polymerisirt, namentlich unter Bildung eines festen Körpers $C_{20}H_{32}$ (?). Giebt mit Alkohol und Salpetersäure Terpinhydrat (BOUCHARDAT, *J.* 1879, 576).

Konstitution: $C_3H_7.CH\langle{CH:CH \atop CH:CH}\rangle CH.CH_3$ (WALLACH, *A.* 239, 52). — $C_3H_7.C\langle{CH_2.CH \atop CH.CH_2}\rangle C.CH_3$ (BRÜHL, *B.* 21, 169).

Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$. *Bildung.* Wie bei Limonentetrabromid (WALLACH, *A.* 227, 280; vgl. WALLACH, BRASS, *A.* 225, 311). Beim Zusammenbringen der Lösungen der Tetrabromide von Rechts- und Links-Limonen (WALLACH, *A.* 246, 226). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 124—125°. In Aether schwerer löslich als Limonentetrabromid.

Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. Obgleich das Dipentin für gewöhnlich ein Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ liefert, identisch mit Limonendichlorid, so sind doch aus Diisopren, Kautschin und Isoterebenten Monohydrochloride dargestellt.

Limonenhydrochlorid. *Bildung.* Man trägt ein Gemisch aus 100 ccm Salzsäure (von 38%) und 100 ccm Eisessig in 100 ccm Limonen ein, erwärmt dann 1 Stunde lang auf 70°, fällt hierauf mit Wasser und fraktionnirt das über KOH entwässerte Oel im Vakuum (WALLACH, *A.* 245, 259). — Flüssig. Siedep.: 90° bei 11 mm; spec. Gew. = 0,98. Rechtsdrehend. Verbindet sich mit HCl zu dem Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 50°). Nimmt direkt Brom auf. Liefert mit Isoamylnitrit und HNO_3 die Verbindung $C_{10}H_{17}Cl.N_2O_4$. Verbindet sich mit NOCl.

Das Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$ aus Diisopren ist flüssig und siedet bei 145° bei 140 mm (BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 118). Das Hydrochlorid aus Kautschin ist flüssig und siedet bei 140° bei 110 mm (BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 110). Das Hydrochlorid aus Isoterebenten siedet unter Zersetzung bei 210°; siedet fast unzersetzt bei 110° bei 20 mm. Spec. Gew. = 0,9927 bei 0°. Erstarrt nicht bei —15° und auch nicht beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure. $[\alpha]_D = -0{,}47°$. Regenerirt, beim Erhitzen mit Wasser auf 100°, Isoterebenten (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 216).

Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. *Bildung.* Beim Behandeln von Terpinhydrat mit Salzsäuregas oder mit rauchender Salzsäure (LIST, *A.* 67, 370; DEVILLE, *A.* 71, 351), mit PCl_3 oder mit PCl_5 (OPPENHEIM, *Bl.* [1862] 4, 85). Beim Behandeln von Terpineol $C_{10}H_{18}O$ mit HCl (DEVILLE; TILDEN, *B.* 12, 1131). Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Terpentinöl und Alkohol, Aether oder Eisessig (BERTHELOT, *J.* 1852, 622; FLAWITZKY, *Ж.* 12, 57). Aus Kümmelöl (Carven) und HCl (SCHWEIZER, *A.* 40, 333). Beim Einleiten bei 40—50° von Salzsäuregas in Cineol (HELL, RITTER, *B.* 17, 1978). Aus Dipentin und HCl (WALLACH, *A.* 227, 297). Aus Limonen und HCl (TILDEN). — *Darstellung.* Man leitet Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Pinen u. s. w. Rascher erfolgt die Darstellung durch Einleiten von Salzsäuregas auf die Oberfläche von 1 Vol. Eisessig und 2 Vol. Limonen (WALLACH, *A.* 245, 267). Man giefst das Gemisch, nach einigem Stehen, in Wasser, löst den Niederschlag, unter gelindem Erwärmen, in Alkohol, fällt mit Wasser und trocknet das gefällte Dihydrochlorid auf porösem Thon (WALLACH, *A.* 239, 12). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 50°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol; die alkoholische Lösung ist inaktiv. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn und Eisessig. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, sowie bei längerem Kochen mit Wasser oder Kalilauge in HCl und Cinen. Geht, beim Stehen mit wässerigem Alkohol, in Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2.H_2O$ über. Erwärmt man Terpendihydrochlorid mit einer Spur einer koncentrirten Eisenchloridlösung, so nimmt das Gemisch eine rosenrothe, dann violettrothe und zuletzt blaue Färbung an (empfindliche Reaktion) (RIBAN). Beim Erhitzen mit Natrium entstehen ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 175°), Polyterpene und Terpilenhydrür $C_{10}H_{20}$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 155). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat entstehen die Aethylderivate $C_{10}H_{18}Cl(OC_2H_5)$ und $C_{10}H_{18}(OC_2H_5)_2$ (TILDEN, *J.* 1878, 639). Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in HCl und Dipentin $C_{10}H_{16}$. Verbindet sich mit Camphen, Campher, gechlortem Campher und anderen Körpern zu unbeständigen, flüssigen Verbindungen, die an der Luft Terpendihydrochlorid hinterlassen (M.).

Dihydrobromid $C_{10}H_{16}.2HBr$. *Bildung.* Aus Terpin und PBr_3 (OPPENHEIM, *Bl.* [1862] 4, 86). Beim Einleiten, ohne abzukühlen, von HBr in Wurmsamenöl (HELL, RITTER, *B.* 17, 2610). Bei der Einwirkung von HBr auf Terpin, Dipentin, Limonen (WALLACH, *A.* 239, 13). — Seideglänzende Krystallblätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 64° (W.). Wird durch Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser in HBr und Dipentin zerlegt. Zersetzt sich schon bei längerem Stehen mit Alkohol.

Dihydrojodid $C_{10}H_{16}.2HJ$. *Bildung.* Beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in Cineol (WALLACH, BRASS, *A.* 225, 300; HELL, RITTER, *B.* 17, 2611; vgl. SCHMIDL, *J.* 1860,

480). Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und aus Ligroïn umkrystallisirt. Aus Terpinhydrat und PJ_2 (OPPENHEIM, *Bl.* [1862] 4, 86) oder besser durch Schütteln von 1 Thl. Terpinhydrat mit 8 Thln. koncentrirter Jodwasserstoffsäure (WALLACH, *A.* 230, 249). Aus Terpineol $C_{10}H_{18}O$ und HJ (WALLACH, *A.* 230, 265). — Krystallisirt aus Ligroïn entweder in trimetrischen Prismen (HINTZE, *A.* 239, 14), die bei 77° schmelzen, oder in monoklinen Tafeln (HINTZE), die bei 78—79° schmelzen (WALLACH, *A.* 239, 15). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und Ligroïn. Zersetzt sich beim Aufbewahren; schneller beim Erhitzen auf 100°. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder Anilin, in HJ und Cinen. Beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser entsteht Cinenhydrür $C_{10}H_{18}$.

5. **Terpinolen.** *Bildung.* Beim Kochen von Terpinhydrat, Terpilenol oder besonders von Cineol, mit verdünnter H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) (WALLACH, *A.* 230, 262; 239, 23). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pinen (WALLACH). — Flüssig. Siedep.: 185—190°. Liefert mit Brom ein krystallisirtes Tetrabromid.

Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$. Monokline (HINTZE, *A.* 230, 263) Tafeln (aus Aether) (WALLACH). Zersetzt sich beim Aufbewahren. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 116°. Die Lösungen sind inaktiv. Liefert mit HCl und HBr Dipentinderivate. Wird durch Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure gröſstentheils verharzt.

6. **Sylvestren.** *Vorkommen.* Im schwedischen (ATTERBERG, *B.* 10, 1202) und im russischen Terpentinöl (WALLACH, *A.* 230, 245; vgl. TILDEN, *J.* 1878, 389). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Sylvestrendihydrochlorid mit 1 Thl. geschmolzenem Natriumacetat und 2 Thln. Eisessig (WALLACH, *A.* 239, 27). — Flüssig. Siedep.: 176—177°; spec. Gew. = 0,8510 bei 16°; Brechungsexponent bei 18° n_c = 1,47468 (WALLACH, *A.* 245, 98). Die Lösung in Essigsäureanhydrid färbt sich, auf Zusatz eines Tropfens Vitriolöl (oder rauchender Salpetersäure), intensiv blau. (Fremde Terpene beeinträchtigen diese Reaktion.) Wird durch Erhitzen auf 250° polymerisirt. Beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure tritt starke Verharzung ein. Spec. Gew. = 0,8612 bei 16° (A.). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +19{,}5°$ (A.).

Tetrabromid $C_{10}H_{16}.Br_4$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte, eisessigsaure Lösung von reinem Sylvestren (WALLACH, *A.* 239, 30). Man giebt Wasser bis zur Trübung hinzu, lässt in der Kälte stehen und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle aus heiſsem Essigäther und Aether um. — Monokline Tafeln (HINTZE, *A.* 239, 32). Schmelzp.: 135—136°. Die ätherische Lösung ist stark rechtsdrehend.

Sylvestrendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. *Bildung.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Sylvestren (ATTERBERG, *B.* 10, 1206). — *Darstellung.* Man sättigt ein Gemisch aus gleichen Volumen schwedischem Terpentinöl (Siedep.: 174—178°) und Aether mit Salzsäuregas, destillirt nach 1—2 Tagen den Aether ab und lässt den Rückstand, auf flachen Tellern, in der Kälte stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, in dem gleichen Gewicht mäſsig erwärmten Alkohols gelöst und in die Kälte gestellt. Das ausgeschiedene Dihydrochlorid krystallisirt man fraktionirt aus Aether (WALLACH, *A.* 239, 25; vgl. *A.* 230, 242). — Lange, dünne, monokline (HINTZE, *A.* 239, 31) Tafeln (aus Ligroïn oder Aether). Schmelzp.: 72—73°. Leicht löslich in Alkohol. In Aether und Ligroïn viel weniger löslich als Dipentindihydrochlorid. Die ätherische Lösung ist rechtsdrehend. Zersetzt sich beinahe völlig beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Bildung von $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{16}.H_2O$. Beim Erhitzen mit Anilin wird Sylvestren zurückgebildet.

Dihydrobromid $C_{10}H_{16}.2HBr$. *Bildung.* Aus Sylvestren, HBr und Eisessig (WALLACH, *A.* 239, 29). — Monokline Tafeln (HINTZE, *A.* 239, 32). Schmelzp.: 72°.

Dihydrojodid $C_{10}H_{16}.2HJ$. *Bildung.* Aus Sylvestren, HJ und Eisessig (WALLACH, *A.* 239, 29). Man wäscht die gebildete Verbindung mit wenig kaltem Alkohol und krystallisirt sie aus warmem Ligroïn um. — Plättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66—67°.

7. **Terpinen.** *Vorkommen.* Im Cardamomenöl (WEBER, *A.* 238, 98; WALLACH, *A.* 239, 33). — *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 7 Vol. H_2O) (WALLACH, *A.* 230, 260; s. Terpinylen S. 296). Beim Behandeln von Terpentinöl (Pinen) mit alkoholischer Schwefelsäure (WALLACH, *A.* 227, 283; 230, 262). Beim Behandeln von Dipentin, Cineol und Phellandren mit Schwefelsäure (WALLACH, *A.* 239, 35). — *Darstellung.* Man trägt 70 ccm Vitriolöl (in Portionen zu 5 ccm), unter starkem Umschütteln, in 2 l Terpentinöl ein, (wobei allzu groſse Erhitzung zu vermeiden ist), lässt 1—2 Tage stehen, neutralisirt dann mit Soda und destillirt mit Wasserdämpfen. Das Destillat wird fraktionnirt und der bei 170—190° siedende Antheil zur Darstellung des Nitrites benutzt (WALLACH). — Flüssig. Siedep.: 179—182°;

spec. Gew. = 0,855. Verharzt sehr schnell beim Aufbewahren. Giebt mit Brom ein flüssiges Bromid. Mit HCl, HBr, HJ entstehen flüssige Verbindungen. Verharzt beim Behandeln mit Vitriolöl oder mit alkoholischer Salzsäure, geht aber nicht in eine isomere Modifikation über.

Konstitution: $CH_3.C\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle C.CH:CH.CH_3$ (Brühl, *B.* 21, 175).

Terpinennitrosit $C_{10}H_{16}.N_2O_3 = C_{10}H_{16}(NO).NO_2$ (?). *Darstellung.* Man trägt allmählich (innerhalb 2 Stunden) eine koncentrirte, wässerige Lösung von 125 g $NaNO_2$ in ein Gemisch aus 250 g (rohem) Terpinen, 110 g Eisessig und 440 g Wasser ein, lässt 2 Tage stehen, filtrirt dann ab, wäscht das Ausgeschiedene mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol, presst ab, löst in Eisessig, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus heifsem Alkohol um (Wallach, *A.* 239, 36). — Um Terpinen nachzuweisen, löst man das bei 180° siedende Oel (2—3 g) in dem gleichen Volumen Ligroïn, giebt eine Auflösung von (2—3 g) $NaNO_2$ und dann allmählich Säure hinzu. Man erwärmt hierauf kurze Zeit und lässt dann 2 Tage lang in der Kälte stehen. — Monokline (Hintze, *A.* 241, 315) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Essigäther. Unzersetzt löslich in kalten, koncentrirten Säuren. Inaktiv. Zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit koncentrirter Kalilauge. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure nicht die Nitrosoreaktion. Bei der Reduktion durch salzsäurehaltiges Zinnchlorür entstehen NH_3 und eine Base. Verbindet sich mit NH_3 und Basen, unter Abscheidung von HNO_2.

Benzoat $C_{17}H_{20}N_2O_4 = C_{10}H_{15}(NO_2).NO.C_7H_5O$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von 30 g Terpinennitrosit mit 300 ccm wasserfreiem Aether und 20 g Benzoylchlorid (Wallach, *A.* 245, 274). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78°.

Terpinennitrolamin $C_{10}H_{18}N_2O = NO.C_{10}H_{16}.NH_2 = OH.N:C_{10}H_{15}.NH_2$(?). *Bildung.* Beim Vermischen einer heifsen Auflösung von 5 g Terpinennitrosit $C_{10}H_{16}.N_2O_3$ in 20 ccm Alkohol mit 20 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,91) (Wallach, *A.* 241, 321). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 116—118°. Löslich in Alkohol, Aether, heifsem Wasser und in Natron. — $C_{10}H_{18}N_2O.HCl$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

Terpinennitrolmethylamin $C_{11}H_{20}N_2O = OH.N:C_{10}H_{15}.NH(CH_3)$. *Bildung.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Methylamin (in koncentrirter Lösung) in eine warme Lösung von 1 Thl. Terpinennitrosit in 4 Thln. Alkohol (Wallach, *A.* 241, 317). Man kocht auf, fällt durch Wasser, löst den mit Wasser gewaschenen Niederschlag in verdünnter HCl, fällt durch NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Prismen. Schmelzp.: 141°. — $C_{11}H_{20}N_2O.HCl$.

Terpinennitroldimethylamin $C_{12}H_{22}N_2O = OH.N:C_{10}H_{15}.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Terpinennitrosit und Dimethylamin (Wallach, *A.* 241, 319). — Schmelzp.: 160—161°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$.

Terpinennitroläthylamin $C_{12}H_{22}N_2O = OH.N:C_{10}H_{15}.NH.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Terpinennitrosit und Aethylamin (Wallach, *A.* 241, 317). — Schmelzp.: 130—131°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leichter in warmer, verdünnter Natronlauge, leicht in Aether, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol. Liefert ein **Nitrosoderivat,** das aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirt und bei 132—133° schmilzt. — $C_{12}H_{22}N_2O.HCl$. Wird aus der ätherischen Lösung der Base, durch Salzsäuregas, als Krystallpulver gefällt. Sehr löslich in Wasser und Alkohol.

Terpinennitroldiäthylamin $C_{14}H_{26}N_2O = OH.N:C_{10}H_{15}.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus $C_{10}H_{16}(NO).O.NO$ und $NH(C_2H_5)_2$ (Wallach, *A.* 241, 319). — Schmelzp.: 117—118°.

Terpinennnitrolisoamylamin $C_{15}H_{28}N_2O = OH.N:C_{10}H_{15}.NH.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus $C_{10}H_{16}(NO).ONO$ und Isoamylamin (Wallach, *A.* 241, 320). — Schmelzp.: 118—119°. — $C_{15}H_{28}N_2O.HCl$. Krystallinisch.

8. **Rechts-Phellandren.** *Vorkommen.* Neben Anethol, im Fenchelöle (von Anethum foeniculum *L.*) (Cahours, *A.* 41, 74; Bunge, *Z.* 1869, 579; Wallach, *A.* 239, 41). Das ätherische Oel aus den Früchten (Samen) von *Phellandrium aquaticum* besteht fast ganz aus einem Terpen (Pesci, *G.* 16, 225; Privatmitth.) — Siedep.: 171—172° (i. D.) bei 766 mm; 103—104° bei 80 mm; spec. Gew. = 0,8558 bei 10°. Wandelt sich bei 20stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 140—150° in eine glasige Masse um $(C_{10}H_{16})_x$, die bei 86° schmilzt, ein spec. Gew. = 0,9523 bei 10° besitzt und rechtsdrehend ist; $[\alpha]j = +103,1°$ für die Lösung von 1,3 g in 23 ccm $CHCl_3$. Sie zersetzt sich beim Destilliren; unlöslich in Alkohol, löslich in Aether, CS_2 und $CHCl_3$. Phellandren verbindet sich nicht direkt, in der Kälte, mit Brom (Wallach, *A.* 239, 43). Liefert mit HCl, HBr oder HJ keine krystallisirten Verbindungen. Wird von HBr und Eisessig in Dipentin und durch alkoholische Schwefelsäure in Terpinen umgewandelt (W.).

Nitrit $C_{10}H_{16}.N_2O_3$. *Bildung.* Man giefst allmählich und unter Abkühlen eine

koncentrirte Lösung von 270 g reinem KNO_2 in ein Gemisch aus 200 g Phellandren, gelöst in 1000 g Benzol und 290 g Schwefelsäure (verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser). Der gebildete Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, abgepresst, mit Holzgeist zerrieben und gewaschen, dann in $CHCl_3$ gelöst und mit Holzgeist versetzt. Der Niederschlag wird aus viel warmem Aether umkrystallisirt (PESCI, *G.* 16, 226; Privatmitth.). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 103°. Fast unlöslich in Alkohol und Ligroïn, wenig löslich in kaltem Aether und CS_2, sehr leicht in $CHCl_3$. $[\alpha]_D = -183{,}5°$. Zersetzt sich langsam in Gegenwart von Lösungsmitteln. Geht durch Reduktion in Diamidophellandren über. Wird von NH_3 in Nitrophellandren und den Körper $C_{10}H_{17}N_3O_4$ zerlegt.

Nitrophellandren $C_{10}H_{15}.NO_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von 50 g Phellandrennitrit mit 100 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,9314) (PESCI). $2C_{10}H_{16}.N_2O_3 = C_{10}H_{15}NO_2 + C_{10}H_{17}N_3O_4$. Man schüttelt das Produkt mit Aether, hebt die Aetherschicht ab, wäscht sie mit HCl, verdunstet sie dann und destillirt den Rückstand mit Wasser. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt. Aus der abgegossenen ammoniakalischen Flüssigkeit wird durch HCl die Säure $C_{10}H_{17}N_3O_4$ gefällt (PESCI). — Gelbe Flüssigkeit. Destillirt im Vakuum gegen 150° unter Zersetzung. Riecht aromatisch, aber die Schleimhäute angreifend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Rechtsdrehend. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Amidophellandren reducirt.

Säure $C_{10}H_{17}N_3O_4$. *Bildung.* Siehe Nitrophellandren (PESCI). Man wäscht die Säure mit CS_2 und krystallisirt sie aus Ligroïn um. — Glänzende, feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75—76°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn; erheblich in heifsem Aether, Alkohol oder CS_2, sehr leicht in $CHCl_3$. Reagirt sauer. Giebt die Nitrosoreaktionen. Linksdrehend. Zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure, unter Bildung von Hydroxylamin. Durch Essigsäure wird Phellandrennitrit regenerirt. $4C_{10}H_{17}N_3O_4 = 4C_{10}H_{16}N_2O_3 + NO_2 + N_3 + 2H_2O$. — $Pb(C_{10}H_{16}N_3O_4)_2$ (im Vakuum getrocknet). Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Bleizuckerlösung entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich beim Stehen in kleine Nadeln umwandelt. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich bei 100°, ohne zu schmelzen. — $Cu.\bar{A}_2$ (im Vakuum getrocknet). Wie das Bleisalz bereitet. Himmelblauer, seideglänzender Niederschlag, aus mikroskopischen Tafeln bestehend. Schmilzt unter Zersetzung bei 108°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Amidophellandren $C_{10}H_{17}N = C_{10}H_{15}.NH_2$. *Bildung.* Man löst 20 g Nitrophellandren in 60 g Essigsäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Alkohol und giebt allmählich 30 g Zinkstaub hinzu. Schliefslich erhitzt man auf 70° bis sich 1 Stunde lang Wasserstoff entwickelt, übersättigt dann mit Alkali und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherschicht wird mit Salzsäure geschüttelt und die saure Flüssigkeit mit Natron destillirt (PESCI, *G.* 16, 228 und Privatmitth.). — Flüssig. Riecht koniinartig. Reagirt alkalisch. Absorbirt an der Luft rasch CO_2. Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Alkohol. — $(C_{10}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehend. Wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — $(C_{10}H_{17}N)_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Diamidophellandren $C_{10}H_{20}N_2 = C_{10}H_{16}(NH_2)_2$. *Bildung.* Man rührt Phellandrennitrit mit Alkohol an, giefst Eisessig hinzu und trägt allmählich Zinkstaub ein (PESCI, *G.* 16, 229). Zuletzt lässt man 1 Stunde lang Wasserstoff sich entwickeln, verdünnt mit Wasser und fällt die filtrirte Lösung durch H_2S. Die zinkfreie Lösung wird, nach Zusatz von wenig HCl, im Vakuum verdunstet und der Rückstand, nach dem Uebersättigen mit KOH, im Dampfstrome destillirt. Das Destillat neutralisirt man mit HCl, verdunstet die Lösung, löst den Rückstand in Wasser, giebt etwas verdünnte Kalilauge hinzu und schüttelt mit Aether, um Amidophellandren zu entfernen. Durch viel festes KOH wird nun Diamidophellandren gefällt, das man abhebt, in eine CO_2-Atmosphäre bringt und nach einigen Tagen über H_2SO_4 stellt, wodurch das beigemengte NH_3 entfernt wird. Das gebildete Carbonat löst man in HCl und destillirt die Lösung mit KOH. — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 209—214°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Ligroïn. Reagirt stark alkalisch. Absorbirt an der Luft CO_2. — $C_{10}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$. Warzen. Wenig löslich in Wasser.

9. **Links-Phellandren.** *Vorkommen.* Im australischen Eucalyptusöle (von *E. amygdalina*); neben Rechts-Phellandren im Elemiöle (WALLACH, *A.* 246, 233, 282). — Verhält sich ganz wie Rechts-Phellandren, ist aber linksdrehend. Das daraus dargestellte **Nitrit** $C_{10}H_{16}.N_2O_3$ schmilzt bei 103°, ist aber rechtsdrehend. Durch Vermischen von + und — Phellandrennitrit entsteht inaktives Phellandrennitrit.

Die nachfolgenden Terpene dürften sich wahrscheinlich als identisch mit einer der obigen Modifikationen des Terpentinöls erweisen.

Beim Behandeln von **Amidoamylalkohol** mit P_2O_5 entsteht eine kleine Menge eines bei 155—165° siedenden Terpens (RADZISZEWSKI, SCHRAMM, *B.* 17, 839). $2NH_2.C_5H_{10}.OH = C_{10}H_{16} + 2NH_3 + 2H_2O$.

Camphilen. *Bildung.* Beim Destilliren von salzsaurem Terpentinöl über Kalk (OPPERMANN, *P.* 22, 199). — Flüssig. Siedep.: 145° (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 277); 156° (DUMAS, *A.* 9, 60); 135° (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 314). Spec. Gew. = 0,87 bei 15° (B., S.). Inaktiv. Bildet mit HCl krystallisirtes Terpenhydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. Verbindet sich direkt mit Chlor (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 333). Giebt mit Brom eine feste und mit HJ eine flüssige Verbindung (DEVILLE, *A.* 37, 195). Liefert, beim Kochen mit Alkohol und Salpetersäure, Terpin (GERHARDT, *Grh.* 3, 625).

Chinoterpen $(C_{10}H_{16})_x$ s. Bd. II, S. 1185.

Citronellolterpen $C_{10}H_{16}$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Einwirkungsproduktes von PCl_5 auf Citronellol $C_{10}H_{18}O$ (S. 265) (WRIGHT, *J.* 1875, 852). — Siedep.: 168—173°.

Terpen $C_{10}H_{16}$ Copal s. Copal.

Geraniën $C_{10}H_{16}$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Geraniol $C_{10}H_{18}O$ (s. S. 265) mit $ZnCl_2$ oder mit P_2O_5 (JACOBSEN, *A.* 157, 239). — Flüssig. Siedep.: 162—164°; spec. Gew. = 0,8425 bei 20°. Riecht nach frischen Möhren. Oxydirt sich rasch an der Luft. Giebt mit HCl eine flüssige Verbindung. Bildet kein Terpinhydrat.

In der **Harzessenz** (Destillationsprodukt des Colophoniums) finden sich zwei Terpene $C_{10}H_{16}$ (RENARD, *A. ch.* [6], 1, 240).

a. α-Terpen (Pinen?). Siedep.: 154—157°. Wurde nicht rein erhalten.

b. β-Terpen (Limonen?). Siedep.: 170—173°. Linksdrehend. Absorbirt schneller Sauerstoff als gewöhnliches Terpentinöl. Liefert mit Salpetersäure Nitrotoluylsäure. Verbindet sich theilweise mit HCl. Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Brom entstehen Krystalle des bei 120° schmelzenden Bromids $C_{10}H_{16}Br_4$. Wirkt freies Brom auf das Terpen ein, im Dunkeln, während 24 Stunden, so entsteht eine kleine Menge des krystallisirten Bromids $C_{10}H_{15}Br_3$ (Schmelzp.: 233°). Mit überschüssigem Brom und an der Sonne erhält man ein sehr dickes, orangefarbenes Oel $C_{10}H_{12}Br_4$; mit dem gleichen Volumen Vitriolöl erzeugt das β-Terpen Cymolsulfonsäure; beim Schütteln mit $^1/_{20}$ Mol. Vitriolöl erhält man das Diterpen $C_{20}H_{32}$ (Siedep.: 305—310°), Cymol $C_{10}H_{14}$ und Hydrocymol $C_{10}H_{20}$.

Licaren s. Linaloëöl.

Divalerylen s. S. 297.

Isoterebenten. Das Isoterebenten verhält sich ganz wie Dipentin. BERTHELOT und RIBAN nehmen jedoch zwei Modifikationen an, die sich durch ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht unterscheiden. Entsteht, neben Polyterpenen, bei 2stündigem Erhitzen von Terpentinöl auf 300° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 39, 16). Je nachdem ein rechts- oder linksdrehendes Terpentinöl benutzt wird, zeigt das erhaltene Isoterebenten einige Unterschiede (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 216).

α- oder Rechtsterebenten. Flüssig. Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 0,8432 bei 22°. Linksdrehend. Riecht nach alten Citronenschalen. Liefert, beim Stehen mit Alkohol und Salpetersäure, Terpinhydrat. Giebt mit HCl ein krystallisirtes, linksdrehendes Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$ und ein krystallisirtes Dihydrochlorid (BERTHELOT).

β- oder Linksisoterebenten. Flüssig. Siedep.: 175° (kor.); spec. Gew. bei t° = 0,8586 — 0,000 7692.t — 0,000 000 2375.t². Linksdrehend; $[\alpha]j = -10,87°$. Oxydirt sich rasch an der Luft und verharzt. Giebt mit Alkohol und Salpetersäure eine kleine Menge Terpinhydrat. Giebt mit Salzsäuregas eine flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ und beim Behandeln, in ätherischer Lösung, eine feste Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ (RIBAN). Liefert mit Brom eine syrupförmige Verbindung $C_{10}H_{16}Br_2$, die beim Erhitzen in HBr und Cymol zerfällt.

Links-Isoterpen. *Bildung.* Entsteht, neben Terpenacetat, beim Erhitzen von linksdrehendem Terpenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$ mit Essigsäureanhydrid auf 135—150° (FLAWITZKY, *B.* 12, 2356). — Flüssig. Siedep.: 179,3° (kor.); spec. Gew. = 0,8639 bei 0°; 0,8486 bei 20°. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -61°$. Absorbirt Salzsäuregas unter Bildung eines Dihydrochlorides $C_{10}H_{16}.2HCl$. Gleicht dem Terpen aus Elemiharz.

Rechts-Isoterpen. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rechts-Terpilenol mit (2 Mol.) Essigsäureanhydrid auf 120—140° (FLAWITZKY, *B.* 20, 1961. — Flüssig. Siedep.: 178,3° (kor.) bei 771,7 mm; spec. Gew. = 0,8627 bei 0°; 0,8480 bei 20°. $[\alpha]_D = +57,6°$. Molekularbrechungsvermögen = 73,28. Liefert mit HCl das Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 49°). Identisch mit dem Rechts-Terpen im Citronenöle (?).

10. Terpen aus **Rainfarrenöl** $C_{10}H_{18}O$ und P_2O_5. Siedep.: 160—165° (BRUYLANTS, *B.* 14, 452).

11. **Terpinylen** (Terpilen). *Bildung.* Beim Erwärmen von Terpendihydrochlorid (Schmelzp.: 48°) (TILDEN, *B.* 12, 1132). Beim Erhitzen von Terpin mit verdünnter Schwefelsäure; beim Schütteln von Terpentinöl mit Vitriolöl (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1754). Entsteht auch beim Behandeln von Terpin mit gewöhnlicher Salpetersäure oder Phosphorsäure, in der Kälte, und beim Behandeln mit Eisessig (WALITZKY, *Bl.* 37, 410). Beim Erhitzen von Isopren C_5H_8 auf 250—280° (?) (TILDEN, *Soc.* 45, 414). — *Darstellung.* Man kocht einige Stunden lang Terpin mit Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) und fraktionnirt das Produkt (TILDEN, *J.* 1878, 639). — Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 0,8526 bei 15°. Inaktiv. Liefert bei der Oxydation p-Toluylsäure. Verbindet sich nicht mit HCl; wird von NOCl nicht angegriffen. Giebt, in $CHCl_3$ gelöst, mit Brom ein Dibromid, das beim Erhitzen in HBr und Cymol zerfällt. Verbindet sich mit Eisessig bei 100° zu (inaktivem) Borneolacetat.

Der Hauptbestandtheil des Terpilens ist Terpinen (S. 292).

Offenbar dasselbe Terpilen erhielten LAUTH und OPPENHEIM (*Bl.* 8, 7) beim Erhitzen von festem Terpendihydrochlorid mit Anilin. Es lieferte mit HCl wieder das krystallisirte Dihydrochlorid.

Beim Behandeln von festem Terpendihydrochlorid mit Natrium entsteht, nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 19, 155), ein Gemenge von Terpilen $C_{10}H_{16}$, Terpilenhydrür $C_{10}H_{20}$ und wenig polymeren Terpenen. Das Terpilen wurde nicht rein erhalten. Es siedete bei 175°, roch citronenölartig, wurde von kaltem Vitriolöl nicht angegriffen und gab mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure, deren Baryumsalz krystallisirte und sich in Wasser und Alkohol löste. Die gleichzeitig gebildeten Polyterpene gaben, beim Schütteln mit Vitriolöl, ein Gemenge, aus dem sich ein bei 325° siedendes Terpen $(C_{10}H_6)_x$ isoliren liefs. Es besafs ein spec. Gew. = 0,9222 bei 19,5° und löste sich in 5—6 Vol. absoluten Alkohols. Es wurde von rauchender Schwefelsäure angegriffen.

2. Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$. Dieselben sieden gegen 250—260°. Brechungsvermögen: GLADSTONE, *Soc.* 49, 617.

Sesquiterpene finden sich im Calmusöl (s. d.), im Oele von Dryobalanops camphora, Ingweröl, Hanföl, Latschenöl, Cedernöl, Cubebenöl, Knoblauchöl, Lorbeeröl, Pimentöl, Salveiöl, Santelöl.



Konstitution: CH:CH.Ċ.CH:CH (WALLACH, *A.* 239, 49).



1. **Sesquiterpen.** *Vorkommen.* Im Cubebenöl (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 323; OGLIALORO, *G.* 5, 468; vgl. SCHMIDT, *Z.* 1870, 189). Im Patchouliöl, im Sadebaumöl, Galbanumöl, Kadeöl (Oleum cadinum, durch trockene Destillation des Holzes von Juniperusarten bereitet) (WALLACH, *A.* 238, 80). — *Darstellung.* Die bei 260—280° siedenden Antheile der Oele werden in dem doppelten Volumen Aether gelöst und Salzsäuregas eingeleitet. Man lässt die ätherische Lösung an der Luft verdunsten, saugt das abgeschiedene Hydrochlorid ab, wäscht es mit kaltem Alkohol und krystallisirt es aus Essigäther um. Man zerlegt es durch Erwärmen mit dem doppelten Gewicht Anilin. Das überschüssige Anilin wird durch HCl entfernt und der Kohlenwasserstoff mit Wasserdämpfen überdestillirt (WALLACH). — Flüssig. Siedep.: 274—275° (i. D.) (W.); spec. Gew. = 0,9289 bei 0° (OGLIALORO); 0,921 bei 16° (W.). Linksdrehend. Dampfdichte = 6,73 (ber. = 7,05) (W.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether. Verharzt leicht. Versetzt man die Lösung in viel Eisessig nach und nach mit wenig Vitriolöl, so färbt sich die Lösung grün und dann indigoblau. Das frisch destillirte Sesquiterpen zeigt diese Reaktion nur schwach; das etwa verharzte aber sehr gut. Liefert mit HCl das Hydrochlorid $C_{15}H_{24}.2HCl$.

Dihydrochlorid $C_{15}H_{24}.2HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Sesquiterpen (OGLIALORO, *G.* 5, 469). Beim Schütteln von Sesquiterpen mit dem mehrfachen Volumen Eisessig und etwas rauchender Salzsäure (WALLACH, *A.* 238, 85). — Lange Nadeln (aus Aether). Rhombisch-hemiëdrische Prismen (HINTZE, *A.* 238, 83). Schmelzp.: 117—118° (O.; W.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether. Sehr leicht löslich in heifsem Essigäther, viel weniger in kaltem. Die Lösungen sind stark linksdrehend. Zerfällt, bei $^1/_2$stündigem Kochen mit (1 Thl.) wasserfreiem Natriumacetat und (4 Thln.) Eisessig, völlig in HCl und Sesquiterpen.

Dihydrobromid $C_{15}H_{24}.2HBr$. *Darstellung.* Man schüttelt Sesquiterpen mit Eisessig und etwas rauchender Bromwasserstoffsäure (WALLACH, *A.* 238, 25). — Nadeln. Erweicht bei 120° und schmilzt bei 124—125°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigäther.

Dihydrojodid $C_{15}H_{24}.2HJ$. *Darstellung.* Man schüttelt anhaltend Sesquiterpen mit dem mehrfachen Volumen Eisessig und etwas rauchender Jodwasserstoffsäure (WALLACH). — Nadeln. Schmilzt bei 105—106° unter Zersetzung.

2. **Cedren.** *Bildung.* Beim Behandeln von Cederncampher $C_{15}H_{26}O$ mit P_2O_5 (WALTER, *A.* 39, 249). — Flüssig. Siedep.: 237°; Dampfdichte = 7,6 (W., *A.* 48, 37).

3. **Cubeben.** *Bildung.* Bei längerem Stehen von Cubebencampher $C_{15}H_{26}O$ über H_2SO_4 oder beim Erhitzen desselben für sich auf 200—205° (SCHMIDT, *B.* 10, 189). — Siedep.: 250—260°(?). Liefert mit HJ bei 280°: C_5H_{12}, $C_{10}H_{22}$, $C_{15}H_{22}$ und andere Oele (BERTHELOT, *J.* 1869, 333).

4. **Heveen.** *Bildung.* Siehe Dipentin (S. 290). — Siedet bei 255—265° (BOUCHARDAT). Es absorbirt Salzsäuregas, entsprechend der Formel $C_{15}H_{24}.HCl$. Doch krystallisirt diese Verbindung nicht und ist sehr zersetzbar.

5. Sesquiterpen aus **Ledumöl** s. S. 279.

6. **Patchoulin.** *Bildung.* Beim Behandeln von Patchoulicampher $C_{15}H_{26}O$ mit HCl (in alkoholischer Lösung), mit Essigsäure oder mit Essigsäureanhydrid (MONTGOLFIER, *Bl.* 28, 415). — Flüssig. Siedep.: 252—255° (kor.) bei 743 mm; spec. Gew. = 0,946 bei 0°; 0,937 bei 13,5°. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -42,1°$. Wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, sehr leicht in Aether und Benzol. Verbindet sich nicht mit HCl; unlöslich in H_2SO_4.

7. Sesquiterpen aus **Santelöl** (s. d.).

8. **Valerylen** $(C_5H_8)_x$. Das Valerylen C_5H_8 wandelt sich durch Schütteln mit Vitriolöl oder durch Erhitzen, im Rohr auf 250—260°, in polymere Modifikationen um.

Umwandlungsprodukte des Valerylens durch Hitze (BOUCHARDAT, *Bl.* 33, 24). a. **Divalerylen** $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 180; spec. Gew. = 0,848 bei 0°; 0,836 bei 15°; 0,802 bei 60°. Riecht nach Citronenöl. Wird von Vitriolöl oder BFl_3 polymerisirt. Giebt mit Brom das Bromid $C_{10}H_{16}.Br_2$, welches beim Erhitzen oder beim Behandeln mit Kali in HBr, Cymol und wenig Mesitylen zerfällt (BOUCHARDAT, *J.* 1880, 448).

Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Dihydrochlorid, beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Divalerylen. — Flüssig. Siedep.: 115° bis 120° bei 20 mm.

Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. Bei der Destillation des mit HCl gesättigten Divalerylens im luftverdünnten Raume geht bei 125—140° (bei 20 mm) ein flüssiges Dihydrochlorid über, das bei — 14° nicht erstarrt. Der Rückstand von der Destillation erstarrt beim Eintragen einer Spur von Citronenöldihydrochlorid und bildet dann bei 25° schmelzende Krystalle $C_{10}H_{16}.2HCl$. Dieses feste Divalerylendihydrochlorid ist isomorph und vielleicht identisch mit der analogen Citronenölverbindung.

Divalerylenmono- und Dihydrochlorid geben, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, dasselbe Terpineol.

b. **Trivalerylen** $C_{15}H_{24}$. Siedep.: 240—250°.

c. Zähflüssige, unterhalb 300° siedende Produkte und ein dem Tetraterebenten ähnelndes Harz.

Umwandlungsprodukte des Valerylens durch Vitriolöl (REBOUL, *A.* 143, 373). a. **Trivalerylen** $C_{15}H_{24}$. Gelbliches Oel. Siedep.: 265—275°; spec. Gew. = 0,862 bei 15°. Riecht nach Terpentinöl.

b. Feste, oberhalb 350° siedende **Polyvalerylene**.

3. Diterpene $C_{20}H_{32}$. Siedepunkt oberhalb 300°.

Diterpene finden sich im Copaivalbalsam.

1. **Colophen.** *Bildung.* Beim Behandeln von Terpentinöl mit Vitriolöl (DEVILLE, *A.* 37, 192), von Terpentinöl oder Terpin mit P_2O_5 (DEVILLE, *A.* 71, 350). Bei der Destillation von Colophonium (DEVILLE, *A.* 37, 193). — Hellgelbes, klebriges Oel. Siedep.: 318—320° (kor.) (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 40). Dampfdichte bei 288° und 120 mm = 8,3 (ber. = 9,4) (RIBAN). Verschluckt Salzsäuregas unter Erwärmen, giebt aber an Kreide wieder alle Salzsäure ab.

Destillirt man das Rohprodukt der Einwirkung von Vitriolöl auf Terpentinöl mit Wasserdämpfen, so geht Rohtereben (Terpilen, Camphen, Cymol) über. Zurück bleibt Rohcolophen, das bei der Destillation ebenfalls Camphen, Terpilen, Cymol und den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ ausgiebt (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1755).

2. **Dicinen.** *Bildung.* Siehe Cinen (HELL, STÜRCKE, *B.* 17, 1973). — Gelbliches Oel. Siedep.: 328—333°. Dampfdichte = 9,15 (ber. = 9,4).

3. **Metaterebenten** $C_{20}H_{32}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Isoterebenten, beim Erhitzen von Terpentinöl auf 300° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 39, 19). — Gelb, zähflüssig. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Spec. Gew. = 0,913 bei 20°. Linksdrehend. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft und geht dann in ein Harz über. Absorbirt Salzsäuregas.

Das aus rechtsdrehendem Terpentinöl auf die gleiche Weise dargestellte Meta-Australen siedet nach BERTHELOT bei 360° und hat ein spec. Gew. = 0,91.

4. **Camphotereben.** *Bildung.* Bei der Destillation des Einwirkungsproduktes von NH_3 auf Camphersäurechlorid mit P_2O_5 (BALLO, *A.* 197, 326). — Gelbliches Oel. Siedep.: 260—280°. Dampfdichte = 9,6 (ber. = 9,4). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

5. **Diterpilen.** *Bildung.* Bei längerem Stehen von 2 Thln. „Citren" (aus Citronenöl) mit 1 Thl. Ameisensäure oder bei 18stündigem Erhitzen dieses Gemisches auf 100° (LAFONT, *Bl.* 49, 17). Entsteht durch Erhitzen von Terpentinöl (2 Thle.) mit (1 Thl.) krystallisirter Ameisensäure auf 100° (LAFONT, *Bl.* 49, 328). — Zähflüssig. Siedep.: 212° bei 40 mm; spec. Gew. = 0,9404 bei 0°. Inaktiv. Absorbirt, in alkoholischer Lösung, 1 Mol. HCl, unter Bildung der teigigen Verbindung $C_{20}H_{32}$.HCl. Verharzt an der Luft.

6. **Paracajeputen.** *Bildung.* Entsteht, neben Pinen und Limonen, beim Behandeln von Cajeputöl mit P_2O_5 (SCHMIDL, *J.* 1860, 481). — Citronengelbe, klebrige Masse. Siedep.: 310—316°. Fluorescirt blau. Unlöslich in Alkohol und Terpentinöl, löslich in Aether.

4. Triterpene $C_{30}H_{48}$.

1. **α-Amyrilen.** *Bildung.* Aus α-Amyrin $C_{30}H_{50}O$ und PCl_5 (VESTERBERG, *B.* 20, 1244). — Trimetrische Prismen (aus Aether) (BÄCKSTRÖM, *B.* 20, 1244). Schmelzp.: 134 bis 135°. Rechtsdrehend; für die Lösung von 4 g in 100 ccm Benzol ist $[\alpha]_D = 109,48°$. Sehr schwer löslich in Alkohol.

2. **β-Amyrilen.** *Bildung.* Aus β-Amyrin und PCl_5 (VESTERBERG). — Lange, schmale, trimetrische (BÄCKSTRÖM, *B.* 20, 1245) Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 175—178°. Rechtsdrehend; für die Lösung von 1,515 g in 100 ccm Benzol ist $[\alpha]_D = 112,19°$.

3. Beim Behandeln des Galbanumöls (MÖSSMER, *A.* 119, 263) oder des blauen Römisch-Kamillenöles (KACHLER, *B.* 4, 39) mit Kalium entsteht ein bei 255° siedender **Kohlenwasserstoff** $C_{30}H_{48}$ (Dampfdichte = 14,8; ber. = 14,1).

5. Tetraterpen.

1. **Tetraterebenten** $C_{40}H_{64}$. *Bildung.* Entsteht, neben Colophen, beim Schütteln von (linksdrehendem) Terpentinöl mit $SbCl_3$, unter Vermeidung einer Erwärmung oberhalb 50° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 42). Man bringt die Masse in überschüssigen, absoluten Alkohol und behandelt das Ungelöste mit Aether, wodurch das Tetraterebenten in Lösung geht. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand 1 Stunde lang im Vakuum auf 240° erhitzt, um die letzten Spuren Colophen zu vertreiben. — Durchsichtige, amorphe Masse, von muscheligem Bruche. Fast unlöslich in absolutem Alkohol, löslich in Aether, CS_2, Benzol, Ligroïn, Terpentinöl. Spec. Gew. = 0,977. Schmilzt oberhalb 100°; verflüchtigt sich nicht bei 350°. Die Lösung in Aetheralkohol ist linksdrehend. Zerfällt bei der Destillation in Colophen (Siedep.: 318—320°) und β-Isoterebenten (Siedep.: 176°). Oxydirt sich rasch an der Luft.

Hydrochlorid $C_{40}H_{64}$.HCl. *Darstellung.* Durch Ueberleiten von HCl über gepulvertes Tetraterebenten (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 47).

Dihydrochlorid $C_{40}H_{64}$.2HCl. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in eine abgekühlte, ätherische Lösung von Tetraterebenten (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 46). — Fest, amorph.

Dihydrobromid $C_{40}H_{64}$.2HCl. Amorph (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 47).

6. Aetherische Oele ausschliefslich aus Terpenen $C_{10}H_{16}$ oder Polyterpenen $(C_{10}H_{16})_x$ bestehend. 1. Das Oel der Früchte von **Abies Reginae Amaliae** (Arcadien) siedet bei 156—192° und entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$. Es verharzt leicht an der Luft und giebt mit HCl eine flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}$.HCl (BUCHNER, THIEL, *J.* 1864, 536).

2. Oel der Wurzel von **Angelica Archangelica.** Hält: 1. Ein bei 158° siedendes Terpen, vom spec. Gew. = 0,8609 bei 16,5°, das 1 HCl absorbirt. — 2. Als Hauptprodukt ein bei 171—175° siedendes Terpen, vom spec. Gew. = 0,8504 bei 16,5, das mit HCl eine bei 127° schmelzende **Verbindung** $C_{10}H_{16}$.HCl liefert. — 3. Ein bei 250° siedendes Terpen (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1741).

Nach NAUDIN (*Bl.* 39, 407) besteht das Oel zu $^3/_4$ aus β-Terebangelen $C_{10}H_{16}$, Siedep.: 166° (i. D.); spec. Gew. = 0,870 bei 0°. Rechtsdrehend. Liefert mit HCl ein flüssiges Hydrochlorid $C_{10}H_6$.HCl. Das Terebangelen lässt sich nur im Vakuum unzersetzt destilliren. Beim wiederholten Destilliren an der Luft, namentlich über Natrium, polymerisirt es sich. Durch Stehen am Lichte verdickt es sich.

Das Oel der Samen von Angelica Archangelica besteht wesentlich aus α-Terebangelen $C_{10}H_{16}$, Siedep.: 175°; spec. Gew. = 0,833 bei 0°; $[\alpha]_D = + 25,16°$ (NAUDIN, *J.* 1881, 1025). Wird von Chlor oder Brom in Cymol übergeführt.

3. **Apfelsinenschalenöl.** Besteht aus $C_{10}H_{16}$ (VÖLCKEL, *A.* 39, 120).

4. Oel aus dem Kraute von **Athamanta oroselinum** $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 163°; spec. Gew. = 0,843 (SCHNEDERMANN, WINKLER, *A.* 51, 336).

$C_{10}H_{16}$.HCl. Bleibt bei — 15°. Siedep.: 190°.

5. **Bergamottöl.** Wird durch Auspressen der frischen Fruchtschalen von Citrus Bergamia *Risso* bereitet. — Siedep.: 183°; spec. Gew. = 0,856 (OHME, *A.* 31, 317). Absorbirt lebhaft Salzsäuregas. Giebt mit Alkohol und Salpetersäure Terpinhydrat (DEVILLE, *A.* 71, 358). Hält mehrere Terpene (?) und daneben eine kleine Menge eines sauerstoffhaltigen Oeles $(C_{10}H_{16})_x.H_2O$ (?) (SOUBEIRAN. CAPITAINE, *A.* 35, 313).

Bergapten $C_9H_6O_3$. *Bildung.* Scheidet sich beim Stehen von rohem Bergamottöl ab (MULDER, *A.* 31, 70; OHME, *A.* 31, 320). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 206,5° (M.). Sublimirbar. Geruchlos. Löslich in Alkohol, Aether, heifsem Wasser und Kali. Verbindet sich nicht mit HCl und NH_3. Wird von kalter Salpetersäure nicht angegriffen.

6. **Bernsteinöl** $C_{10}H_{16}$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation des Bernsteins (ELSNER, *J. pr.* 26, 79). Das durch Alkalien von beigemengten Säuren befreite Oel (MARSSON, *J.* 1850, 494) besteht aus einem Gemenge von Terpenen, das von 130—400° siedet (PELLETIER, WALTER, *Berz. Jahresb.* 24, 619). — Der bei 160—170° siedende Antheil entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$, verbindet sich aber nicht mit HCl (DOEPPING, *A.* 54, 241). Durch Schütteln des Oeles mit Vitriolöl geht es in bei 190—200° und 210—220° siedende Polyterpene über (DOEPPING).

7. **Calmusöl.** Das ätherische Oel aus der Wurzel von Acorus calamus besteht wesentlich aus einem bei 255—258° und wenig eines bei 158—159° siedenden Terpens (KURBATOW, *A.* 173, 4).

a. Terpen $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 158—159°; spec. Gew. = 0,8793 bei 0°. Bildet mit HCl eine krystallisirte, bei 63° schmelzende Verbindung.

b. Terpen $C_{15}H_{24}$ (?).. Flüssig. Siedep.: 255—258°; spec. Gew. = 0,942 bei 0°; 0,9323 bei 14°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. Verbindet sich nicht mit HCl.

8. **Campheröl.** Das flüchtige Oel von Laurus camphora besteht aus einer Auflösung von Campher in einem bei 180° siedenden Terpen $C_{10}H_{16}$ (LALLEMAND, *A.* 114, 196), das identisch mit Cinen ist (WALLACH, *A.* 227, 296).

Das flüchtige Oel von **Dryobalanops camphora** (Sumatra) hält eine kleine Menge eines bei 180—190° siedenden Terpens $C_{10}H_{16}$, das rechtsdrehend ist und ein spec. Gew. = 0,86 bei 15° hat. Es giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung. Daneben ist im Oele ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ enthalten, vom Siedep.: 260°; spec. Gew. = 0,90—0,921 bei 20°. Dasselbe liefert mit HCl die Verbindung $C_{15}H_{24}.2HCl$, welche aus Aetheralkohol in vierseitigen Prismen krystallisirt, sich wenig in Alkohol, aber ziemlich leicht in Aether löst; Schmelzp.: 125°. Mit alkoholischem Kali wird daraus wieder dasselbe Sesquiterpen regenerirt.

9. **Cicuten** $C_{10}H_{16}$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oele aus der Wurzel von Cicuta virosa (ANKUM, *Z.* 1869, 248). — Siedep.: 166°. Rechtsdrehend. Liefert Terpinhydrat. Verbindet sich mit HCl zu einer flüssigen Verbindung, die im Kältegemisch erstarrt. Mit Chlor entsteht ein dickflüssiges Produkt $C_{10}H_{12}Cl_4$.

10. **Citronenöl.** Wird durch Auspressen der Schalen von Citrus medica bereitet (in Sicilien). Enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$, neben wenig eines sauerstoffhaltigen Körpers (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 281; BERTHELOT, *A.* 88, 346). — Das Terpen siedet bei 167° (B., S.); 165° (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 317); 174,8° (REGNAULT, *J.* 1863, 70). Spec. Gew. = 0,847 bei 22° (BLANCHET, SELL); = 0,8514 bei 15° (BERTHELOT); = 0,8518 bei 15—20° (REGNAULT, *A.* 52, 171). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = + 109,32°$; Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,8596 bei 0°; Ausdehnungscoëfficient von 0 bis 20° = 0,0009; Refraktionscoëfficient bei t°, n_A = 1,470 397—0,000 65.t; Molekularrefraktion = 73,57 (KANONNIKOW, *Dissertation*, Kasan 1880, 103). Dampftension: REGNAULT, *J.* 1860, 40. Aendert, beim Erhitzen auf 200° nicht den Siedepunkt, büfst aber das Drehungsvermögen ein (REGNAULT).

Giebt mit Alkohol und Salpetersäure Terpinhydrat; wandelt sich, mit P_2O_5 in Berührung, in Tereben und Colophen um (DEVILLE, *A.* 71, 348). Verhält sich gegen Chromsäuregemisch wie Terpentinöl. Das „Citren" des Citronenöls wird durch Ameisensäure in Diterpilen $C_{20}H_{32}$ umgewandelt. Verbindet sich mit Brom zu einem Dibromid, das beim Erhitzen für sich, oder besser mit Anilin, Cymol liefert (OPPENHEIM, *B.* 5, 628). Citronenöl hält Pinen und Hesperiden (WALLACH, *A.* 227, 290); und etwas Cymol BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* 44, 460).

Das Oel aus Citronenschalen besteht: 1. aus einem mit französischem Terpentinöl übereinstimmenden Terpen, 2. aus Citren $C_{10}H_{16}$, das dem Orangenöle gleicht, 3. Cymol, 4. einem oberhalb 200° siedendem, rechtsdrehendem Oele, 5. Polyterpenen u. a. Körpern (TILDEN, *J.* 1879, 943).

Bleibt Citronenöl längere Zeit mit Luft stehen, so scheidet es sauerstoffhaltige Krystalle ab, die bei 46° (MULDER, A. 31, 69), über 100° (BERTHELOT, *A.* 88, 346) schmelzen und sublimirbar sind. Die Krystalle sind fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in heifsem Weingeist und verbinden sich nicht mit HCl.

Das Oel aus den Fruchtschalen von **Citrus bigaradia** sinensis und Citr. big. myrtifolia hält ein bei 178° siedendes Terpen; spec. Gew. = 0,852 bei 10°. Stark rechtsdrehend. Liefert Terpinhydrat. Giebt mit koncentrirter Salzsäure eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ (LUCA, *J.* 1857, 481).

Oel aus den Blättern von **Citrus Limonum** $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 166—168°; spec. Gew. = 0,8549 bei 19,5° (GLADSTONE, *J.* 1872, 813).

Oel aus der Rinde der Früchte von **Citrus Lumia** (Calabrien, Sicilien) $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,853 bei 18°. Rechtsdrehend. Wenig löslich in Alkohol. Bildet Terpinkrystalle. Giebt mit Salzsäure die krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$.

Oel von **Citrus Limetta** s. Limettöl.

11. **Conimen** $C_{15}H_{24}$ s. Elemiharz.

12. Aetherisches Oel des **Copaivabalsams** $C_{20}H_{32}$. Siedep.: 252—256°; spec. Gew. = 0,8978 bei 24° (LEVY, ENGLÄNDER, *A.* 242, 191; vgl. BLANCHET, *A.* 7, 157; SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 321; STRAUSS, *A.* 148, 151). Löslich in 3 Thln. absoluten Alkohols. (STR.). Linksdrehend. Dampfdichte = 9,5 (STR.). Liefert mit Chromsäuregemisch: Essigsäure und a-Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$. Identisch mit dem Kohlenwasserstoff aus Santalol (S. 308) und P_2O_5 (?).

Hydrochlorid $C_{20}H_{32}.4HCl$. Kurze, rektanguläre Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54° (BLANCHET); 77° (SOUBEIRAN, CAPITAINE). Verliert sehr leicht Salzsäure.

Das Oel aus Maracaibobalsam ist ein Terpen $C_{20}H_{32}$. Siedep.: 250—260°; spec. Gew. = 0,892 bei 17°. Färbt sich, beim Sättigen mit Salzsäuregas, dunkelviolettblau, giebt aber kein krystallisirtes Hydrochlorid. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Terephtalsäure (BRIX, *M.* 2, 507).

Copaivaölhydrat $3C_{20}H_{32} + H_2O$. *Bildung.* Beim Destilliren von wasserhaltigem Copaivalöl über Natrium geht anfangs farbloses Terpen $C_{20}H_{32}$, dann das blaue Hydrat über. Durch P_2O_5 entwässertes Copaivaöl liefert, unter diesen Verhältnissen, kein Hydrat (BRIX, *M.* 2, 511). — Dunkelblaues, in dünneren Schichten blauviolettes Oel. Siedep.: 252—260°. Leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol und fetten Oelen. Liefert, beim Destilliren über P_2O_5, das Terpen $C_{20}H_{32}$ (Siedep.: 250—260°). Wird von Chromsäuregemisch schwerer oxydirt als das Terpen $C_{20}H_{32}$ und liefert etwas Terephtalsäure.

Aus einem brasilianischen Copaivabalsam isolirte POSSELT (*A.* 69, 69) ein ätherisches Oel $(C_{10}H_{16})_x$, das bei 252° siedete und ein spec. Gew. = 0,91 hatte. Es löste sich schwer in absolutem Alkohol, absorbirte lebhaft HCl, gab aber keine krystallisirte Verbindung.

13. Terpen aus **Dammara australis** s. Kauricopal.

14. **Dostenöl.** *Darstellung.* Durch Destillation des blühenden Krautes von Origanum vulgare *L.* mit Wasser. — Siedep.: 161°; spec. Gew. = 0,8673 (KANE, *A.* 32, 285).

Im Oele aus **Origanum hirtum** fand JAHNS (*J.* 1879, 942) mehrere Terpene und Carvakrol.

15. **Elemiöl.** *Darstellung.* Durch Destillation von Elemiharz mit Wasser. — Siedep.: 166°; spec. Gew. = 0,852 bei 24° (STENHOUSE, *A.* 35, 305). Siedep.; 174°; spec. Gew. = 0,849 bei 11°; stark linksdrehend (DEVILLE, *A.* 71, 352).

$C_{10}H_{16}.2HCl$. Krystalle; inaktiv (DEVILLE).

16. **Erecthidisöl.** Hält ein bei 175° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$; spec. Gew. = 0,8385 bei 18,5° (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 2854). Absorbirt 1 Mol. HCl, ohne eine krystallisirte Verbindung zu liefern.

Der bei 240—310° siedende Antheil entspricht, nach dem Destilliren über Natrium, der Formel $C_{10}H_{16}$.

17. **Erigeronöl.** Stammt von Erigeron canadense ab. Besteht wesentlich aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Beilstein, Wiegand, *B.* 15, 2854), das identisch mit Hesperiden ist (Wallach, *A.* 227, 292).

18. **Galbanumöl** $C_{10}H_{16}$. *Darstellung.* Durch Destillation des Galbanumharzes mit Wasser (Mössmer, *A.* 119, 257). — Flüssig. Siedep.: 160—161°; spec. Gew. = 0,8842 bei 9°. Rechtsdrehend. Giebt kein Terpinhydrat. Liefert mit Salzsäuregas eine krystallisirte Verbindung.

19. Terpen des Harzes von **Gardenia lucida** (Stenhouse, Groves, *A.* 200, 315). Siedep.: 158°. — Im ätherischen Oele des Harzes ist daneben noch ein bei 255° siedender Antheil enthalten.

20. **Gomartöl** $C_{10}H_{16}$. *Darstellung.* Durch Destillation des Gomartharzes (von Bursera gummifera *L.* — Antillen) mit Wasser (Deville, A. 71, 354). — Riecht wie Terpentinöl. — $C_{10}H_{16}.2HCl$. Seideglänzende Nadeln.

21. **Gurjunbalsamöl.** *Darstellung.* Durch Destillation des Gurjunbalsams mit Wasser (Werner, *J.* 1862, 461). — Siedep.: 255°; spec. Gew. = 0,9044 bei 15°.

22. **Hanföl** $C_{15}H_{24}$. *Darstellung.* Durch Destillation der Blätter des Hanfes (Cannabis sativa) mit Wasser (Valente, *G.* 11, 196). Findet sich auch in C. indica. — Siedep.: 120—121° bei 9 mm. Linksdrehend; $[\alpha] = -10,81°$. Dampfdichte = 7,3 (gef.). Liefert mit HCl eine krystallisirte Verbindung.

23. **Ingweröl.** *Darstellung.* Durch Destillation des Ingwers mit Wasser. — Hält ein bei 246° siedendes Terpen ($C_{15}H_{24}$?), spec. Gew. = 0,893, neben wenig eines sauerstoffhaltigen Körpers (Papousek, *A.* 84, 352). — $C_{10}H_{16}.HCl$ (?). Flüssig; wird durch Einleiten von HCl in rohes Ingweröl erhalten.

24. **Latschenöl.** *Darstellung.* Durch Destillation der jungen Zweige (sammt den Nadeln) der Krummföhre (Latsche, Pinus Pumilio *Haenke*) (bayerische Alpen) mit Wasser. — Das rohe Oel riecht angenehm balsamisch. Siedep.: 152°; spec. Gew. = 0,893 bei 17°. Durch wiederholte Destillation über Kalium im Kohlensäurestrome erhält es den Siedep.: 161°, das spec. Gew. = 0,875 bei 17°. Linksdrehend. Absorbirt HCl unter Bildung einer flüssigen Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ (spec. Gew. = 0,982 bei 17°) (Buchner, *J.* 1860, 478).

In einem Oele, das Jahre lang gestanden hatte, beobachtete Dragendorff (*J.* 1879, 946) die Bildung eines krystallisirten Harzes $C_{20}H_{30}O_3$.

Das Latschenöl besteht nach Atterberg (*B.* 14, 2531) aus: a. einem Terpen $C_{10}H_{16}$, das bei 150—160° siedet; spec. Gew. = 0,871 bei 17,5°. Identisch mit gewöhnlichem, linksdrehendem Terebenten;

b. einem Terpen $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 171—176°; spec. Gew. = 0,8598 bei 17,5°. Wahrscheinlich identisch mit Sylvestren (aus Fichtenholztheer);

c. einem Terpen $C_{15}H_{24}$, das nicht unzersetzt gegen 250° siedet, aber mit Wasserdämpfen sich unzersetzt verflüchtigen lässt. Riecht angenehm. Absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff;

d. einem dickflüssigen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Terpen $(C_{10}H_{16})_x$, das in der Kälte fast erstarrt.

Das Fichtennadelöl besteht aus einem bei 159—165° siedenden Terpen (Pinen) und aus Dipentin (Wallach, *A.* 227, 287). Das Terpen liefert mit Brom ein flüssiges Bromid.

25. **Limettöl.** *Darstellung.* Durch Auspressen der Fruchtschalen von Citrus Limetta. — Siedep.: 176° (Piesse, Wright, *J.* 1877, 957). Giebt mit Brom Cymol.

Im Limettöl ist ein nicht flüchtiges Harz enthalten, aus dem sich bei längerem Stehen Krystalle $C_{24}H_{28}O_5$ (Schmelzp.: 162°) abscheiden. — Das rohe Limettöl, giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Ameisensäure, Essigsäure und Limettsäure (Vohl, *J.* 1853, 516).

26. **Lorbeeröl** und **Guiana.** Wird durch Einschnitte aus einer Ocote-Art bereitet. Es besteht aus zwei isomeren Terpenen. Mit Alkohol und Salpetersäure liefert es Terpinhydrat (Schmelzp.: 150°) (Stenhouse, *A.* 44, 309; 50, 155).

27. **Majoranöl** wird durch Destillation des Krautes von Origanum majorana *L.* bereitet. Hält: a. ein Terpen $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 178° (i. D.); spec. Gew. = 0,8463 bei 18,5°. Absorbirt (1 Mol.) Salzsäuregas, ohne eine feste Verbindung abzuscheiden (Beilstein, Wiegand, *B.* 15, 2855). — b. Der, nach wiederholtem Destilliren über Natrium, bei 200—220° siedende Antheil entspricht der Formel $C_{15}H_{26}O$ (B., W.). — Längere Zeit mit Luft in Berührung, scheidet es Krystalle $C_{14}H_{30}O_5$ (?) ab, die sich in Alkohol, Aether,

kochendem Wasser, Alkalien und Säuren lösen und beim Erhitzen sublimiren (MULDER, *A.* 31, 69).

28. **Muskatblüthenöl** (Macisöl), aus den Blüthen von Myristica officinalis *L.* bereitet, hält bei 160° siedendes Macen $C_{10}H_{16}$; spec. Gew. = 0,8529 bei 17,5° (SCHACHT, *J.* 1862, 461). Giebt mit Salzsäure eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}$.HCl.

Hält Pinen (WALLACH, *A.* 227, 288).

Das Muskatnussöl (Ol. Myristicae aethereum) hält wesentlich ein bei 163—164° (kor.) siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$ und daneben etwas Cymol (?) (WRIGHT, *B.* 6, 147). Spec. Gew. = 0,8533 bei 15°; linksdrehend (CLOËZ, *A.* 131, 211). Es liefert kein Terpinhydrat. Mit HCl giebt es eine flüssige bei 194° siedende Verbindung $C_{10}H_{16}$.HCl, die inaktiv ist; spec. Gew. = 0,9827 bei 15° (C.). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure, etwas Toluylsäure und Terephtalsäure und eine Säure $C_{20}H_{26}O_{16}.2H_2O$ (W.).

Muskatnussöl enthält aufserdem (2%) eines bei 300° nicht flüchtigen Harzes $C_{40}H_{56}O_5$, zwei Oele $(C_{10}H_{13}O_2)_n$ (Siedep.: 260—280° und 280—290°) und eine mit Campher isomere Verbindung (WRIGHT).

Das „Stearopten" des Muskatnussöles krystallisirt aus Alkohol in Schüppchen (FLÜCKIGER, *J.* 1874, 917).

29. **Myrtenöl**, aus den Blättern, Blüthen und frischen Früchten von Myrtus communis bereitet, besteht aus einem bei 160—170° siedenden Terpen; spec. Gew. = 0,8911 bei 14° (GLADSTONE, *J.* 1863, 548).

Ist ein Gemisch aus Camphen und Pinen (?) (BRÜHL, *B.* 21, 163).

30. **Oliben.** *Darstellung.* Durch Destillation des Weihrauches mit Wasser (KURBATOW, *A.* 173, 2). — Siedep.: 156—158°; spec. Gew. = 0,863 bei 12°. — $C_{10}H_{16}$.HCl. Krystalle. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol. Der über 175° siedende, unbedeutende Antheil des Weihrauchöles ist sauerstoffhaltig.

31. **Pappelöl.** *Darstellung.* Durch Destillation der Pappelknospen mit Wasser (PICCARD, *B.* 6, 890). — Das Aroma der Pappelknospen rührt vom Pappelöl her. Siedep.: 260—261°; spec. Gew. = 0,9002.

32. **Petersilienöl.** *Darstellung.* Durch Destillation der Petersiliensamen mit Wasser. — Hält ein bei 160—164° (i. D.) siedendes Terpen; spec. Gew. = 0,865 bei 12° (GERICHTEN, *B.* 9, 259; vgl. LOEWIG, WEIDMANN, *P.* 46, 53). Linksdrehend. Giebt, beim Erhitzen mit Jod, Cymol. Liefert kein Terpin und bildet mit Salzsäuregas keine krystallisirte Verbindung. — Das Petersilienöl hält ein bei 157,5—158° siedendes Terpen, das sich gegen Chromsäuregemisch wie Terpentinöl verhält (SAUER, GRÜNLING, *A.* 208, 75). — Die höher siedenden Antheile (270—290°), sowie der Destillationsrückstand, erstarren nicht (G.).

33. (Mitscham-)**Pfefferminzöl.** Hält, aufser Menthol, nur Terpene (Siedep.: 165 bis 170°; 173—176°) und ein Polyterpen (Siedep.: 255—260°) (FLÜCKIGER, POWER, *J.* 1880, 1080).

34. **Pfefferöl.** *Darstellung.* Durch Destillation des schwarzen Pfeffers mit Wasser (DUMAS, *A.* 15, 159). — Siedep.: 167,5°; spec. Gew. = 0,864 (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 327). Absorbirt Salzsäuregas, ohne eine krystallisirte Verbindung abzuscheiden.

35. **Phellandriumöl** s. Phellandren S. 293.

36. **Pomeranzenschalenöl** (Oleum Aurantii corticis) wird theils durch Auspressen, theils durch Destillation aus den frischen Pomeranzenschalen (Citrus aurantium var. amara *L.*) gewonnen. Das durch Auspressen gewonnene Oel heifst Portugalöl. — Hält Hesperiden.

Aus dem Pomeranzenblüthen wird das Neroliöl (Oleum Naphae) bereitet. Das aus frischen, unreifen Pomeranzen gewonnene Oel heifst Petit-grain-Oel. Das Neroliöl hält ein bei 173° siedendes Terpen und daneben ein fluorescirendes, sauerstoffhaltiges Oel (?) (GLADSTONE, *J.* 1863, 549).

37. Das **Quendelöl** (aus dem Kraut von Thymus Serpyllum) besteht fast ganz aus einem Terpen (GLADSTONE). — Bestandtheile des Oeles: BURI, *J.* 1878, 981.

38. **Rosenholzöl** (von Convolvulus scoparius) besteht zu $^4/_5$ aus einem bei 249° siedenden Terpen, das nach Rosen und Santelholz riecht (GLADSTONE).

39. **Sadebaumöl** (Oleum Sabinae). Wird aus den jungen, frischen Zweigen von Juniperus Sabina *L.* bereitet. — Siedep.: 155—161° (DUMAS, *A.* 15, 159). Liefert mit Chromsäuregemisch: Essigsäure, Terephtalsäure und Terebinsäure, aber keine Terpenylsäure (LEVY, *B.* 18, 3207).

40. **Safranöl.** *Vorkommen.* Durch Destillation das Safrans mit Wasser bereitet (KAYSER, *B.* 17, 2230). — *Bildung.* Beim Erwärmen von Pikrocrocin mit Säuren oder

Alkalien (KAYSER, *B.* 17, 2233). — Riecht stark nach Safran. Oxydirt sich rasch an der Luft.

41. **Templinöl** (Tannenzapfenöl). *Darstellung.* Wird (in der Schweiz) durch Destillation der zerkleinerten, im August und September gesammelten Zapfen der Weifstanne (Pinus picea *L.*) bereitet (FLÜCKIGER, *J.* 1855, 642). — Siedep.: 172°; spec. Gew. = 0,856 bei 6°. Linksdrehend. Liefert mit Salpetersäure und Alkohol Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2.H_2O$, das die gleiche Krystallform wie das aus Terpentinöl gewonnene Terpinhydrat zeigt, bei 118° schmilzt, bei 250° siedet und sich in 11,12 Thln. kochenden Wassers löst. Absorbirt Salzsäuregas, ohne eine krystallisirte Verbindung zu bilden. Beim Sättigen eines Gemisches von Templinöl und absolutem Alkohol mit HCl entsteht das krystallisirte Templendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. Dasselbe bildet Blättchen, schmilzt bei 55° und löst sich in kaltem Alkohol.

42. **Tolen.** *Darstellung.* Durch Destillation des Tolubalsams mit Wasser. — Siedep.: 170° (DEVILLE, *A.* 44, 304; SCHARLING, *A.* 97, 73); 154—160°; spec. Gew. = 0,858 bei 10° (KOPP, *A.* 64, 372). Absorbirt sehr leicht Sauerstoff aus der Luft und verharzt.

43. **Wachholderöl** (Oleum Ligni Juniperi). *Darstellung.* Durch Destillation des Holzes, der Zweige und Blätter von Juniperus communis *L.* — Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,8392 bei 25° (BLANCHET, *A.* 7, 165). Siedep.: 163°; spec. Gew. = 0,847 (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 325). Schwach linksdrehend. Hält Pinen (WALLACH, *A.* 227, 288). Liefert Terpinhydrat (?) (B.). Giebt mit HCl eine flüssige Verbindung (S., C.). Verhalten des Wachholderöls gegen alkoholisches Kali: BARTH, *Z.* 1867, 509.

44. **Xanthoxylen** $C_{10}H_{16}$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oel aus den Samen des japanischen Pfeffers (der Frucht von Xanthoxylum piperitum *De Cand.*) (STENHOUSE, *A.* 104, 237). — Siedep.: 162°. Riecht aromatisch. Liefert mit HCl eine flüssige Verbindung.

B. Aetherische Oele.

Als „ätherische Oele“ bezeichnet man, zum Unterschiede von den „fetten Oelen“, jene flüchtigen Flüssigkeiten, welche durch Destillation mit Wasserdämpfen aus verschiedenen Pflanzentheilen gewonnen werden. Die fetten Oele verflüchtigen sich nicht mit Wasserdämpfen und hinterlassen auf Papier einen bleibenden Fettfleck. Die ätherischen Oele erzeugen ebenfalls auf Papier Fettflecke, die aber nach einiger Zeit verschwinden, vorausgesetzt, dass nicht das ätherische Oel, infolge von Oxydation an der Luft, nicht flüchtige Harze beigemengt enthält. Die ätherischen Oele finden sich am häufigsten in den Blüthen und Früchten der Pflanzen, seltener in Stengeln und Blättern und am seltensten in den Wurzeln. Reich an ätherischem Oel sind die Labiaten, Umbelliferen und Cruciferen; letztere enthalten meist schwefelhaltige Oele. Je heifser das Klima, und je sonniger der Standort ist, um so mehr ätherisches Oel enthalten die Pflanzen. Die ätherischen Oele haben einen hohen Siedepunkt (nicht unter 155—160°), verflüchtigen sich aber dennoch leicht mit Wasserdämpfen. Sie sind alle durch einen besonderen Geruch ausgezeichnet und finden deshalb in der Parfümerie eine ausgedehnte Verwendung. Zur Gewinnung der Oele unterwirft man die Pflanzen der Destillation mit Wasser (bei hochsiedenden Oelen unter Zusatz von Kochsalz) und fängt das Destillat in sog. florentiner Flaschen auf, d. h. Flaschen mit einem vom Boden aufsteigenden Ableitungsrohre. Während sich in der Flasche das specifisch leichte Oel ansammelt, fliefst aus dem Seitenrohre das Wasser ab. Bei einigen ölreichen Pflanzen (Aurantieen) gewinnt man das ätherische Oel durch Pressen (Bergamottöl, Citronenöl u. s. w.). Sind die Pflanzen sehr arm an Riechstoffen, so werden sie mit Fetten oder mit Paraffin ausgezogen. Die Riechstoffe gehen dann in das Paraffin über und können demselben durch Ausschütteln mit Alkohol entzogen werden. Die Zusammensetzung der ätherischen Oele ist eine sehr wechselnde. Am häufigsten kommen in denselben Terpene $C_{10}H_{16}$ vor; manche Oele bestehen nur aus Terpenen. Völlig terpenfreie Oele sind sehr selten (Rosenöl). Die neben den Terpenen in den Oelen vorkommenden Körper gehören den verschiedensten Körperklassen an: Phenole sind im Thymianöl, Kümmelöl und Nelkenöl enthalten, ein Keton im Rautenöl, ein Aldehyd im Zimmtöl, eine Säure im Baldrianöl, zusammengesetzte Aether im Römischkamillenöl u. s. w. Die terpenhaltigen Oele absorbiren meist sehr leicht Sauerstoff an der Luft und verharzen. Ein Zusatz von Alkohol macht die Oele haltbarer; man begegnet daher häufig einem Alkoholgehalt in den käuflichen, ätherischen Oelen. Manche Oele scheiden in der Kälte feste Stoffe — Stearoptene — aus, die flüssigen Antheile heifsen dann Elaeoptene.

Specifisches Gewicht verschiedener Oele: SCHIMMEL, *Fr.* 26, 756.
Jodzahl der ätherischen Oele: BARENTHIN, *Fr.* 26, 755.

1. Das Oel der Früchte von **Angelica Archangelica** *L.* besteht wesentlich aus einem citronenartig riechenden Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 172,5°; spec. Gew. = 0,8487) und hält daneben, wahrscheinlich im freien Zustande, Methyläthylessigsäure $C_5H_{10}O_2$ und Oxymyristinsäure $C_{14}H_{28}O_3$ (R. MÜLLER, *B.* 14, 2476). Nach NAUDIN (*Bl.* 37, 108) sieden 70% des Angelikaöls bei 174—184°, 25% bei 184—330°. Ueber 330° geht ein blaues Oel über. Das Hauptprodukt, Terebangelen $C_{10}H_{16}$, erhält man rein durch Destillation im Vakuum. Es siedet bei 175° und bei 22 mm bei 87°. Spec. Gew. = 0,838 bei 0°. $[\alpha]_D$ = +25,16°. Polymerisirt sich beim Erhitzen im Vakuum, im Rohr auf 100° und auch durch Erwärmen mit Natrium auf 100°. Liefert mit Chlor oder Brom Cymol.

2. Das ätherische Oel der Wurzeln von **Asarum europaeum** *L.* enthält Pinen $C_{10}H_{16}$, Asaron, Eugenolmethyläther und hochsiedende Körper (PETERSEN, *B.* 21, 1057). Das Oel aus **As. canadense** *L.* enthält Pinen, Eugenolmethyläther und Essigsäure, aber kein Asaron (P.).

3. Baldrianöl (Oleum valerianae). *Darstellung.* Durch Destillation der klein geschnittenen Wurzel von Valeriana officinalis *L.* mit Wasser. — Bestandtheile (BRUYLANTS, *B.* 11, 452): ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 155—160°; giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$), flüssiges Borneol $C_{10}H_{18}O$ (Siedep.: 205—215°), die Ameisen-, Essig- und Isovaleriansäureester des Borneols (Siedep.: 225—260°), Borneoläther $(C_{10}H_{17})_2O$ (Siedep.: 285—290°).

4. Buchuöl. *Vorkommen.* In den Buchublättern (von Barosma betulina) (FLÜCKIGER, *J.* 1880, 1081). — Hält ein Oel $C_{10}H_{18}O$ (Siedep.: 205—210°; optisch-aktiv) und **Diosphenol** $C_{14}H_{22}O_3$ (?). Dieses bildet monokline Krystalle; Schmelzp.: 83°; Siedep.: 233°. Färbt Eisenchlorid grün. Leicht löslich in Alkalien.

5. Die Blätter von **Diosma** (Barosma) crenata halten offenbar dieselben Bestandtheile wie Barosma betulina. SPICA (*G.* 15, 195) isolirte aus jenem Diosmelaeopten $C_{10}H_{18}O$ (flüssig, Siedep.: 204—206°) und Diostearopten (Diosphenol) $C_{10}H_{16}O_2$ (Nadeln; Schmelzp.: 82°. Siedet unter Zersetzung bei 220°. Riecht campherartig. Leicht löslich in Alkalien. Wird von Eisenchlorid grün gefärbt). Beim Behandeln von Diosphenol mit Natrium entsteht flüssiges Thymol $C_{10}H_{14}O$ (?) (SPICA, Privatmitth.).

6. Das **Cajeputöl** wird durch Destillation der Blätter, Zweige und Aeste von Melaleuca Cajeputi *Roxb.* (Molukken) bereitet. Wird in der Medicin benutzt (Oleum cajeputi) und besteht aus Cineol $C_{10}H_{18}O$ (BLANCHET, *A.* 7, 161). Das Oel aus Melaleuca Leucodendron *L.* (Molukken) besteht zu $^2/_3$ aus Cineol $C_{10}H_{18}O$ (WALLACH, *A.* 225, 315) und zu $^1/_3$ aus einem höher siedenden Antheile (SCHMIDL, *J.* 1860, 480). Enthält Butyr- und Valerianaldehyd, wenig Links-Terpen, viel Cineol, etwas Benzaldehyd und inaktives Terpilenol $C_{10}H_{18}O$ (VOIRY, *Bl.* 50, 108).

7. Campheröl. Das bei der Bereitung von Campher als Nebenprodukt gewonnene Oel enthält (etwa 23%) Campher, 2 Terpene und (etwa 50%) Camphorogenol (YOSHIDA, *Soc.* 47, 782). Das eine Terpen ist zu etwa 7% im Campheröle enthalten und ist identisch mit gewöhnlichem Terpentinöl (Siedep.: 156°). Das zweite Terpen (Siedep.: 172—173°) verhält sich wie Citren.

Camphorogenol $C_{10}H_{18}O_2$. Campherig riechendes Oel. Bleibt bei —32° flüssig. Siedep.: 212—213°; spec. Gew. = 0,9794 bei 20°. Rechtsdrehend; $[\alpha]_j$ = 29,6°. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol, Aether, CS_2. Polymerisirt sich etwas, bei anhaltendem Kochen, indem gleichzeitig kleine Mengen Campher gebildet worden. Durch Erwärmen mit verdünnter HNO_3 oder mit Chromsäure werden grofse Mengen Campher gebildet. Koncentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein und erzeugt Camphersäure. Beim Erhitzen mit Eisessig auf 210° entsteht Campher, aber kein Acetat. Beim Auflösen von Natrium in einer Lösung von Camphorogenol in absolutem Alkohol entsteht Borneol. Mit P_2O_5 entstehen Campher und Cymol.

8. Cardamomöl. *Vorkommen.* In den Früchten von Elettaria major *Smith* (Ceylon) (WEBER, *A.* 238, 98). — Bestandtheile: Ameisensäure, Essigsäure, ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (liefert, in ätherischer Lösung, mit Salzsäuregas das bei 52° schmelzende Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$, siehe Verbindung $C_{10}H_{18}O$ s. u.), Terpinen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 179—182°), den Körper $C_{10}H_{18}O$ (s. u.) und eine kleine Menge einer krystallisirten, nicht flüchtigen Verbindung, die bei 60—61° schmilzt.

Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (identisch mit Terpineol (?) s. S. 297). Flüssig. Siedep.: 205 bis 220°. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung scheidet sich die Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$ in Krystallen ab, die bei 52° schmelzen. Mit HJ entsteht das Jodid $C_{10}H_{18}J_2$ (Schmelzp.: 76°) (s. S. 291). Liefert mit Phenylcarbimid nur Carbanilid. Unterscheidet sich vom Terpineol dadurch, das es mit verdünnter H_2SO_4 kein Terpinhydrat und mit Brom kein Dipentintetrabromid liefert.

9. Cascarillöl. *Darstellung.* Durch Destillation der Rinde von Croton Eluteria *Schw.* mit Wasser. — Hält ein bei 172° siedendes Terpen; spec. Gew. = 0,862 und daneben einen höher siedenden, sauerstoffhaltigen Körper (VÖLCKEL, *A.* 35, 307). Eigenschaften des Terpens im Cascarillöl: GLADSTONE, *J.* 1863, 547.

10. Cedernöl. *Darstellung.* Durch Destillation des Holzes von Juniperus virginiana mit Wasser (WALTER, *A.* 39, 247; 48, 35). — Hält Cedren $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 264—268°) und Cederncampher $C_{15}H_{26}O$ (Siedep.: 282°).

11. Das Oel aus den Samen von **Cicuta virosa** hat genau die gleiche Zusammensetzung wie das Römischkümmelöl (s. S. 30) (TRAPP, *J.* 1858, 444).

12. Cubebenöl. *Darstellung.* Durch Destillation der Cubeben (Früchte von Piper Cubeba). — Bestandtheile (OGLIALORO, *B.* 8, 1357): 1. wenig eines Terpens $C_{10}H_{16}$; Siedep.: 158—163°; linksdrehend. — 2. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$. — 3. Ein bei 262—263° siedender Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ (?), der sich nicht mit HCl verbindet.

Nach SCHMIDT (*Z.* 1870, 189) soll das Oel frischer Cubeben aus zwei Sesquiterpenen vom Siedepunkt 220 und 250° bestehen. Im Oele aus alten Cubeben ist aufserdem noch Cubebencampher $C_{15}H_{26}O$ enthalten.

Copaivaöl verhält sich gegen HJ wie Cubeben (S. 297) (BERTHELOT).

13. Curcumaöl. Durch Erschöpfen der Curcumawurzel mit CS_2 oder Ligroïn wird ein Oel ausgezogen, das sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt. Bei der Destillation im Vakuum geht Turmerol über, und es bleibt eine zähe Masse zurück (JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 368).

Turmerol $C_{19}H_{28}O$ (?). Hellgelbes, schwach aromatisch riechendes Oel. Siedet unter Zersetzung bei 285—290°; siedet unzersetzt bei 193—198° bei 60 mm. Spec. Gew. = 0,9016 bei 17°. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = 33,52°$. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert mit $KMnO_4$, aufser CO_2, Essigsäure und Terephtalsäure, Turmerinsäure $C_{11}H_{14}O_2$ und Apoturmerinsäure $C_{10}H_{12}O_4$ (?) (J., M., *Am.* 6, 81). Liefert mit PCl_3 Turmerylchlorid $C_{19}H_{27}Cl$. Mit Natrium entsteht die Verbindung $C_{19}H_{27}O.Na$.

Isobutyläther $C_{23}H_{36}O = C_{19}H_{27}O.C_4H_9$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz $C_{19}H_{27}O.Na$ und Isobutyljodid (J., M.). — Flüssig. Destillirt im Vakuum.

Turmerylchlorid $C_{19}H_{27}Cl$. *Bildung.* Aus Turmerol und PCl_3 oder durch Erhitzen von Turmerol mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 150° (JACKSON, MENKE). — Bräunliches, angenehm riechendes Oel. Zersetzt sich bei der Destillation, selbst im Dampfstrome. Geht sehr leicht doppelte Umsetzungen ein.

14. Dillöl. *Darstellung.* Durch Destillation der Früchte von Anethum graveolens *L.* mit Wasser. — Hält 10% eines Terpens $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 155—160°), 60% eines Terpens vom Siedep.: 170—175° (vgl. GLADSTONE, *J.* 1863, 545; 1872, 813) und 30% Carvol (NIETZKI, *J.* 1874, 919). Hält Hesperiden (WALLACH, *A.* 227, 292).

15. Eucalyptusöl. *Darstellung.* Durch Destillation der frischen Blätter von Eucalyptus globulus *Lab.* — Hält Cineol $C_{10}H_{18}O$ (S. 266), neben einem rechtsdrehenden Terpen (JAHNS, *B.* 17, 2943; vgl. CLOËZ, *A.* 154, 372). Enthält Rechts-Pinen (WALLACH, GILDEMEISTER, *A.* 246, 283), Butyr- und Valerianaldehyd u. a. K. (VOIRY, *Bl.* 40, 106).

Aus australischem Eucalyptusöl (v. E. amygdalina) erhielten PFAFF und OPPENHEIM (*B.* 7, 626) ein bei 172—175° siedendes Eucalypten $C_{10}H_{16}$, das kein Terpinhydrat lieferte, aber durch Behandeln mit Jod in Cymol überging. Australisches Eucalyptusöl ist linksdrehend. Enthält Cineol und Links-Phellandren (WALLACH, GILDENMEISTER, *A.* 246, 278).

Das Oel der Blätter von Eucalyptus resinifera besteht hauptsächlich aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$; das Oel aus E. oleosa ist dem Cajeputöl ähnlich (GLADSTONE, *J.* 1863, 548).

16. Fenchelöl. *Darstellung.* Durch Destillation der Früchte von Anethum Foeniculum *L.* mit Wasser. — Hält Phellandren $C_{10}H_{16}$ und Anethol $C_{10}H_{12}O$ (CAHOURS, *A.* 41, 75).

17. Fraxinusöl. *Darstellung.* Man destillirt die jungen, frischen Blätter von Fraxinus excelsior mit Wasser (GINTL, REINITZER, *M.* 3, 760). 50 kg Blätter liefern 50 mg Oel. — Hält unter 160° siedende Bestandtheile und ein konstant bei 175° siedendes Oel $C_{10}H_{20}O_2$ (?).

18. Gaultheriaöl (Wintergrünöl). *Darstellung.* Durch Destillation des Krautes von Gaultheria procumbens *L.* (New-Jersey). — Besteht aus Gaultherilen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160°) und Salicylsäuremethylester (CAHOURS, *A.* 52, 331). Verhalten des Oeles: PROCTER, *A.* 48, 66.

19. Heracleumöl. Das Oel aus den Früchten von Heracleum giganteum besteht aus Essigsäureoktylester, Buttersäurehexylester (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 193) und Buttersäureäthylester (GUTHZEIT, *A.* 177, 344).

Das Oel der Früchte von Heracleum Spondylium enthält den Essig- und Capronsäureester des Aethylalkohols (ZINCKE, *A.* 152, 1), Buttersäureäthylester, wenig Hexylacetat und wenig Oktylester der Caprinsäure und Laurinsäure (MÖSLINGER, *A.* 185, 48).

20. Das Oel der Blätter und Früchte von **Illicium religiosum** *Sieb.* enthält: Eugenol $OH.C_9H_8.OCH_3$, Safrol $C_9H_8.O_2.CH_2$ und ein Terpen (Shikimol) $C_{10}H_{16}$, das gegen 170° siedet (EYKMAN, *R.* 4, 36, 45).

21. Römischkamillenöl s. Bd. I, S. 478.

22. Knoblauchöl. *Darstellung.* Durch Destillation der zerstofsenen Knoblauchzwiebeln mit Wasser. — Hält Allylrhodanid $C_3H_5.CNS$ (WERTHEIM, *A.* 51, 289) und daneben ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, das bei 253,9° siedet (WRIGHT, BECKETT, *J.* 1876, 398). Dasselbe liefert mit Brom einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$.

23. Kümmelöl (Oleum carvi). *Darstellung.* Aus den Früchten von Carum Carvi *L.* — Hält Carven $C_{10}H_{16}$ und Carvol $C_{10}H_{13}.OH$ (VÖLCKEL, *A.* 80, 246). Das Carven ist identisch mit Hesperiden (WALLACH, *A.* 227, 291). Carvol, über erhitzten Zinkstaub geleitet, liefert Cymol und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 173°), der aber verschieden von Carven ist; Carven giebt nämlich bei der Oxydation (mit CrO_3 oder HNO_3) Essigsäure und Harze, der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ aber Terephtalsäure (ARNDT, *B.* 1, 204).

24. Römischkümmelöl. *Darstellung.* Aus dem Samen von Cuminum Cyminum *L.* — Hält Cymol $C_{10}H_{14}$ und Cuminaldehyd $C_{10}H_{12}O$ (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 70).

25. Lavendelöl. *Darstellung.* Aus den Blüthen von Lavendula officinalis *Chaix.* (Südfrankreich). — Hält gewöhnlichen Campher (DUMAS, *A.* 6, 248) und daneben ein Terpen, das bei 200—210° siedet und mit HCl eine unbeständige, flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ liefert (LALLEMAND, *A.* 114, 198). Lavendelöl giebt, beim Abdampfen mit alkoholischem Kali, ein Harz $C_{20}H_{30}O_3$ (BARTH, *Z.* 1867, 509).

26. Oel aus den Blättern und jungen Zweigspitzen (vor der Blüthe gesammelt) von **Ledum palustre** *L.* Hält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160°), ein bei 240—242° siedendes Oel $C_{10}H_{16}O$ (FRÖHDE, *J.* 1861, 692) und den Campher $C_{15}H_{26}O$.

27. Lorbeeröl. *Darstellung.* Aus den Früchten von Laurus nobilis *L.* — Hält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 164°; spec. Gew. = 0,908 bei 15°; linksdrehend; riecht nach Terpentinöl), — ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 250°; spec. Gew. = 0,925 bei 15°; linksdrehend) und Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ (BLAS, *A.* 134, 1; vgl. GLADSTONE, *J.* 1863, 547).

Das Oel aus den Blättern des kalifornischen Lorbeers (Oreodaphne californica, Laurus californica) hält Terpineol (Siedep.: 167—168°; wird von Natrium schwer angegriffen) und ein bei 215—216° siedendes Oel Umbellol $C_8H_{12}O$ (Dampfdichte = 4,4; ber. = 4,3; riecht stark aromatisch; wird von Natrium heftig angegriffen) (STILLMAN, *B.* 13, 629).

28. Meisterwurzöl. *Darstellung.* Aus der Wurzel von Imperatoria ostruthium. — Siedet von 170—220°. Besteht aus Terpenen und Terpenhydraten (HIRZEL, *A.* 72, 313).

29. Menthaöl. Das Oel aus M. viridis hält ein „Stearopten“ und ein bei 166° siedendes Terpen (spec. Gew. = 0,876) (KANE, *A.* 32, 286). Es enthält ein Terpen und einen mit Carvol $C_{10}H_{14}O$ isomeren Körper vom Siedep.: 225° und dem spec. Gew. = 0,9515 (GLADSTONE, *J.* 1863, 548).

30. Monardaöl. *Darstellung.* Aus Monarda punctata. — Hält Thymol $C_{10}H_{14}O$ und ein bei 176° siedendes Terpen (ARPPE, *A.* 58, 41).

31. Myrrhenöl. *Darstellung.* Durch Destillation von Myrrhenharz mit Wasser. — Siedet bei 266° und liefert ein sauerstoffhaltiges, leicht verharzendes Oel (GLADSTONE, *J.*

1863, 548). Der bei 262—263° siedende Hauptantheil des Oeles entspricht der Formel $C_{22}H_{32}O$ (FLÜCKIGER, *B.* 9, 471).

32. Nelkenöl. *Darstellung.* Durch Destillation der Gewürznelken (die noch geschlossenen, getrockneten Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus *L.*) mit Wasser. — Hält Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ und ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, das bei 253,9° (kor.) siedet; spec. Gew. = 0,905 bei 15°; Dampfdichte = 7,7 (CHURCH, *J.* 1875, 853; vgl. ETTLING, *A.* 9, 68; BRÜNING, *A.* 104, 205; WILLIAMS, *A.* 107, 242).

33. Das ätherische Oel der **Paracoto**-Rinde hält α-Paracoten $C_{12}H_{18}$ s. Bd. II, S. 28), β-Paracoten $C_{11}H_{18}$ (s. Bd. I, S. 166), α-Paracotol $C_{15}H_{24}O$ (s. Bd. II, S. 504), β-Paracotol $C_{28}H_{40}O_2$ und γ-Paracotol $C_{28}H_{40}O_2$ (JOBST, HESSE, *A.* 199, 75).

34. Das Oel der Früchte von **Pastinaca** sativa hält Oktylbutyrat (RENESSE, *A.* 166, 80).

35. Pfefferkrautöl (von Satureja hortensis). Hält 20 % Cymol, 30 % Carvakrol, 50 % Terpen und 0,1 % eines Phenols, das nahezu denselben Siedepunkt besitzt, wie Carvakrol, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Dieses Phenol wird der Lösung in 10procentiger Natronlauge durch Aether nicht entzogen (Trennung von Carvakrol) und liefert ein bei 69° schmelzendes Phosphat. — Das Terpen $C_{10}H_{16}$ siedet bei 178—180°; spec. Gew. = 0,855 bei 15° (JAHNS, *B.* 15, 816; vgl. HALLER, *Bl.* 37, 411).

36. Das ätherische Oel aus den Blättern von **Pilocarpus officinalis** besteht aus Pilocarpen $C_{10}H_{16}$ und einem bei 250—251° siedenden Oele, das nach einigen Tagen zu einer festen, durchsichtigen Masse erstarrt (HARDY, *Bl.* 24, 498).

Das **Pilocarpen** ist flüssig; Siedep.: 178°; spec. Gew. = 0,852 bei 18°. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +1,21°$. Giebt mit Salzsäure eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$, die bei 49,5° schmilzt und wahrscheinlich identisch ist mit Terpentinöldihydrochlorid. Eine Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ entsteht nicht.

37. Pimentöl. *Darstellung.* Aus den unreifen Früchten von Myrtus Pimenta *L.* — Hält dieselben Bestandtheile wie Nelkenöl, nämlich ein bei 255° siedendes Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 255°; spec. Gew. = 0,98 und Eugenol (OESER, *A.* 131, 277).

38. Ptychotisöl. *Darstellung.* Aus den Samen von Ptychotis ajowan (Ostindien). — Hält Thymol und ein Terpen $C_{10}H_{16}$, das bei 172° siedet; spec. Gew. = 0,854 bei 12°. Giebt mit HCl keine krystallisirte Verbindung.

39. Quendelöl. Hält Cymol und Thymol (FEBVE, *J.* 1881, 1028).

40. Rautenöl. *Darstellung.* Aus dem frischen Kraute oder den Früchten von Ruta graveolens *L.* — Besteht wesentlich aus Methylnonylketon $C_{11}H_{22}O$ und hält daneben etwas des Ketons $C_{12}H_{24}O$ und eine kleine Menge Terpen $C_{10}H_{16}$ (WILLIAMS, *A.* 107, 374; HALLWACHS, *A.* 113, 108).

41. Rosenöl. *Darstellung.* Wird in der Türkei und im Orient aus den Blättern einiger Rosenarten, namentlich R. Damascena, gewonnen. Gewinnung des Rosenöls in Kaschmir und Indien: SCHLAGINTWEIT, *J.* 1875, 854). — Besteht aus einem geruchlosen Stearopten C_nH_{2n} und einem stark riechenden Elaeopten (BLANCHET, *A.* 7, 154; FLÜCKIGER, *Z.* 1870, 126).

Das **Stearopten** C_nH_{2n} bildet undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 32,5°; Siedep.: 275° (F.). Wird bei 300° schwarz. Wird von Chromsäuregemisch kaum angegriffen; mit rauchender Salpetersäure entstehen Bernsteinsäure, neben wenig Oxalsäure und Buttersäure (F.).

Das durch Ausfrieren möglichst von Stearopten befreite **Elaeopten** geht, beim Behandeln mit Zink und alkoholischer Salzsäure, in das Stearopten des Rosenöles über (BAUR, *J.* 1872, 817).

42. Rosmarinöl (Oleum Anthos). *Darstellung.* Aus dem frischen, blühenden Kraute von Rosmarinus officinalis *L.* — Hält 80 % eines Terpens $C_{10}H_{16}$, 6—8 % gewöhnlichen Campher $C_{10}H_{16}O$ (LALLEMAND, *A.* 114, 197), 4—5 % Borneol (BRUYLANTS, *J.* 1879, 944) und Cineol $C_{10}H_{18}O$ (WEBER, *A.* 238, 95). — Das Terpen siedet bei 165° (vgl. KANE, *A.* 32, 284); bei 157—160° (BRUYLANTS); ist linksdrehend, absorbirt Salzsäuregas, damit ein flüssiges Gemenge bildend, aus dem durch koncentrirte Salpetersäure sich gewöhnliches, festes Terpenhydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$ ausscheiden lässt. Das Terpen ist ein Gemisch aus Camphen und Pinen (?) (BRÜHL, *B.* 21, 163).

43. Salveiöl. *Darstellung.* Aus den Blättern von Salvia officinalis *L.* — Hält ein bei 156° siedendes Terpen, ein bei 171° siedendes Terpen, Salviol $C_{10}H_{16}O$ und gewöhnlichen

Campher $C_{10}H_{16}O$ (MUIR, *Soc.* 37, 678). Im frischen Oel waltet das Terpen (Siedep.: 156°) vor; durch Stehenlassen nimmt die Menge an Salviol und dann an Campher zu. Hält Pinen (WALLACH, *A.* 227, 289). Das Oel aus englischen Blättern hält daneben ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 260°).

Das **Terpen** (Siedep.: 156°; spec. Gew. = 0,8635 bei 15°) ist linksdrehend. Es stimmt vollkommen mit französischem Terpentinöl überein. Beim Behandeln mit Brom oder H_2SO_4 liefert es Cymol; mit NOCl giebt es eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{15}NO$ (Schmelzp.: 129°). Bei der Oxydation mit CrO_3 entstehen kleine Mengen Essig- und Terephtalsäure (MUIR, SIGIURA, *J.* 1877, 957; 1878, 980).

Das **Sesquiterpen** $C_{15}H_{24}$ bildet eine dickliche, dunkel smaragdgrüne Flüssigkeit. Siedep.: 260°; spec. Gew. = 0,9150 bei 15°. Liefert mit CrO_3 Essigsäure und Kohlensäure. Inaktiv.

Das **Salviol** $C_{10}H_{16}O$ ist flüssig, rechtsdrehend. Siedep.: 197—203° (MUIR, SIGIURA, *J.* 1878, 980). Wird von HCl nicht angegriffen. Verdünnte Salpetersäure erzeugt etwas Oxalsäure, Essigsäure und Campher. Mit P_2O_5 entsteht hauptsächlich ein bei 172° siedendes Terpen. Beim Destilliren mit Brom wird Campher erhalten, ebenso beim Behandeln mit Chromsäuregemisch.

44. Santelöl. *Darstellung.* Durch Destillation von gelbem Santelholz (Santalum album *L.*; Bombay) mit Wasser. Ausbeute: 1,25—2,8 % vom Holz. — Besteht aus Santalol und viel mehr Santalal (CHAPOTEAUT, *Bl.* 37, 303).

1. **Santalol** $C_{15}H_{26}O$. Flüssig. Siedep.: 310°. Wird von P_2O_5 in Wasser und das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 260°) zerlegt, das sich ganz wie das ätherische Oel des Copaivabalsams verhält.

Acetat $C_{17}H_{28}O_2 = C_2H_3O_2.C_{15}H_{25}$. *Bildung.* Entsteht neben einer bei 280—285° siedenden, flüssigen Verbindung $C_{30}H_{46}O$ $(= 2C_{15}H_{24}O - H_2O)$, beim Erhitzen von 2 Thln. rohem Ssntelöl mit 1 Thl. Eisessig auf 150° (CH.). — Flüssig. Siedep.: 298°. Riecht fruchtartig.

2. **Santalal** $C_{15}H_{24}O$. Flüssig. Siedep.: 300°. Wird von P_2O_5 in H_2O und den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ (Siedep.: 245°) zerlegt (CH.).

Erhitzt man rohes Santelöl auf 310°, so liefert es die drei Verbindungen $C_{20}H_{30}O$, $C_{40}H_{62}O_3$ (dickflüssig, Siedep.: 340°) und $C_{40}H_{60}O_2$ (honigartig; siedet oberhalb 300°). Die Verbindung $C_{20}H_{30}O$ ist flüssig. Siedep.: 240°; wird von P_2O_5 in H_2O und den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: 175—180°) zerlegt. — Beim Erhitzen von Santelöl mit HCl auf 125° wird ein bei 275° siedendes Chlorid u. a. Körper erhalten.

45. Sassafrasöl. *Darstellung.* Durch Destillation mit Wasser der Rinde oder des Holzes der Wurzel von Laurus Sassafras *L.* (Nordamerika). — Hält 10 % Safren $C_{10}H_{16}$ und 90 % Safrol (s. Bd. II, S. 628) (GRIMAUX, RUOTTE, *A.* 152, 88). — Das Safren siedet bei 155—157°; spec. Gew. = 0,8345 bei 0°; rechtsdrehend.

46. Oel der Nadeln von **Sequoia gigantea** (LUNGE, STEINKAULER, *B.* 14, 2205). Enthält wesentlich ein Terpen $C_{10}H_{16}$, daneben Sequojen $C_{13}H_{10}$, ein Oel $C_{18}H_{20}O_3$ und sehr wenig eines Oeles vom Siedep.: 280—290°.

Das **Terpen** $C_{10}H_{16}$ siedet bei 155°; spec. Gew. = 0,8522 bei 15°. $[\alpha]_D = + 23{,}8°$. Riecht terpentinartig. Giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung.

Oel $C_{18}H_{20}O_3$. Siedep.: 227—230°; spec. Gew. = 1,0450. Schwach rechtsdrehend. Riecht stark aromatisch, pfefferminzölartig. Entwickelt mit Natrium keinen Wasserstoff.

47. Oel aus **Skimmia japonica** *Thunb.* Hält: 1. Skimmen $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 170 bis 175°; spec. Gew. = 0,8633 bei 20°. Rechtsdrehend. — 2. Ein Oel $C_{10}H_{16}O$ (?). Siedep.: 225—235° (EYKMAN, *R.* 3, 205).

48. Spiköl (Oleum Spicae). Wird aus den Blüthen von Lavandula spica *Chaix.* bereitet und ist eine geringere Sorte Lavendelöl. — Hält ein bei 175° siedendes, rechtsdrehendes Terpen und gewöhnlichen Campher (LALLEMAND, *A.* 114, 197). Aus dem Terpen kann eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ dargestellt werden, identisch mit dem gewöhnlichen Terpenhydrochlorid. Das Terpen des Spiköles siedet bei 158° und verhält sich gegen Chromsäuregemisch wie Terpentinöl (SAUER, GRÜNLING, *A.* 208, 75).

49. Thymianöl. *Darstellung.* Aus dem frischen, blühenden Kraute des Gartenthymians (Thymus vulgaris *L.*). — Hält Thymen $C_{10}H_{16}$, Thymol $C_{10}H_{13}.OH$ und etwas Cymol $C_{10}H_{14}$ (LALLEMAND, *A.* 102, 119). — Das Thymen siedet bei 160—165°; spec. Gew. = 0,868 bei 20°. Linksdrehend.

Das Oel von Thymus Serpyllum hält Thymol, Carvakrol und ein Phenol, das durch Eisenchlorid violett gefärbt wird (JAHNS, *J.* 1880, 1081).

50. Wurmsamenöl (Oleum Cynae). Wird durch Destillation der Wurmsamen (die unaufgeschlossenen Blüthenköpfchen von Artemisiaarten) mit Wasser bereitet. — Hält wesentlich Cineol $C_{10}H_{18}O$ (S. 266), neben kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen und einem höher siedenden, sauerstoffhaltigen Körper.

C. Kautschuk und Guttapercha.

(WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreichs.)

1. Kautschuk findet sich wohl in allen Milchsaft führenden Pflanzen (Euphorbiaceen u. a.), in den europäischen Arten aber in einer so geringen Menge, dass sich seine Gewinnung nicht lohnt. In gröfserer Menge findet sich Kautschuk in den tropischen und subtropischen Euphorbiaceen, Apocyneen, Asclepiadeen, Sapoteen, Lobeliaceen und Artocarpeen. — In Brasilien gewinnt man den Kautschuk aus Siphonia elastica. Der Stamm dieser Bäume wird angeschnitten, der ausfliefsende Milchsaft gesammelt und auf thönerne, kugelförmige Formen gestrichen, die man am Feuer trocknet. Ist die aufgetragene Schicht fest geworden, so wird neuerdings Milchsaft aufgetragen, wieder getrocknet u. s. f., bis eine genügend dicke Schicht entsteht. Dann zerschlägt man das Thongefäfs oder schneidet die Kautschukschicht ab. — In St. Salvador lässt man den mit Wasser verdünnten Milchsaft 24 Stunden an der Luft stehen, zieht dann das Wasser ab, bringt die Kautschukmasse durch Zusatz von etwas Alaun zum Erhärten, presst und trocknet sie. — In Indien gewinnt man den Kautschuk aus Ficus elastica; der Kautschuk aus F. religiosa und F. indica ist geringer. Alte Bäume (von F. elastica) geben mehr Milchsaft als junge; der Saft liefert etwa 30 % Kautschuk. Der indische Kautschuk wird in flachen Behältern getrocknet und kommt daher in Platten in den Handel. Durch Zusatz von Ammoniak wird das Gerinnen des Milchsaftes verhindert und kann auf diese Weise der Milchsaft konservirt werden. Die beste Sorte Kautschuk heifst Parakautschuk und wird in Brasilien von August bis Februar gewonnen; Kautschuk zweiter Qualität wird von den Ulébäumen geliefert (Artocarpeen, vom Golf von Mexiko bis Guayaquil wachsend); Guatemalakautschuk ist die geringste Sorte (*J.* 1873, 1101). Zusammensetzung des Milchsaftes von Ficus elastica: ADRIANI, *J.* 1850, 520.

Der Kautschuk ist im natürlichen Zustande weifs. Die gelbe bis braune Farbe des rohen Kautschuks rührt vom Trocknen her, weil dieses bisweilen über freiem Feuer geschieht. Der rohe Kautschuk hält etwas Albumin, Fett, ätherisches Oel und Farbstoffe. Alle diese Beimengungen lassen sich durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Wasser, Alkohol und Aether gröfstentheils entfernen. Das dann ungelöst Bleibende wird durch Lösen in Chloroform und Fällen der Lösung mit Alkohol völlig gereinigt. Der so erhaltene farblose Kautschuk entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$ (ADRIANI, *J.* 1850, 521; 1860, 496). Der Hauptbestandtheil löst sich leicht in $CHCl_3$ und entspricht der Formel $(C_{10}H_{16})_x$ (GLADSTONE, HILBERT, *Soc.* 53, 679). Durch Erwärmen verliert dieser Bestandtheil seine Löslichkeit in $CHCl_3$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des Körpers $(C_{10}H_{16})_x$ in $CHCl_3$ entsteht ein Körper $C_{10}H_{14}Cl_8$. Mit Brom entsteht, unter diesen Umständen, ein Körper $C_{10}H_{16}Br_4$ und dann der Körper $C_{10}H_{15}Br_5$ (GLADSTONE, HILBERT). — Reiner Kautschuk löst sich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Terpentinöl (ADRIANI), am besten aber in einem Gemisch aus 6—8 Thln. absolutem Alkohol und 100 Thln. CS_2 (PAYEN, *J.* 1852, 640). Kautschuk löst sich sehr leicht in geschmolzenem Naphtalin (KLETZINSKY, *Z.* 1866, 127). — Kautschuk absorbirt an der Lnft Sauerstoff und wird dadurch spröde. Je dünner eine Kautschukschicht ist, um so mehr absorbirt sie Sauerstoff. ADRIANI (*J.* 1860, 496) fand in sprödem Kautschuk: C = 78,3; H = 10,3; O = 11,4; SPILLER (*J.* 1865, 575) in einer sechs Jahre alten Kautschukschicht: C = 64,0; H = 8,5; O = 27,5. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt besonders rasch am Lichte, bei abwechselnder Einwirkung von Luft und Wasser (MÜLLER, *J.* 1865, 576). Kautschukröhren und Stöpsel werden deshalb am besten unter Wasser in undurchsichtigen Thongefäfsen aufbewahrt. [Ganz zu verwerfen ist die Aufbewahrung in hölzernen Kisten (HEMPEL, *B.* 15, 914). Hart gewordene Kautschukgegenstände bringt man auf einige Zeit in Schwefelkohlenstoffdampf und dann in Glasbüchsen, in welchen sich ein Gefäfs mit Petroleum befindet (HEMPEL).]. Wird eine dünne Kautschukplatte (erhalten durch Uebergiefsen von Papier mit einer Lösung von Kautschuk in Benzol) unter einem Negativ belichtet und dann auf einen lithographischen Stein übertragen, so erhält dieser die Fähigkeit, an der belichteten Stelle Druckerschwärze anzunehmen (SIMPSON, *J.* 1871, 1126). Belichteter Kautschuk ist löslich in Alkohol, aber unlöslich in Benzol und Terpentinöl. — Kautschuk ist in dünnen Schichten porös. Er enthält kleine Höhlungen, deren Lumen im vulkanisirten Kautschuk verringert ist (PAYEN, *J*, 1871, 45). Durch einen Ueberzug von, in Theer gelöstem, Asphalt wird Kautschuk ganz

undurchdringlich (ARONSTEIN, SIRKS, *J.* 1866, 52; vgl. GRAHAM, *J.* 1866, 45). — Kautschuk absorbirt sehr rasch Aethylen und Benzol. Leuchtgas durch Kautschukröhren geleitet, verliert stark an Leuchtkraft (ZULKOWSKY, *B.* 5, 759). — Bei der trockenen Destillation des Kautschuks werden Isopren C_5H_8, Cinen (Kautschin) $C_{10}H_{16}$ und Heveen $C_{15}H_{24}$ erhalten. — Beim Erhitzen von Kautschuk oder Guttapercha mit 80 Thln. Jodwasserstoffsäure auf 280° entstehen zähe Kolenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (?), die oberhalb 350° unzersetzt sieden (BERTHELOT, *Bl.* 11, 33).

Allgemeines Verhalten des Kautschuks; PAYEN, *J.* 1852, 637.

Vulkanisirter Kautschuk. Durch Behandeln mit Schwefel erlangt der Kautschuk die Fähigkeit, innerhalb weiter Temperaturgrenzen seine Elasticität zu bewahren, in hohem Grade dem Zusammendrücken zu widerstehen und sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln des reinen Kautschuks wenig oder gar nicht zu lösen. Diese Behandlung (das Vulkanisiren) wird entweder mit Schwefel (HANCOK) oder mit einem Gemisch von Chlorschwefel und CS_2 (PARKES, *J.* 1847/48, 743) vorgenommen. Nach dem ersten Verfahren wird der rohe Kautschuk wiederholt mit Schwefelblumen durchknetet und dann einer bestimmten Hitze ausgesetzt. Im anderen Falle taucht man die zu vulkanisirenden Gegenstände in das Gemisch von Chlorschwefel und CS_2 und erhitzt. Die reinsten Kautschukartikel bestehen nur aus Schwefel und Kautschuk. Zu den gewöhnlicheren Artikeln wird noch Bleiglätte oder Zinkweifs, zuweilen auch noch Harz hinzugefügt. Das Färben der Kautschukwaaren geschieht durch Kienrufs (Ueberschuhe) und Schwefelantimon (rothe Kautschukröhren). Zu den Gegenständen aus Hartgummi kommen noch feste Stoffe (Thon, Kreide u. s. w.). Frische Schnittflächen des Kautschuks haften aneinander. Kautschukröhren werden daher, zum Theil, dadurch hergestellt, dass Kautschukstreifen über einen Draht gelegt und dann abgeschnitten werden. Die frischen Schnittflächen bestreicht man aufserdem mit Lgroïn, wodurch sie beim Aneinanderfügen noch leichter zusammenkleben. Gewinnung und Verarbeitung des Kautschuks und der Guttapercha: BLOSSOM, *Amer. Chemist* 2, 81, 137, 173 u. flg.

Im Gabonkautschuk, der von grofsen Lianen stammt, finden sich Inositdimethyläther $C_6H_{10}O_6(CH_3)_2$. Der Borneokautschuk (von Urceola elastica?) hält Inosit-Mono- und Dimethyläther; im Kautschuk von Madagaskar ist Matezit (s. Bd. I, S. 830) enthalten.

2. Guttapercha findet sich im Pflanzenreiche seltener als Kautschuk. Man hat sie bis jetzt nur im Milchsafte der Sapoteen aufgefunden, besonders in Isonandra gutta (Indien, Sundainseln). Der frische Guttaperchasaft scheidet seine festen Bestandtheile nicht, wie die Kautschukmilch, an der Oberfläche ab, sondern erstarrt zu einer porösen, schwammigen Masse. Gewinnung der Guttapercha auf Malacca: COTTERELL, *J.* 1874, 1196.

Die rohe Guttapercha besteht aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoff und sauerstoffhaltigen Körpern. Durch Behandeln mit Alkohol und Aether, dann durch Lösen in Terpentinöl, $CHCl_3$, CS_2 oder Benzol und Fällen mit Alkohol kann reine Guttapercha erhalten werden. Dieselbe entspricht dann der Formel $C_{10}H_{16}$ (ADRIANI, *J.* 1860, 496; HOFMANN, *A.* 115, 97; vgl. SOUBEIRAN, *J.* 1847/48, 744). Die reine Guttapercha ist weifs, unlöslich in Alkohol und Aether, aber löslich in kaltem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und in heifsem Terpentinöl und Benzol (PAYEN, *J.* 1852, 645). Die reine Gutta kann auch durch Auskochen der, vorher mit Wasser und Salzsäure gereinigten, Guttapercha mit Aether erhalten werden (BAUMHAUER, *J.* 1859, 518). Sie ist weifs, sintert bei 100° zusammen und fängt bei 150° an zu schmelzen. Sie ist in kaltem Aether unlöslich, wird aber nach längerer Einwirkung der Luft darin löslich. Von ozonisirtem Sauerstoff und salzsaurem Gase wird sie heftig angegriffen. An der Luft und an der Sonne unterliegt Guttapercha denselben Veränderungen wie Kautschuk, nur oxydirt sie sich noch rascher als dieser (ADRIANI, *J.* 1860, 496). In der Guttapercha, welche in Ostindien zu Telegraphenleitungen benutzt worden und völlig unbrauchbar geworden war, fand HOFMANN (*A.* 115, 297) zwei in Alkohol lösliche Harze (mit 22,2 und 27,9 % Sauerstoff). Der Rest war in Aether löslich und entsprach der Formel $C_{10}H_{16}$. Die spröde gewordene Guttapercha ist nur theilweise in CS_2 löslich (PAYNE, *J.* 1859, 519). Unter Wasser hält sich die Guttapercha unverändert; bei Abschluss des Lichtes sogar ziemlich lange an der Luft. Im Sonnenlichte erfolgt aber rasch Oxydation. Der oxydirte Theil der Guttapercha ist unlöslich in Benzol (MILLER, *J.* 1865, 576). Bei der trockenen Destillation liefert Guttapercha dieselben Produkte wie Kautschuk.

Durch Auskochen von Guttapercha mit absolutem Alkohol isolirte PAYNE (*J.* 1852, 643) zwei Substanzen: Alban und Fluavil, von denen kalter, absoluter Alkohol nur Fluavil aufnimmt. Das Alban ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, löst sich aber leicht in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und scheidet sich aus der Lösung in $CHCl_3$ oder Aether krystallinisch ab. Es beginnt bei 160° zu schmelzen. — Das Fluavil ist amorph, harzig; löst sich in kaltem Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Es wird bei 50° teigartig und ist bei

100—110° flüssig. In ostindischer Guttapercha fand OUDEMANS (*J.* 1859, 517) reichlich Alban, in der Guttapercha aus Surinam aber nur sehr wenig. O. giebt dem Alban die Formel $C_{10}H_{16}O$ und bei 130° $C_{20}H_{30}O$; es schmilzt bei 140°. 1000 Thle. Alkohol lösen in der Kälte 5,1 und beim Kochen 54 Thle. Alban. Das Fluavil schmilzt nach O. bei 42° und entspricht der Formel $C_{20}H_{32}O$. Nach BAUMHAUER ist die Guttapercha ein Gemenge von Gutta $(C_{10}H_{16})_x$ und von Oxyden $C_{10}H_{16}O_x$.

Die Verarbeitung der Guttapercha erfolgt ähnlich wie beim Kautschuk, doch dient dieselbe wesentlich zur Darstellung von harten Gegenständen. Sie wird auch mit Kautschuk gemischt verwendet. Da sie von Flusssäure nicht angegriffen wird (STAEDELER, *A.* 87, 137), so werden zum Aufbewahren und Versenden dieser Säure ausschliefslich Flaschen aus Guttapercha benutzt.

3. Balata. Wird aus dem Milchsafte von Sapoti Mülleri *Blek.* (dem Bully-tree Guianas) gewonnen. Der eingetrocknete Milchsaft dieses Baumes ist sauerstoffhaltig (C = 81,3%; H = 10,2%; O = 8,5%), die daraus dargestellte reine Balata entspricht aber der Formel $C_{10}H_{16}$ (SPERLICH, *J.* 1869, 789). Die Verwendung der Balata ist jener der Guttapercha ähnlich; man benutzt sie zu chirurgischen Apparaten, als Isolator für elektrische Apparate u. s. w.

D. Harze und Balsame.

(WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreichs.)

Die Harze gehören zu den verbreitetsten Pflanzenstoffen. Sie finden sich fast in allen Abtheilungen des Pflanzenreiches, und zwar in den Zellen, entweder als Antheil der Zellwand oder im Zellinhalte. Es sind Produkte der regressiven Stoffmetamorphose. Die Harze entstehen meist in der Rinde der Pflanzen, und sie ergiefsen sich dann entweder über deren Oberfläche, oder sie sammeln sich im Innern des betreffenden Pflanzentheils an. Oft finden sich die Harze mit ätherischen Oelen in den Pflanzen, und sehr viele ätherische Oele verharzen an der Luft, indem sie Sauerstoff aufnehmen und in feste Körper übergehen. In den Pflanzen findet dieser Process nicht statt, dort gehen, umgekehrt, die Oele durch Reduktion aus den Harzen hervor (WIESNER, *J.* 1865, 627). — Harze können auch künstlich dargestellt werden. So wandeln sich Aldehyde, mit KOH oder P_2O_5 in Berührung, in Harze um. Terpentin-, Wachholder-, Lavendelöl und auch Campher liefern, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, Harze (BARTH, *Z.* 1867, 508). Aus dem Terpentin- und Lavendelöl entsteht das Harz $C_{20}H_{30}O_3$, aus Campher und Wachholderöl das Harz $C_{20}H_{30}O_2$.

Die Harze sind fest, amorph und meist von glasartigem Bruche. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber in Alkohol; die alkoholische Lösung reagirt oft sauer. Die Harze lösen sich zum Theil in Alkalien unter Bildung von Alkalisalzen, die sich wie Seifen verhalten (Harzseifen). Die Lösungen der Harzseifen werden durch Metallsalze gefällt. Die Harze sind nicht unzersetzt flüchtig. Sie werden durch Reiben elektrisch. Durch Schmelzen mit Kali sind aus den Harzen eine Reihe organischer Verbindungen isolirt worden (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 265; 138, 61; 139, 77). Nur diejenigen Harze, welche offenbar mit den Terpenen in näherer Verbindung stehen, wie Dammar, Sandarak, Mastix, Weihrauch, widerstehen der Wirkung des schmelzenden Kalis.

Die Gemenge von Harz und ätherischem Oel heifsen Balsame. Als Gummiharze bezeichnet man die Gemenge von Harzen und Gummi (Bassorin, Arabinsäure). Sie enthalten ebenfalls zuweilen ätherische Oele.

Die Harze finden eine ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Firnissen (Politur), Siegellack, Harzseifen (zum Leimen des Papiers); man verwendet sie in der Medicin, Parfümerie u. s. w. — Untersuchung der Harze: ROSE, *A.* 13, 174; JOHNSTON, *A.* 44, 328. — Gesetze der Bildung der Harze: HELDT, *A.* 63, 48.

Gang der qualitativen Analyse von Harzen: HIRSCHSOHN, *Fr.* 17, 256. SCHMIDT und ERBAN (*M.* 7, 665) haben die Löslichkeit verschiedener Harze erforscht und darauf einen systematischen Gang zur Ausmittelung der wichtigsten Harze ausgearbeitet. Durch Bestimmung: 1. der Menge Kali (in Milligramme ausgedrückt), die 1 g Harz in alkoholischer Lösung zur Sättigung gebraucht, 2. der Menge Kali (in mg), die 1 g Harz, beim Kochen mit überschüssiger, alkoholischer Kalilösung bindet, und 3. der Menge Jod, welche ein Harz aufzunehmen vermag, lassen sich die Harze nicht nur erkennen, sondern auch quantitativ bestimmen (SCHMIDT, ERBAN).

Prüfung der Harze durch Bestimmung der „Säurezahl" (Verseifung durch KOH): KREMEL, *Fr.* 26, 262.

1. Ammoniakgummi. Ist der eingetrocknete, freiwillig ausfliefsende Milchsaft von Dorema Ammoniacum *Don.* (Persien). Officinell. — Hält sauerstoffhaltige Harze (Johnston), Gummi, 55—66% in Aether und Ligroïn lösliche Harze, 3% Asche u. s. w. (Hirschsohn, *J.* 1875, 859). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin und Protokatechusäure. Mit Salpetersäure entsteht Styphninsäure. Beim Erhitzen mit 10 Thln. Zinkstaub entsteht als Hauptprodukt der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{20}$ (Siedep.: 235°) und daneben m- und p-Xylol, m-Aethyltoluol und o-Aethylphenolmethyläther $C_2H_5.C_6H_4.OCH_3$ (Ciamician, *B.* 12, 1658). — Bestandtheile des afrikanischen Ammoniakgummi: Harz = 67,8%; Gummi = 9,0%; Bassorin und Unlösliches = 18,9%; Wasser und ätherisches Oel = 4,3% (Moss, *J.* 1873, 867).

2. Animeharz. Stammt von Hymenaea Courbaril *L.* (?) (Südamerika). Kommt meist von Westindien. — Bestandtheile: Laurent, *A. ch.* [2] 66, 314.

3. Arbol-a-brea-Harz. Stammt von Canarium album (?) (Philippinen). — Hält 7½% eines flüchtigen Oeles, Amyrin (identisch mit dem Produkt aus Elemiharz) und drei krystallisirte Körper: Breïn, Bryoïdin und Breïdin (Baup, *J.* 1851, 528).

4. Asa foetida (Stinkasant, Teufelsdreck). Ist der aus Einschnitten in die Wurzel von Ferula Asa foëtida *L.* (Scorodosma foetidum *Bunge*) austretende und an der Luft erhärtende Milchsaft (Steppen zwischen dem Aralsee und dem persischen Meerbusen). Officinell. — Bestandtheile: Gummi, Harz und ätherisches Oel (Hlasiwetz, *A.* 71, 23). Alkohol löst nur das Harz sammt dem Oele. — Zusammensetzung des Harzes: Johnston. Das Harz hält Ferulasäure $C_{10}H_{10}O_4$. Es liefert bei der trocknen Destillation Umbelliferon, neben gefärbten Oelen, und beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Protokatechusäure.

Der heftige Geruch des rohen Harzes rührt von dem flüchtigen Oele her, das schwefelhaltig ist, bei 135—140° unter Zersetzung siedet, sich nicht unbedeutend in Wasser und leicht in Alkohol und Aether löst. Es scheint ein Gemenge von $C_{12}H_{22}S$ und $C_{12}H_{22}S_2$ zu sein (Hlasiwetz). Die alkoholische Lösung des rohen Oeles giebt mit $PtCl_4$ gelbe bis braune Niederschläge, mit $HgCl_2$ weifse Niederschläge, welche sich theilweise aus Alkohol krystallinisch erhalten lassen. Salpetersäure wirkt auf das rohe Oel heftig oxydirend ein und erzeugt Essig-, Propion- und Oxalsäure.

5. Bdellium. Stammt von Balsamodendron africanum *Arn.* — Zusammensetzung: Johnston.

6. Benzoëharz. Fliefst freiwillig und aus Einschnitten in die Rinde von Benzoïn officinale *Hayne* (Hinterindien) aus. Man unterscheidet im Handel siamesische Mandelbenzoë (die ausgesuchten Mandeln als „Benzoë in lacrimis") und Penang- oder Sumatrabenzoë. Anwendung in der Medicin (Darstellung von Benzoësäure) und zu kosmetischen und Räuchermitteln. Die Siambenzoë enthält nur Benzoësäure, die Sumatrabenzoë Zimmtsäure, neben Benzoësäure (Kolbe, Lautemann, *A.* 115, 113; 119, 136). Aschoff (*J.* 1861, 400) fand in Sumatrabenzoë nur Zimmtsäure. Diese Säure ist auch in der Singaporebenzoë enthalten (Wiesner, *J.* 1872, 1060). Theegarten (*J.* 1874, 922) fand in Siambenzoë nur Benzoësäure, in Sumatrabenzoë vorwiegend Zimmtsäure. Letztere enthielt aufserdem ein flüchtiges Oel C_nH_{2n-8} (?), das bei längerem Erhitzen auf 200° fest wurde.

Aus dem Benzoëharz lassen sich drei Harze isoliren. Kocht man das Harz mit Sodalösung, so geht γ-Harz (neben Benzoësäure) in Lösung. Zurück bleiben α- und β-Harz, die man durch Aether trennt. Aether löst nur das α-Harz (Van der Vliet, *A.* 34, 177).

Das **α-Harz** ist unlöslich in NH_3, leicht löslich in Kali, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker gefällt. Hält C = 71,9%; H = 7,2%.

β-Harz. Unlöslich in NH_3, leicht löslich in Kali, löslich in Alkohol. Hält C = 70,4%; H = 6,7%.

γ-Harz. Entsteht auch bei längerem Kochen von α-Harz mit Kaliumcarbonat. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether. Hält C = 74,4%; H = 8,5%.

Durch Behandeln des Benzoëharzes mit Kalk, alkoholischem Kali, sowie durch Fällen einer alkalischen Lösung mit Bleizucker, hat Johnston verschiedene Harze dargestellt. Beim Schmelzen von Benzoëharz mit Kali entstehen Benzoësäure, Protokatechusäure, p-Oxybenzoësäure und Brenzkatechin. Beim Erhitzen mit Zinkstaub werden Toluol, wenig o-Xylol, Naphtalin und Methylnaphtalin erhalten (Ciamician, *B.* 11, 274).

7. Canadabalsam. Stammt von Abies balsamea *Marsh.* (Pinus balsamea *L.*) (Nordamerika). Hält bis zu 24% eines linksdrehenden Terpens $C_{10}H_{16}$, das bei 167° siedet und mit HCl eine krystallisirte Verbindung liefert. Das Harz ist zu 4/5 in kochendem Alkohol löslich (Flückiger, *N. Handwörterb. d. Chem.* 2, 384).

8. Copaïvabalsam. Fliefst durch Einschnitte in die Stämme von Copaifera multijuga *Hayne* aus (Brasilien); der Parabalsam ist der geschätzteste; von geringerem Werthe ist der Maracaibobalsam. Officinell. Hält ein ätherisches Oel (s. Copaivaöl S. 300), Copaivasäure $C_{20}H_{30}O_2$ und Harze. Der Gehalt an flüchtigem Oel schwankt zwischen 31—80%, (PROCTER, *J.* 1851, 528). — Löslichkeit des Balsams in Alkohol und Verhalten: FLÜCKIGER, *J.* 1867, 728. Copaivabalsam löst sich völlig in Ligroïn (Unterschied und Trennung von Ricinusöl) (WAYNE, *J.* 1874, 1039). — Verhalten des Balsams gegen Kalk und Magnesia: ROUSSIN, *J.* 1865, 573. Die amorphen Harze des Copaïnbalsams sind bis jetzt nicht untersucht.

Aus einem älteren Balsam hatte sich beim Stehen eine krystallinische Säure $C_{20}H_{28}O_3$ (Oxycopaivasäure) abgeschieden, die sich nicht in Wasser löste, aber leicht in Alkohol und sehr leicht in Aether (FEHLING, *A.* 40, 110). Von konc. Salpetersäure wurde sie in eine zerfliefsliche Säure und in ein Harz übergeführt. Aus der ammoniakalischen Lösung der Oxycopaivasäure fielen auf Zusatz von Blei- oder Silberlösung Niederschläge $Pb(C_{20}H_{27}O_3)_2$ und $Ag.C_{20}H_{27}O_3$ aus.

Im Maracaibobalsam, der in der Umgebung von Maracaibo (Venezuela) gewonnen wird, fand STRAUSS (*A.* 148, 148) ein Oel $C_{20}H_{32}$ und Metacopaivasäure $C_{22}H_{34}O_4$. — BRIX (*M.* 2, 507) fand im Maracaibobalsam: ein Terpen $C_{20}H_{32}$, drei amorphe Harze von schwach sauren Eigenschaften und eine höchst geringe Menge einer krystallisirten Säure (Metacopaivasäure?).

9. Copal. Man unterscheidet folgende Sorten Copal: 1. Ostafrikanischer. Findet sich in den jüngern Erdschichten an der Ostküste Afrikas und wird dort ausgegraben. Da er über Ostindien nach Europa gebracht wird, so heifst er auch ostindischer Copal. Er stammt von Trachilobiumarten her(?). — 2. Westafrikanischer. Die Westküsten Afrikas sind noch reicher an Copal als die Ostküsten. Abstammung unbekannt. — 3. Kauriecopal. Fliefst aus den Zweigen und Stämmen von Dammara australis *Don.* aus (Neuseeland). — 4. Südamerikanischer. Stammt durchweg noch von lebenden Bäumen ab, meist von Hymenaea Courbaril. — Analysen von Bombaycopal: FILHOL, *A.* 44, 323; SCHIBLER, *A.* 113, 339.

Aus afrikanischem Copal isolirte UNVERDORBEN (*Berz. Jahresb.* 11, 265) 5 Harze, indem er Copal nach einander der Behandlung unterwarf mit 1. Alkohol von 67%, der α- und β-Harz aufnimmt. Aus der alkoholischen Lösung werden durch Kupferacetat beide Harze gefällt, allein nur das Kupfersalz des α-Harzes ist in Aether löslich. 2. Mit absolutem Alkohol. Dieser löst noch α- und β- und nebenbei γ-Harz. Durch viel überschüssige, koncentrirte Kalilauge werden aus dieser Lösung nur β- und γ-Harz gefällt. Der Niederschlag wird durch H_2SO_4 zerlegt und aus den freien Harzen durch absoluten Alkohol das β-Harz ausgezogen. 3. Was sich in absolutem Alkohol nicht löst, wird mit $^1/_2$ Thl. KOH und Alkohol von 76% gekocht. Hierdurch wird noch γ-Harz ausgezogen. 4. Der nach der Behandlung mit alkoholischem Kali bleibende Rest giebt an Alkohol von 25% das Kaliumsalz des δ-Harzes ab und hinterlässt ε-Harz. — FILHOL fand UNVERDORBEN's Resultate bestätigt und erhielt für α-Harz die Formel $C_{40}H_{62}O_5$. Es löst sich in absolutem Alkohol und in Alkohol von 72%, sowie in Aether. — Das β-Harz ($C = 77,0\%$; $H = 10,0\%$) ist weich, schmilzt unter 100° und löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Terpentinöl. — Das γ-Harz $C_{40}H_{62}O_3$ ist pulverig und löst sich in absolutem Alkohol und Aether. — Das δ-Harz schmilzt erst in höherer Temperatur unter Zersetzung. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — Das ε-Harz $C_{40}H_{62}O_2$ ist indifferent, hart und unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Bei der Destillation von Copal geht ein Oel über, das zur Hälfte aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ besteht, welches bei 160—165° siedet; spec. Gew. = 0,965 bei 10°. Es verhält sich ganz wie das Terpen im Bernsteinöl. Die höher siedenden Antheile des Copalöles sind sauerstoffhaltig; das rohe Oel hält aufserdem eine in Wasser lösliche Säure (SCHIBLER, *A.* 113, 338). Die Copale, besonders die harten, afrikanischen Sorten, finden eine ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Lacken. Der frische Copal ist schwer löslich in Alkohol, Aether u. s. w., bleibt derselbe aber als feines Pulver $^1/_2$—$1^1/_2$ Jahr an der Luft liegen, oder schmilzt man ihn einige Zeit, so wird er bedeutend löslicher. Während des Liegens an der Luft absorbirt der Copal Sauerstoff. Nach VIOLETTE (*J.* 1866, 626) wird der Copal in Aether, Benzol, Terpentinöl und fetten Oelen auch dann löslich, wenn er im verschlossenen Gefäfs auf 350—400° erhitzt wird.

Der Kauriecopal (in England zur Firnissbereitung benutzt) hält Gummi und Harze, die sich zum Theil in Alkohol, zum Theil in Aether lösen. Wird von Chlor, Brom und konc. Salpetersäure heftig angegriffen (MUIR, *J.* 1874, 923). — Nach THOMSON (*A.* 47, 351) entspricht der Kauriecopal der Formel $C_{40}H_{62}O_6$. Durch Alkohol wird ihm **Dammarsäure** $C_{40}H_{62}O_7$ entzogen, die nach längerem Stehen krystallinisch-körnig wird. Ungelös

bleibt **Dammaran** $C_{40}H_{62}O_6$, das sich nicht in wässerigem Alkohol, aber in absolutem Alkohol und Terpentinöl löst. Beim Destilliren des Kauriecopals geht ein Oel $C_{10}H_{16}$ über; ein solches entsteht auch bei der Destillation mit Kalk (TH.). Durch Destillation mit Wasser liefert Kauriecopal ein Oel, das fast ausschliefslich aus einem **Terpen** $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 157—158°; spec. Gew. = 0,863 bei 18°; sehr schwach linksdrehend) besteht (RENNIE, *Soc.* 39, 240).

10. Dammarharz. Fliefst freiwillig oder durch Einschnitte aus einer Conifere, Dammara orientalis *Lamb.* aus (Amboïna). Wird zur Lackbereitung benutzt.

Durch successives Behandeln mit schwachem Alkohol (wobei 36% Dammarylsäurehydrat gelöst wurden), absolutem Alkohol (wodurch 43% Dammarsäure gelöst wurden) und mit Aether (welcher 13% Dammaryl aufnahm) trennte DULK (*J.* 1847/48, 740) die Bestandtheile des Dammarharzes.

Dammarylsäurehydrat $C_{45}H_{74}O_4$ ist ein weiches Pulver. Schmelzp.: 50°. Röthet schwach Lackmus. — Dammarylsäure $C_{45}H_{72}O_3$ schmilzt bei 60° und röthet Lackmus stärker. — Das **Dammaryl** $C_{45}H_{72}$ (= $xC_{10}H_{16}$) ist amorph und schmilzt bei 190°.

Nach FRANCHIMONT (*N. Handwörterb. d. Chem.* 2, 919) kann aus Dammarharz durch alkoholisches Kali ein amorphes **Salz** $K_2.C_{36}H_{58}O_5$ ausgezogen werden; aus dem Filtrat davon fällt HCl ein in Wasser lösliches **Pulver** $C_{36}H_{62}O_7$. Durch Eisessig wird aus dem Harz eine krystallisirte Verbindung ausgezogen. — Mit $KMnO_4$ entstehen aus Dammarharz Aldehyd, Essigsäure, Propion- und Buttersäure, eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche zweibasische Säure $C_{20}H_{32}O_6$ u. a. Säuren. Mit Chlor entstehen die Körper $C_{20}H_{31}ClO_2$ und $C_{36}H_{61}ClO_4$; mit Brom erhält man $C_{20}H_{28}Br_4O_4$, mit Salpetersäure eine Nitrosäure $C_{10}H_{15}(NO_2)O$ und mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure $(C_{36}H_{58})_3SO_8$.

11. Drachenblut. Wird durch Erhitzen der Früchte von Daemonorops Draco (Indien) dargestellt. Die breiige Harzmasse wird in Stangenform gebracht und mit verschiedenen Monocotylenblättern umhüllt. Anwendung zur Darstellung von Firnissen und rother Lacke. — Zusammensetzung des in Alkohol und Aether löslichen Antheiles des Drachenblutes: JOHNSTON. Liefert bei der trocknen Destillation Toluol, Styrol C_8H_8 (GLENARD, BOUDAULT, *A.* 48, 343; BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 326). Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Nitrobenzoësäure (BLUMENAU, *A.* 67, 127). Beim Schmelzen mit Kali werden Benzoësäure, p-Oxybenzoësäure, Phloroglucin u. a. Körper gebildet (HSLAIWETZ, BARTH, *A.* 134, 283). Bei der Destillation von Stangendrachenblut mit Zinkstaub entstehen: Toluol, Aethylbenzol, Styrol (2/3 vom Gewichte des Harzes) und die Verbindungen $C_{11}H_{16}O$, $C_{13}H_{20}O$ und $C_{16}H_{20}O_3$, von denen nur die letztere in Kali löslich ist (BÖTSCH, *M.* 1, 609).

Verbindung $C_{11}H_{16}O$. Sehr angenehm riechendes, leicht flüssiges Oel. Siedep.: 214—215° (BÖTSCH). Dampfdichte = 5,5 (ber. = 5,6).

Verbindung $C_{13}H_{20}O$. Gelbliches Oel. Siedep.: 256—260° (BÖTSCH). Dampfdichte = 6,96 (ber. = 6,79). Wird von alkoholischem Kali bei 200° nicht angegriffen. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Phtalsäure.

Verbindung $C_{16}H_{20}O_3$. Entsteht nur in sehr kleiner Menge. Flüssig. Siedep.: 236—240° (BÖTSCH).

12. Elemiharz. Es kommen unter diesem Namen Harze von verschiedener Abstammung im Handel vor. Officinell ist das Elemi von Jucatan und Mexiko. Es soll von Amyris Plumieri *D. C.* abstammen. Das Elemi von Rio stammt von Icica Icicariba *D. C.*; das Elemi von Guiana von Icica viridiflora *Lam.*, das Gomartharz (Martinique, Guadeloupe) von Bursera gummifera *L.* Die an ätherischem Oel reichen Elemiharze sind weich. — ROSE (*A.* 13, 192; 32, 297; 40, 307) isolirte aus dem Elemiharz einen krystallisirten und einen amorphen Körper (vgl. HESS, *A.* 29, 136). JOHNSTON (*A.* 44, 338) trennte das Elemiharz in zwei krystallisirte Bestandtheile, von denen der eine in kaltem Alkohol leicht, der andere darin schwer löslich war. BAUP (*J.* 1851, 528) erhielt aus Elemiharz krystallisirtes **Amyrin** und krystallisirtes **Elemin.** Letzteres bildet dünne, sechsseitige Prismen, schmilzt bei 200°, löst sich in 20 Thln. 88procentigen Alkohols in der Kälte, leichter in stärkerem Alkohol; löst sich in Aether. Unlöslich in Wasser.

Amyrin $C_{30}H_{50}O$. *Darstellung.* Man kocht das rohe Amyrin mit Essigsäureanhydrid und läfst das gebildete Acetylderivat aus kalter, mäfsig koncentrirter Ligroïnlösung krystallisiren. Hierbei werden Blätter (α-Acetat) und Prismen (β-Acetat) erhalten, die man durch Auslesen und Schlämmen trennt, durch Umkrystallisiren reinigt und durch alkoholisches Kali verseift (VESTERBERG, *B.* 20, 1243; vgl. BURI, *J.* 1876, 911; HESSE, *A.* 192, 180).

a. α-Amyrin. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 180—181° (V.). Rechtsdrehend.

Schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert mit PCl_5 α-Amyrilen $C_{30}H_{48}$. Giebt mit Vitriolöl und $CHCl_3$ dieselbe Farbenreaktion wie Cholesterin.

Acetat $C_{32}H_{52}O_2 = C_2H_3O_2.C_{30}H_{49}$. Blätter. Schmelzp.: 220° (VESTERBERG). Liefert mit Brom (und CS_2) ein bei 258—261° schmelzendes Monobromderivat.

Benzoat $C_{37}H_{54}O_2 = C_7H_5O_2.C_{30}H_{49}$. Lange, glatte Prismen. Schmelzp.: 192° (V.).

b. β-Amyrin. Gleicht dem α-Amyrin. Schmelzp.: 193—194° (VESTERBERG, *B.* 20, 1245). Rechtsdrehend. Die Derivate sind weniger löslich als jene des α-Amyrins.

Acetat $C_{32}H_{52}O_2 = C_2H_3O_2.C_{30}H_{49}$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 235° (V.).

Benzoat $C_{37}H_{54}O_2 = C_7H_5O_2.C_{30}H_{49}$. Dünne quadratische Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 230° (V.).

FLÜCKIGER (*J.* 1875, 860) zog aus Elemiharz, durch Alkohol von 22%, **Bryoïdin** $C_{20}H_{38}O_3$ (= $2C_{10}H_{16}.3H_2O$) aus, zurück blieb Amyrin. — Bryoïdin krystallisirt in glänzenden Prismen; Schmelzp.: 135—136°. Sublimirt leicht. Löslich in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$, Aether, Essigsäure und Glycerin, ziemlich schwer in Wasser. Durch trocknes Salzsäuregas wird es roth, blau und zuletzt grün.

Der in kaltem Alkohol schwer lösliche Antheil des Elemiharzes giebt, beim Erhitzen mit Zinkstaub, Toluol, m- und p-Aethyltoluol und Aethylnaphtalin (CIAMICIAN, *B.* 11, 1344).

Im Harze von Icica heptaphylla *Aubl.* (Britisch-Guiana) auch Hyawagummi oder Conimaharz genannt (dient als Weihrauch und zur Darstellung von Räucherkerzen), fanden STENHOUSE und GROVES (*A.* 180, 253) flüchtiges Conimen $C_{15}H_{24}$ und Jcacin $C_{15}H_{24}$.

Conimen $C_{15}H_{24}$ ist flüssig. Siedep.: 264°. Riecht angenehm aromatisch. Wird durch Vitriolöl polymerisirt.

Icacin $C_{46}H_{76}O$ (oder $C_{47}H_{78}O$ — HESSE, *A.* 192, 181) kann dem Harze durch starken Alkohol entzogen werden. Es wird aus Ligroïn umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Wasser und in wässeriger Kalilauge; mäfsig löslich in kochendem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, CS_2 und in heifsem Benzol.

13. Eucalyptusharz. *Darstellung.* Durch Ausziehen der Blätter von Eucalyptus globulus mit Alkohol (HARTZER, *B.* 9, 314). — Wird aus der alkoholischen Lösung nicht gefällt durch Bleizucker (Trennung des Harzes von Tannin u. s. w.). Giebt mit Vitriolöl eine carminrothe Lösung.

14. Euphorbium. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Euphorbia resinifera *Berg.* (Westafrika). Officinell. Hält 30% Harz, 22% Euphorbon, 18% Gummi, 12% äpfelsaure Salze und 10% anorganische Stoffe (FLÜCKIGER, *J.* 1868, 809).

Das nicht krystallinisch zu erhaltene **Harz** $C_{13}H_{22}O_2$ (?) scheint der Träger der „Schärfe" des Euphorbiums zu sein (identisch mit BUCHHEIM's Euphorbinsäureanhydrid? *J.* 1872, 801). Der in kaltem Alkohol lösliche Antheil des Euphorbiums entspricht der Formel $C_{40}H_{62}O_6$ (JOHNSTON).

15. Galbanum. Stammt von der Umbellifere Ferula erubescens *Boiss.* (Persien) ab. Officinell. Enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160°), Gummiarten und etwa 60% in Aether und Ligroïn lösliche Harze (HIRSCHSOHN, *J.* 1875, 859). Das in Aether lösliche Harz hält C = 71,9%; H = 8,2% (MÖSSMER, *A.* 119, 260). Es löst sich in Kalkmilch und leicht in Alkohol. Bei der trocknen Destillation liefert es Umbelliferon und ein dunkelblaues Oel, das sich ganz wie Kamillenöl verhält (S. 278, 301). Beim Schmelzen von Galbanumharz mit Kali wird Resorcin gebildet. Der in Alkohol lösliche Antheil eines aus Marokko stammenden Galbanumharzes gab, beim Schmelzen Kali, Resorcin und eine Säure $C_{10}H_{10}O_6$ (GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 850). Mit Salpetersäure entsteht Styphninsäure.

16. Guajakharz. Wird durch Ausschmelzen aus dem Holze von Guajacum officinale *L.* (Westindien) bereitet. Officinell. — Bestandtheile: Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$, Guajakonsäure $C_{19}H_{20}O_5$, ein krystallisirter, gelber Farbstoff und ein rothbraunes Harz $C_{14}H_{14}O_4$ (oder $C_{20}H_{20}O_6$), das bei 200° schmilzt, sich in Alkalien und Alkohol, aber schwer in Aether löst (HADELICH, *J.* 1862, 466). Liefert bei der trocknen Destillation Guajol $C_4H_7.CHO$, Guajakol (Brenzkatechinmethyläther) $C_6H_4(OH)(OCH_3)$, Kreosol (Homobrenzkatechinmethyläther) $C_7H_6(OH)(OCH_3)$ und Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$ (HLASIWETZ, *A.* 106, 361). — Beim Schmelzen von Guajakharz mit Kali entsteht Protokatechusäure. Beim Glühen mit Zinkstaub werden Kreosol (50% vom durch Alkohol gereinigtem Harze), 30% eines Gemisches von Toluol, p- und m-Xylol, wenig Pseudocumol und Guajon $C_{12}H_{12}$ gebildet (BÖTSCH, *M.* 1, 615). Eine alkoholische Lösung von Guajakharz (Guajaktinktur) wird durch Oxydationsmittel (Chlor, Brom, Jod, CrO_3, HNO_3 u. s. w., besonders auch durch Ozon) gebläut (SCHÖNBEIN, *J.* 1847/48, 742). Die Bläuung ist namentlich

durch Chromsäure eine sehr intensive. (Empfindliche Reaktion auf Chromsäure) (SCHIFF, *A.* 120, 208). Am Lichte verliert die Guajaktinktur schnell die Fähigkeit, durch Ozon gebläut zu werden, und auch im zerstreuten Lichte verändert sie sich (SCHÖNBEIN, *J.* 1867, 133). Die Bläuung der Tinktur rührt her von den Veränderungen der Guajakonsäure (HADELICH). Die Guajaktinktur wird auch durch Kupfersalze, bei Gegenwart von Blausäure, gebläut (PAGENSTECHER; vgl. SCHÖNBEIN, *Fr.* 8, 67; SCHAER, *Fr.* 9, 93, 430); aufserdem durch verschiedene andere Stoffe: SCHÖNN, *Fr.* 9, 210.

17. Gummigutt. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Garcinia Morella *Desr.* (Siam, Ceylon, Singapore). Officinell; dient auch zur Darstellung von Lacken und als Farbstoff. — Bestandtheile: 79—80% Harz, 13—20% Gummi, ½—4% Farbstoff (BÜCHNER, *A.* 45, 94).

In verschiedenen Gummiguttsorten fand CHRISTISON (*A.* 76, 344) Harz: 64,3—75,5%, Gummi: 18,4—21,8%. BÜCHNER (*A.* 45, 72) untersuchte den in Aether leicht löslichen Antheil des Harzes, das **Gummiguttgelb.** Derselbe enthielt (übereinstimmend mit JOHNSTON): C = 72,1%; H = 7,2%. Er löste sich äufserst leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol und bildete ein gelbes Pulver von deutlich saurem Charakter. Diese Harzsäure löste sich leicht in verdünnten Alkalien; aus der kalischen Lösung wurde durch überschüssiges Kali das Kaliumsalz gefällt. In der ammoniakalischen Lösung entstanden durch $BaCl_2$, Silber- und Bleilösung Niederschläge. Die Analyse der Niederschläge führte zu keiner annehmbaren Formel für die freie Harzsäure.

Das **Gummi** im Gummigutt entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$; es geht, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, in nicht gährungsfähigen Zucker über (BÜCHNER). Das Harz des Gummigutts giebt, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin, Essigsäure, Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$ und Isuvitinsäure $C_9H_8O_4$.

18. Gummilack. Entsteht durch den Stich einer Schildlaus (Coccus Lacca) auf die jungen, saftigen Zweige von Croton lacciferus, Ficus religiosa, F. indica, Ziziphus Jujuba, Butea frondosa u. a. (Bengalen, Irawaddy, Sumatra). Die befruchteten, ungeflügelten Weibchen der Lackschildlaus sammeln sich im Januar an den Zweigenden. Aus diesen quillt die Harzmasse aus und umhüllt die Thierchen. Die von den Insekten befallenen Zweige verlieren alsbald ihre Blätter und sterben ab. Im März ist der Harzausfluss beendet, und das Harz starr geworden. Innerhalb der Harzmassen entwickeln sich im Leibe jeder Schildlaus 20—30 Larven, welche im Oktober bis November, den Rücken der Mutter durchbrechend, austreten. Im Februar, also vor dem Austritt der jungen Brut, wird das Harz gesammelt. Die Zweige mit dem daran haftenden Harze kommen als Stocklack in den Handel; das abgelöste und gekörnte Harz heifst Körnerlack. Man bleicht das Harz (durch Kohle oder Chlor) und nennt es dann Schellack. Es dient zur Darstellung von Firnissen, Siegellack, in der Feuerwerkerei u. s. w. Man stellt aus dem Gummilack einen rothen Farbelack, „Lac-dye“, dar, welcher 10—13% Laccaïnsäure $C_{16}H_{12}O_8$ und 16—18% Kieselerde, Kalk und Thonerde enthält (SCHMIDT, *B.* 20, 1287).

Nach N. v. ESENBECK u. MARQUART (*A.* 13, 286) hält der Könerlack: 5% eines in Wasser löslichen, rothen Farbstoffes, 3% Wachs, 72% Harz (von denen 39% in Aether löslich sind) und 25% Lackstoff (unlöslich in Alkohol, Aether, NH_3). Enthält 0,5—1% Wachs, das zur Hälfte aus freiem Ceryl- und Myricylalkohol und andererseits aus Fettsäureestern dieser Alkohole besteht (BENEDIKT, ULZER, *M.* 9, 580).

Zur Scheidung des Schellacks vom beigemengten Wachs kocht man 100 Thle. Schellack mit 50 Thln. Soda und 2000 Thln. Wasser, lässt erkalten, filtrirt vom Wachs ab und fällt das Filtrat durch HCl (BENEDIKT, EHRLICH, *M.* 9, 159). Durch längeres Kochen mit Sodalösung oder schneller mit Natronlauge geht der Schellack in isomeren, flüssigen Schellack über. Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht viel Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$.

Flüssiger Schellack $C_{46}H_{72}O_{12}$. *Bildung.* Bei zweistündigem Kochen von 1 kg wachsfreiem Schellack mit 300 g NaOH und 20 l Wasser (BENEDIKT, EHRLICH, *M.* 9, 158). Man lässt erkalten, übersättigt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit der 6fachen Menge Alkohol (von 70%) und MgO längere Zeit gekocht. Dann versetzt man mit dem gleichen Vol. heifsen Wasser, verjagt den Alkohol durch Wasserdampf, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Sehr dickflüssig, zähe. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{46}H_{70}Mg_2O_{13}$. Amorph. Leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung giebt, beim Kochen, einen zähen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst.

19. Gurjunbalsam (Wood-oil). Ist eine Art Copaivabalsam. Fliefst aus Einschnitten in die Stämme von Dipterocarpus costatus *Gärtn.*, D. turbinatus *G.* (Ostindien) aus. Officinell.

— Bestandtheile: ein Terpen $(C_{10}H_{16})x$ (Siedep.: 255°), krystallisirte Gurjunsäure $C_{22}H_{34}O_4$ und Harz (WERNER, *J.* 1862, 461).

Nach GUIBOURT (*J.* 1876, 907) hält der Balsam 65% flüchtiges Oel, 34% Harz und 1% Wasser und Essigsäure. — Aus dem Harze lässt sich durch Ligroïn ein krystallisirter Körper $C_{28}H_{46}O_2$ ausziehen, der bei 126° zu schmelzen anfängt. Seine Lösung in Alkohol ist neutral und inaktiv. Er wird von schmelzendem Kali nicht angegriffen (FLÜCKIGER, *J.* 1877, 967). — Verhalten des Balsams: FLÜCKIGER, *J.* 1876, 907.

Verbindung $C_{20}H_{30}O_2 = C_{20}H_{28}(OH)_2$. Wird aus den abgepressten Rückständen des Gurjunbalsams dargestellt und kommt als Copaivasäure (Metacopaivasäure) in den Handel (BRIX, *M.* 2, 516). Isomer mit Copaivasäure (s. Bd. II, S. 918). — Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, in seideglänzenden Nadeln gefällt. Schmelzp.: 126 bis 129°. Löslich in Aether und Alkohol. Indifferent; unlöslich in Alkalien.

Diacetat $C_{24}H_{34}O_4 = C_{20}H_{28}(C_2H_3O)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen der Verbindung $C_{26}H_{30}O_2$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (B.) — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht etwas über 60° und schmilzt bei 74—75°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

20. Jalapenharz. Das officinelle Jalapenharz wird durch Extraktion der Wurzelknollen von Ipomoea Purga *Hayne* (Convolvulus Purga *Wend.*) (Mexiko) mit Alkohol bereitet. Aufserdem kommt im Handel auch ein Jalapenharz vor, das aus den Jalapenstengeln (von Ipomoea Orizabensis abstammend) dargestellt wird. Das officinelle Jalapenharz hält in Aether lösliches Convolvulin $C_{31}H_{50}O_{16}$ (ein Glykosid) und ein in Aether lösliches „Weichharz“ (KAYSER, *A.* 51, 100). Die stängelige Jalape hält ein anderes Glykosid Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$.

21. Ladanum (Labdanum). Ist der eingetrocknete Milchsaft von Cistus creticus. — Der in Alkohol lösliche Antheil des Harzes entspricht der Formel $C_{40}H_{66}O_7$ (JOHNSTON).

22. Harz des **Lärchenschwammes** (MASING, *J.* 1875, 861). Enthält vier Harze, von denen zwei in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Diese beiden Harze lassen sich durch $CHCl_3$ trennen. Der in $CHCl_3$ unlösliche Theil hält Agaricinsäure $C_{16}H_{30}O_5$ und einen bei 271—272° schmelzenden indifferenten Körper, der in Nadeln krystallisirt, unzersetzt sublimirt und sehr schwer löslich in siedendem Alkohol ist (JAHNS, Archiv der Pharm. [1883] 221, 269). Der in $CHCl_3$ lösliche Antheil hat die Formel $C_6H_{10}O$, schmilzt bei 90° und löst sich in 130 Thln. Alkohol. — Der in Alkohol leicht lösliche Antheil des Lärchenschwammharzes lässt sich durch Fällen mit Wasser in zwei Harze zerlegen. — Bei der trocknen Destillation des Lärchenschwammharzes entsteht kein Umbelliferon (DRAGENDORFF, Jahresb. d. Pharm. 1875, 39). Bei längerem Kochen mit Kalk scheint es verändert zu werden; aus der Lösung können durch HCl 2 Säuren gefällt werden, von denen die eine $C_{39}H_{63}O_4$ sich in $CHCl_3$ nicht löst, die andere $C_{35}H_{52}O_6$ aber darin löslich ist.

23. Harz von **Laëtia resinosa** *Loeffl.* (Tropisches Amerika). Bestandtheile: MACAIRE, *A.* 4, 262.

24. Larreaharz. Findet sich, nach Art des Gummilacks, auf den Zweigen von Larrea mexicana (Süd-Californien, Arizona). — Hält 61,7% in Alkohol lösliches Harz, 26,3% in Aetzkali lösliche Stoffe (Lackstoff), 1,4% in Wasser löslichen Farbstoff u. s. w. (STILLMANN, *B.* 13, 756).

25. Masopin $C_{22}H_{36}O$. Ist der krystallisirbare Bestandtheil des Harzes (eingetrockneten Milchsaftes) eines in Mexiko Dschilte genannten Baumes (GENTH, *A.* 46, 125). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 155°. Löslich in absolutem Alkohol. Liefert bei der trocknen Destillation ein Terpen und eine in Blättchen krystallisirende Säure.

26. Mastix. Fliefst freiwillig oder häufiger aus Einschnitten in die Rinde von Pistacia Lentiscus *L.* variet. γ. Chia *D. C.* (Insel Chios) aus. Dient zur Darstellung von Firnissen und Kitten; wird auch zu Pflastern verwendet. — Besteht aus einem in Alkohol löslichen Harz $C_{40}H_{62}O_4$ mit saurem Charakter und einem in Alkohol unlöslichen Harze $C_{40}H_{62}O_2$ (JOHNSTPN). Hält ein Terpen $(C_{10}H_{16})_x$, das ein krystallisirtes Terpin liefert (FLÜCKIGER, *J.* 1881, 1027).

27. Maynasharz. Fliefst aus Einschnitten in den Stamm von Cholophyllum caloba oder longifolium (Maynas) aus. — Kochender Alkohol entzieht dem Harze einen in gelben, monoklinen Säulen krystallisirenden Körper $C_{14}H_{18}O_4$. Derselbe löst sich in Alkohol, Aether und Essigsäure, aber nicht in Wasser (LEWY, *A. ch.* [3] 10, 374).

28. Mekkabalsam. Wird durch Auskochen der Zweige von Balsamodendron gileadense *Kth.* erhalten (Arabien). Wird in der Parfümerie benutzt. — Hält 10% ätherisches

Oel ($C_{10}H_{16}$?), 12% in Alkohol unlösliches und 70% in Alkohol lösliches Harz (BONASTRE, *A.* 3, 147).

29. Myrrhe. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Balsamodendron Ehrenbergianum *Berg* (Südarabien) Officinell. — Hält 67,75% Gummi (Bassorin und Arabin), 4,8% in Aether unlösliches, 12,6% in Aether lösliches und 14,1% in CS_2 lösliches Harz (BRÜCKNER, *J.* 1867, 728). Das Harz wird beim Schmelzen mit Kali nur schwer angegriffen und liefert Protokatechusäure und etwas Brenzkatechin (HLASIWETZ, BARTH). — Aetherisches Oel der Myrrhe s. S. 306.

30. Olibanum (Weihrauch). Ist der eingetrocknete Milchsaft von Boswellia papyrifera *Hochst.* (Abyssinien). Officinell. — Hält 7% ätherisches Oel (Oliben $C_{10}H_{16}$), 72% Harz und Gummi (KURBATOW, *A.* 173, 1). Das Gummi ist identisch mit Arabin (HECKMEIJER, *J.* 1858, 482). Das Harz enthält C = 77,0%; H = 11,0%. Bei der trockenen Destillation liefert es oberhalb 360° siedende flüssige und harzige Destillate, wahrscheinlich Gemenge von Polyterpenen mit sauerstoffhaltigen Körpern (KURBATOW).

31. Opoponax. Stammt von Opoponax Chironium *Koch.* — Der in Alkohol lösliche Theil des Harzes entspricht der Formel $C_{40}H_{50}O_{14}$ (JOHNSTON). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure und etwas Brenzkatechin. — Löslichkeit und Verhalten des Opoponax: HIRSCHSOHN, *J.* 1875, 860.

32. Harz des **Palisanderholzes.** Das Holz enthält bis zu 35% durch Alkohol ausziehbares Harz. Dasselbe ist glänzend schwarz von glasigem Bruche. Spec. Gew. = 1,2662 bei 15°. Schmelzp.: 95°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, $CHCl_3$ und CS_2; löslich in Aetzalkalien. Formel $C_{21}H_{21}O_6$ (?) (TERREIL, WOLFF, *Bl.* 33, 435).

33. Perubalsam. a. Schwarzer. Ist der aus Einschnitten in den Stamm von Myroxylon sansonatense *Klotzsch* ausfliefsende Balsam (Balsamküste, San-Salvator). Wird in der Medicin und Parfümerie angewendet. — Hält 77,4% Harz; 17,1% Gummi (Arabin) und ätherisches Oel (ATTFIELD, *J.* 1863, 557). Das Oel besteht aus Zimmtsäurebenzylester und aus Zimmtsäurezimmtester (DELAFONTAINE, *Z.* 1869, 156). Es besteht wesentlich aus Zimmtsäurebenzylester; im Balsam kommt aufserdem freie Zimmtsäure vor (KACHLER, *B.* 2, 512). Das Oel besteht nur aus Zimmtsäure- und Benzoësäurebenzylester; Zimmtalkohol kommt im Perubalsam nicht vor (KRAUT, *A.* 152, 129). Aus dem Balsam lassen sich 20% Benzylalkohol, 46 Thle. roher Zimmtsäure und 32 Thle. Harz gewinnen (KACHLER). Das Harz hält C = 66,8%; H = 6,3% (KRAUT). Es liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure und etwas Benzoësäure (KACHLER).

b. Weifser (Liquidambar). Fliefst aus Einschnitten in Liquidambar styraciflua *L.* (Central-Amerika) aus (PEREIRA, *A.* 77, 309). Wird in der Parfümerie verwendet. Enthält kein flüchtiges Oel (SCHARLING, *A.* 97, 70); enthält krystallisirtes Myroxocarpin (STENHOUSE, *A.* 77, 306). Enthält Styrol, Styracin und Zimmtsäure (HARRISON, MALSCH, *J.* 1875, 856).

34. Im Holze alter Stämme von **Podocarpus cupressina** (var. imbricata *Blume*) (Java) findet sich ein Harz, das fast ganz (zu 98%) aus Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$ besteht (OUDEMANS, *A.* 170, 213).

35. Harz von **Quebracho colorado** (Loxopterygium Lorentii *Grieseb.*). Sammelt sich, als eingedickter Saft, in den Höhlungen und Rissen des Baumes an. — Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther; löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und Terpentinöl. Liefert bei der trockenen Destillation Brenzkatechin. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Protokatechusäure (?) und Phloroglucin, mit Salpetersäure werden Oxalsäure und Pikrinsäure gebildet (ARATA, *J.* 1878, 984).

36. Sagapenum. Stammt von Ferula persica *Willd.* (Persien). Officinell. — Der in Alkohol lösliche Antheil des Harzes entspricht der Formel $C_{40}H_{58}O_9$ (JOHNSTON). Hält 7½% ätherisches Oel; Reaktionen des Sagapenum: HIRSCHSOHN, *J.* 1855, 860. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin.

37. Sandarak. Fliefst freiwillig oder aus Einschnitten in die Stämme und Aeste von Callitris quadrivalvis *Vent.* aus und erhärtet alsbald (Nordwestafrika). Dient zur Darstellung von Firnissen. — Besteht aus drei Harzen. Das α-Harz $C_{40}H_{62}O_5$ ist in kleiner Menge vorhanden. Es löst sich schwer in Alkohol. — Das β-Harz $C_{40}H_{62}O_6$ ist blassgelb, leicht löslich in kaltem Alkohol und wird bei 100° weich. Sandarak enthält etwa 67% β-Harz. — Das γ-Harz $C_{40}H_{60}O_6$ ist ein blassgelbes Pulver. Es löst sich in heifsem Alkohol und wird aus der alkoholischen Löung durch Kali gefällt. Es ist schwer schmelzbar.

38. Scammonium. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Convolvulus Scammonia *L.* (Orient, Südosteuropa). Das officinelle Scammoniaharz wird der Wurzel durch Alkohol entzogen. Hält 65—73 % Jalapin.

Das französische Scammonium ist der ausgepresste und eingetrocknete Saft aus den Wurzeln von Cynanchium Monspeliacum *Lin.* Verhalten: JESSLER, *J.* 1868, 807.

39. Storax (Styrax liquidus). Wird durch Auskochen der jüngeren Rinde von Liquidambar orientale *Mill.* mit Wasser bereitet (Südwestliches Kleinasien, Nordsyrien). Wird in der Parfümerie benutzt und zur Darstellung von Salben. — Bestandtheile (W. MILLER, *A.* 188, 184): Styrol C_8H_8, Zimmtsäure, Styracin, wenig Zimmtsäureäthylester, ziemlich viel Zimmtsäurephenylpropylester $C_9H_{11}.C_9H_7O_2$, nach Vanillin riechende, bei 65° schmelzende und mit $NaHSO_3$ verbindbare Krystalle (Aethylvanillin?) und zwei alkoholartige Körper (Storesin), theils frei, theils an Zimmtsäure und in kleiner Menge auch an Natron gebunden.

Storesin $C_{36}H_{58}O_3$. *Dartellung.* Je 600 g im Dampfbade durch ein Tuch filtrirter Storax werden mit 67 g NaOH und $1^1/_2$ l Wasser übergossen. Nach zweitägigem Stehen filtrirt man die Lösung ab und behandelt das Ungelöste mit kaltem Alkohol. Der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit Ligroïn ausgezogen. Es bleibt nun Storesin zurück, das man wiederholt mit verdünnter Kalilauge (1 Thl. KHO, 1000 Thle. Wasser) behandelt. Die ersten Auszüge halten ziemlich β-Storesin, die letzten reines α-Storesin.

α-Storesin. Amorph. Schmelzp.: 160—168° (MILLER). Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, aus der Lösung wird durch CO_2 ein Theil des Storesins gefällt. Versetzt man die Lösung mit koncentrirter Kalilauge, so fällt das Salz $K.C_{36}H_{59}O_4$ in Nadeln nieder. Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

β-Storesin bildet weifse Flocken, die bei 140—145° schmelzen. Seine Kaliverbindung $K.C_{36}H_{59}O_4$ (bei 100°) ist amorph, in Wasser leichter löslich als jene des α-Storesins und wird aus der wässerigen Lösung, durch Kalilauge, als ein Oel gefällt, das bald erstarrt.

Aus Storesin und Acetylchlorid entsteht der Mono- und Triacetylester des Storesins. Von HJ wird Storesin in eine isomere, krystallisirte Verbindung umgewandelt. Mit Chromsäuregemisch liefert Storesin Essigsäure. Brom, in eine ätherische Storesinlösung getropft, bildet einen krystallisirten Körper $C_{36}H_{55}Br_3$ (MILLER, *A.* 189, 356).

Der feste Storax (Styrax calamitus) des Handels ist ein Gemisch von flüssigem Storax mit dem Rindenpulver von Liquidambar orientale.

Fossiler Storax s. Siegburgit S. 323.

40. Terpentin. Fliefst aus Einschnitten in den Stamm verschiedener Coniferen aus. Die gröfste Menge wird in Nordamerika aus Pinus australis gewonnen. Der in der Medicin benutzte Terpentin stammt ausschliefslich von Pinus maritima *Lam.* (Südfrankreich, Portugal). In Niederösterreich gewinnt man Terpentin aus Pinus Laricis *Poir.*; Larix europaea *D. C.* liefert den venetianischen Terpentin. — Bestandtheile: Terpentinöl und das Anhydrid der Abiëtinsäure $C_{44}H_{64}O_5$. Beide Bestandtheile werden durch Destillation getrennt; erfolgt diese unter Zusatz von Wasser, so hinterbleibt das officinelle „gekochte Terpentin" (Terebenthina cocta). Destillirt man ohne Wasser, so hinterbleibt Colophonium. Im Terpentin kommt, aufser dem Anhydrid, auch krystallisirte freie Abiëtinsäure vor. Erhält man gekochten Terpentin oder das Rohharz einige Zeit im Schmelzen, so wird es durchsichtig und bildet Colophonium, weil dann alle Abiëtinsäure in das amorphe Anhydrid übergegangen ist.

Bei der Oxydation von Colophonium mit verdünnter Salpetersäure entstehen Isophtalsäure $C_8H_6O_4$, Trimellithsäure $C_9H_6O_6$ und Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ (SCHREDER, *A.* 172, 93). VOGEL (*J.* 1869, 785) will bei der Oxydation von Terpentin mit koncentrirter Salpetersäure eine amorphe Säure $C_{18}H_{32}O_{10}$ (?) erhalten haben. Colophonium, für sich destillirt, liefert die sogenannte Harzessenz (der bis etwa 360° überdestillirte Antheil des Destillates) und Harzöl (über 360° siedend); zugleich entweichen Gase, die 11,5 % CO, 15 % CO_2 und 4,9 % Aethylen und Butylen enthalten (SCHIEL, *A.* 115, 96). Beim Destilliren von Colophonium mit überhitztem Wasserdampf wird Benzol erhalten; steigert man die Temperatur, so geht Toluol über (SMITH, *J.* 1876, 370). Nach BRUYLANTS (*B.* 8, 1463) werden bei der Destillation von Colophonium mit gelöschtem Kalk oder von pimarsaurem Calcium (*B.* 11, 448): Aethylen, Propylen, Amylen, Aceton, die Ketone $CH_3.CO.C_2H_5$, $CO(C_2H_5)_2$, Toluol, Xylol, Methyläthylbenzol, Terpen $C_{10}H_{16}$ und Diterpen $C_{20}H_{32}$ gebildet. Durch Erhitzen von 2 Thln. Colophonium mit 1 Thl. Schwefel auf 400° entsteht ein flüchtiger Kohlenwasserstoff Colophtalin $C_{11}H_{10}$ (?), der flockig ist, bei 70° schmilzt und bei 400° siedet. Er ist leicht löslich in Benzol, CS_2, Aether, kochendem

Alkohol und kochendem Eisessig (CURIE, *J.* 1874, 921). Durch Oxydationsmittel geht er in Oxycolophtalin $C_{11}H_8O$ über; mit Chlor entsteht $C_{11}H_8Cl_2$, mit heifser Salpetersäure Nitrocolophtalin. Letzteres verliert, beim Kochen mit Alkali, allen Stickstoff als NH_3 und bildet Colophulminsäure. Durch Schmelzen mit Kali entsteht aus diesen Derivaten Colophalumina $C_{10}H_6O_2$, eine nicht schmelzbare, nicht flüchtige und in Alkohol, Aether und Wasser nicht lösliche Substanz. Durch Behandeln mit Chlor bei Rothgluth entsteht daraus $C_{10}H_4Cl_2O_2$, das durch Schmelzen mit Kali in Colophaluminsäure $C_{10}H_6O_4$ übergeht.

Harzessenz. Das durch Destillation von Fichtenharz gewonnene flüchtigste Produkt (welches zur Fabrikation von Schmiermitteln benutzt wird) hält, neben unzersetztem Colophonium (also auch von Abiëtinsäureanhydrid) m-Methylisopropylbenzol, einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$, Isobuttersäure, Capronsäure (KELBE, *A.* 210, 12), Methylpropylessigsäure $C_6H_{12}O_2$, Oenanthsäure, sowie Säuren $C_5H_{10}O_2$, $C_8H_{16}O_2$, $C_9H_{18}O_2$, $C_{11}H_{22}O_2$ (LWOW, *B.* 20, 1020) und etwas Holzgeist (KELBE, LWOW, *B.* 16, 351). Wird die mit Natron gewaschene Harzessenz mit Vitriolöl geschüttelt, so gehen in die Schwefelsäure Toluol, Isocymol und zwei Butyltoluole $C_{11}H_{16}$ über (KELBE). — TILDEN (*B.* 13, 1604) fand in der Harzessenz Isobuttersäurealdehyd, kein Benzol und Toluol, bei 103—104° siedendes Heptin C_7H_{12}, Heptan C_7H_{16} (Siedep.: 95—97°) und ein inaktives Terpen (das mit HCl das gewöhnliche Dihydrochlorid lieferte). Schüttelt man den bei 103—104° siedenden Antheil der Harzessenz mit Vitriolöl und giefst dieses dann in Wasser, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag $C_{20}H_{28}O_3$ (?) ab, der bei der Oxydation mit Salpetersäure zwei Säuren liefert, von denen die eine gut krystallisirt. Bleibt der um 100° siedende Antheil der Harzessenz, mit Wasser gemengt, in lose verstöpselten Gefäfsen stehen, so bildet sich das Hydrat des Glykols $C_7H_{12}(OH)_2$. ARMSTRONG und TILDEN (*B.* 12, 1761) fanden in der Harzessenz aufserdem den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, der auch bei der Einwirkung von Natrium auf Terpendihydrochlorid u. s. w. entsteht. — RENARD (*A. ch.* [6] 1, 223) isolirte aus Harzessenz: Pentan (Siedep.: 35—38°), Amylen C_5H_{10} (Siedep.: 35—40°), C_6H_{14} (Siedep.: 64—66°), C_6H_{12} (Siedep.: 67—70°), Hexahydrotoluol C_7H_{14} (Siedep.: 95 bis 98°), Tetrahydrotoluol C_7H_{12} (Siedep.: 103—105°), Toluol C_7H_8 (Siedep.: 111°), Hexahydroxylol C_8H_{16} (Siedep.: 120—123°), Tetrahydroxylol C_8H_{14} (Siedep.: 128—130°), Xylol C_8H_{10} (Siedep.: 136°), Hexahydrocumol C_9H_{18} (Siedep.: 147—150°), C_9H_{16} (Siedep.: 155?), Cumol C_9H_{12} (Siedep.: 151°), Terpene $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 154—157° und 171—173°), Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$ (Siedep.: 171—173°), Cymol $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: 175—178°), m-Aethylpropylbenzol $C_{11}H_{16}$ (Siedep.: 193—195°), $C_{16}H_{28}$ (Siedep.: gegen 260°), Isobutyraldehyd (Siedep.: 60—62°), Valeraldehyd (Siedep.: 96—98°), sowie Isobuttersäure und Valeriansäure. Zuerst werden dem Harzöl, durch Schütteln mit Natronlauge, die Säuren (7—8 %, vom Harzöl) entzogen, dann durch $NaHSO_3$ die Aldehyde. Das von KELBE aufgefundene Cymol entsteht erst bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf die Terpene. — Beim Erhitzen von Harzessenz mit Schwefel entweichen H_2S und CS_2 und es geht ein Kohlenwasserstoff über, der aus Alkohol in Blättern krystallisirt und bei 94—95° schmilzt. Derselbe entsteht auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Harzessenz. Er ist nicht unzersetzt flüchtig; bei der Desillation geht er in einen in Nadeln krystallisirenden Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{11})_x$ (Schmelzp.: 86°) über (KELBE, *B.* 11, 2174).

Harzöl. Das über 360° siedende Destillationsprodukt des Colophoniums hält viel übergerissenes Colophonium, Säuren und Phenole, die durch Natron entfernt werden können. Es hinterbleiben dann nur Kohlenwasserstoffe. Das Harzöl destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt (KELBE, *A.* 210, 11).

Colophoninhydrat $C_{10}H_{22}O_3 + H_2O$. Bleibt Harzessenz einige Zeit mit Wasser in Berührung, namentlich der bei 103—104° siedende Antheil (KELBE), so bildet sich Colophoninhydrat (TICHBORNE, *J.* 1869, 786; ANDERSON, *J.* 1869, 787). — Dasselbe bildet nadelförmige Prismen. Schmelzp.: 106° (A.). Sublimirt leicht, dabei zum Theil in Colophonin $C_{10}H_{22}O_3$ übergehend. Verliert auch über Schwefelsäure und im Vakuum das Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CCl_4; schwer löslich in kaltem Benzol und noch schwerer in CS_2. Wird von Brom heftig angegriffen. Mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Beim Erwärmen mit HCl, H_3PO_4, H_2SO_4, Citronen- und Weinsäure entstehen meist grün gefärbte Produkte. Das freie Colophonin $C_{10}H_{22}O_3$ ist krystallinisch.

41. Tolubalsam. Fliefst aus Einschnitten in den Stamm von Myroxylon toluiferum *Humb.* (nordwestliches Südamerika) aus. — Anwendung in der Medicin und zur Darstellung von Räuchermitteln — Bestandtheile: freie Benzoësäure und Zimmtsäure, sowie Benzoësäure-, und vorwiegend Zimmtsäurebenzylester (BUSSE, *B.* 9, 830), wenig Tolen $C_{10}H_{16}$ (DEVILLE, *A.* 44, 304) und Harze $C_{18}H_{19}O_4$ und $C_{18}H_{20}O_5$ (KOPP, *J.* 1847/48, 736; vgl. SCHARLING, *A.* 97, 71).

Das **Harz** $C_{18}H_{19}O_4$ ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Es ist braun und schmilzt bei 60°. Seine Lösung in Aetzkali oxydirt sich leicht an der Luft und geht dann in das andere Harz über. Bei der trockenen Destillation liefert es Benzoësäurebenzylester (?).

Das **Harz** $C_{18}H_{20}O_5$ ist bräunlichgelb, in Alkohol und Aether unlöslich. Schmilzt oberhalb 100°. Löslich in Aetzkali.

Bei der trockenen Destillation des Toluharzes entsteht Toluol C_7H_8. Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden Blausäure, Bittermandelöl und Benzoësäure gebildet (KOPP).

42. **Urnenharz**. Findet sich häufig in heidnischen Grabstätten (HOSTMANN, FLÜCKIGER, *J.* 1875, 862). — Enthält 60% durch Aether ausziehbares Harz (C = 72,8%; H = 9,3%), das bei der trockenen Destillation Brenzkatechin liefert. Beim Schmelzen mit Kali resultirt daraus ein chinonartiger Körper.

43. **Xantorrhoeaharze** (Akaroïdharze). Das rothe Xantorrhoeaharz (Gummi Nutt) bedeckt die Stämme von Xantorrhoea australis (Südaustralien). Das gelbe Xantorrhoeaharz (Botanybayharz) stammt von X. hastilis *Sm.* Dient zur Darstellung gefärbter Lacke und Firnisse. — Bestandtheile des gelben Akaroïdharzes: Zimmtsäure, sehr wenig Benzoësäure und Harze (STENHOUSE, *A.* 57, 84). Das in Alkohol lösliche Harz entspricht der Formel $C_{10}H_{10}O_3$ (JOHNSTON). Beim Behandeln des Harzes mit Salpetersäure entsteht viel Pikrinsäure; beim Schmelzen mit Kali liefert es Brenzkatechin, etwas Resorcin, Protokatechusäure und viel p-Oxybenzoësäure (HLASIWETZ, BARTH).

Fossile Harze. 1. **Asphalt** (Erdharz, Judenpech). *Vorkommen.* Findet sich schwimmend auf dem todten Meere; der Pechsee auf Trinidad besteht ganz aus Asphalt; ähnliche Seen finden sich in Südamerika. Der Asphalt kommt auch in Gebirgsarten eingesprengt vor, so im Kalkstein von Val de Travers bei Neufchatel (Schweiz), in Seyssel (Departement Aisne). Dient zur Darstellung von Lacken und Firnissen, zur Bereitung des Aetzgrundes für Kupferstecher, zur Pflasterung von Strafsen und Fufsböden. Gewinnung und Industrie des Asphaltes: VIDEKY, *D.* 207, 240 und 328. — Der Asphalt von Coxitambo bei Cuenca in Peru entspricht nahezu der Formel $C_{10}H_{16}$ (BOUSSINGAULT, *A.* 35, 356). — In Pechelbronn (Elsass) findet sich Asphalt in einem bituminösen Sande. Er ist klebrig und entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$ (BOUSSINGAULT). Er löst sich sehr leicht in Aether. Erhitzt man ihn auf 230°, so geht Petrolen $C_{20}H_{32}$ über. Dasselbe siedet bei 280°; spec. Gew. = 0,891 bei 21°; Dampfdichte = 9,4 (gef.). Nach dem Abdestilliren des Petrolens bleibt ein sauerstoffhaltiges Harz, das sich nicht in Alkohol, aber in Aether und Terpentinöl löst (BOUSSINGAULT, *A.* 23, 267) und der Formel $C_{25}H_{40}S_2$ entspricht (KAYSER, *Unters. über Asphalte.* Nürnberg, 1879; S. 22). — In einem mexikanischen Asphalt fand REGNAULT (*A.* 25, 268) C = 79,2%; H = 9,3%; Aether = 2,8%. — Der Asphalt von Val de Travers löst sich kaum in Alkohol. Er enthält ein in Aether leicht lösliches Harz und ein in Lösungsmitteln unlösliches Harz. Bei der Destillation des rohen Asphaltes geht ein Oel über, ein Gemenge von Terpenen, das zum gröfsten Theile bei 160—170° siedet (VÖLCKEL, *A.* 87, 139). — Ueber die färbende Substanz im Asphalt: LEBEL, MÜNTZ, *Bl.* 17, 156.

Zusammensetzung des Asphaltes (R. KAYSER, *Unters. über natürliche Asphalte.* Nürnberg, 1879). 1. Asphalt vom todten Meere, 2. von Trinidad, 3. Pechelbronn, 4. Maracaibo, 4. Barbadoes.

	1.	2.	3.	4.	5.
C . . .	80,0	78,8	86,6	81,7	87,0
H . . .	9,0	9,3	11,4	9,6	9,6
S . . .	10,0	10,0	1,4	8,0	2,7
N . . .	0,4	1,4	0,3	—	—
Asche . .	0,6	0,5	0,9	0,3	0,2
Spec. Gew.	1,103	1,096	—	1,091	1,041
Schmelzp.:	135°	130°	—	130°	110°.

a. Syrischer Asphalt. Alkohol (spec. Gew. = 0,835) entzieht dem Asphalt 4% eines Körpers $C_{32}H_{46}S$. Darauf werden durch Aether 44% eines Körpers $C_{64}H_{92}S_3$ ausgezogen, und es bleibt ein in $CHCl_3$ löslicher Körper $C_{32}H_{42}S_2$ zurück. — Bei der trockenen Destillation des syrischen Asphaltes erhält man (46% vom Asphalt) folgende flüssige Verbindungen: $C_{12}H_{24}S$ (Siedep.: 96°), $C_{39}H_{70}S$ (Siedep.: 178°), $C_{38}H_{66}S$ (Siedep.: 170°), $C_{40}H_{68}S$ (Siedep: 188°), $C_{36}H_{58}S$ (Siedep.: 221°; 229°), $C_{35}H_{58}S$ (Siedep.: 225°), $C_{36}H_{56}S$ (Siedep.: 233°; 240°), $C_{36}H_{54}S$ (Siedep.: 265°).

b. Asphalt von Trinidad. Alkohol (spec. Gew. = 0,835) entzieht dem Asphalte 5 % des Körpers $C_{20}H_{30}S$. Dann werden durch Aether 57 % des Körpers $C_{28}H_{34}S$ ausgezogen, und es hinterbleibt der in $CHCl_3$ leicht lösliche Körper $C_{32}H_{42}S_2$.

Die Lösungen der verschiedenen Asphalte, sowie der einzelnen Bestandtheile derselben in Chloroform zeigen charakteristische Absorptionsspektren, wodurch man die Asphalte von verschiedener Herkunft leicht von einander (und von Steinkohlentheerasphalt) unterscheiden kann (KAYSER, a. a. O. S. 30).

Der natürliche Asphalt besitzt die Eigenschaft, durch die Einwirkung des Lichtes, unslöslich zu werden und dient daher beim photographischen Druckverfahren. Nach den Versuchen von KAYSER sind es die in Aether löslichen und unlöslichen Bestandtheile, besonders der in Aether unlösliche Körper $C_{32}H_{42}S_2$ (von dem sich im syrischen Asphalt 52 %, im Asphalt von Trinidad aber nur 38 % finden), von denen diese Eigenschaft des Asphaltes herrührt.

2. Bernstein. Findet sich besonders an der Ostseeküste in Preufsen (zwischen Pillau und Grofs-Hubnicken). Ist das Umwandlungsprodukt des Harzes einiger vorweltlicher Fichtenarten (Pinus succinifer u. a.) (GÖPPERT, *A.* 21, 71). Der Bernstein wird gröfstentheils (in Ostpreufsen) vom Meere auf den Sand geworfen, nur ein kleiner Theil wird in der Nähe des Strandes gegraben (ROSE, *A.* 28, 339). Der Abfall und die geringeren Sorten dienen zur Darstellung von Firnissen und Bernsteinsäure. Durch trockne Destillation des Bernsteins gewinnt man das Bernsteinöl, in welchem Bernsteinsäure enthalten ist. Der Rückstand bildet das Bernsteincolophon; er liefert mit Leinölfirniss und Terpentinöl den Bernsteinlack. — Der Bernstein enthält Bernsteinsäure, wenig eines flüchtigen Oeles und zwei Harze, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen lassen (BERZELIUS, *Berz. Jahresb.* 8, 231). Der in Aether und Alkohol unlösliche Antheil des Bernsteins hält C = 79,7 %; H = 10,2 % (FORCHHAMMER, *A.* 41, 47). Der Bernstein hält C = 78,8 %; H = 10,2 %; die gleiche Zusammensetzung hat der in Aether lösliche Antheil des Bernsteins (SCHRÖTTER, *Berz. Jahresb.* 24, 593). BAUDRIMONT (J. 1864, 538) fand im Bernstein 0,24—0,48 % Schwefel. — Bei der trocknen Destillation des Bernsteins gehen Bernsteinsäure, Essigsäure, Wasser und ein Oel über, das aus isomeren Terpenen besteht. Die letzten Antheile des Destillates halten Chrysen und Succisteren $C_{15}H_{10}$. Bei raschem Erhitzen von Bernstein erhielten BLEY und DIESEL (*J.* 1847/48, 736) einen wachsartigen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n}, der bei 85—86° schmolz und etwas über 300° siedete. Er löste sich leicht in Alkohol und Aether. Beim Destilliren von Bernstein mit Kali wird etwas Borneocampher gebildet.

Unreifer Bernstein (Krantzit). Findet sich in der Braunkohle von Lattort bei Bernburg (BERGEMANN, *J.* 1859, 820); auf dem Grunde der Ostsee bei Brüsterort (SPIRGATIS, *J.* 1871, 1188; 1872, 1146). Hält C = 78,43—86,0 %; H = 10,11—10,93 % (S.).

3. Hartit $(C_{12}H_5)x$. *Vorkommen.* In den Braunkohlengruben zu Oberhardt bei Gloggnitz (Niederösterreich) (HAIDINGER, *Berz. Jahresb.* 22, 214), zu Rosenthal bei Köflach (Steyermark) (KENNGOTT, *J.* 1856, 889), zu Oberdorf bei Voitsberg (Steyermark) (RUMPF, *J.* 1869, 1248). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 74°. Spec. Gew. = 1,046—1,051. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

4. Siegburgit. *Vorkommen.* Findet sich als Cement sandiger Konkretionen in den Braunkohlensanden von Troisdorf und Siegen (LASAULX, *J.* 1875, 1247). — Hält Styracin, Metastyrol und wenig freie Zimmtsäure (KLINGER, PITSCHKE, *B.* 17, 2742). Ist also fossiler Storax (?).

XIII. Glykoside.

Glykoside sind vorzugsweise im Pflanzenreiche verbreitet. Es sind esterartige Körper, welche durch Kochen mit Säuren (oder Alkalien) in eine Zuckerart und einen oder mehrere andere Körper gespalten werden. Der bei der Spaltung der Glykoside auftretende Zucker ist meistens Glykose, doch giebt es auch Verbindungen, bei deren Zerlegung Phloroglucin, Gummi und Mannit u. s. w. frei werden. Aufser durch Säuren gelingt die Spaltung der Glykoside zuweilen auch durch Fermente (wässeriger Auszug von Mandeln u. s. w.). Je nach der frei werdenden Zuckerart lassen sich die Glykoside eintheilen (HLASIWETZ, *A.* 143, 293) in:

I. Glykoside. Geben bei der Spaltung Glykose. Die Spaltung bewirken verdünnte Mineralsäuren und Fermente. a. Die Glykose und das zweite Spaltungsprodukt treten

zu je einem Molekül aus: Arbutin, Salicin. — b. Es wird mehr als 1 Mol. Glykose abgespalten: Daphnin, Jalapin, Helleborin. — c. Es wird 1 Mol. Glykose, daneben 2 Mol. anderer Verbindungen, abgespalten: Populin.

II. Phloroglucide. Bei der durch koncentrirte Mineralsäuren oder Alkalien bewirkten Spaltung tritt Phloroglucin auf: Phloretin, Maclurin.

III. Phloroglykoside. Liefern bei der Einwirkung von Säuren Glykose; das gleichzeitig auftretende Spaltungsprodukt wird dann durch Alkalien weiter zerlegt, unter Abscheidung von Phloroglucin: Phloridzin, Robinin.

IV. Gummide: Carminsäure.

V. Mannide. Die durch Spaltung erhaltene Zuckerart ist ein Abkömmling des Mannits: Chinovin.

VI. Stickstoffhaltige Glykoside: Amygdalin, Solanin.

Die Glykoside werden durch Ausziehen der Pflanzenstoffe u. s. w. mit Wasser oder Alkohol dargestellt. Mit in Lösung gegangene Nebenstoffe (Gerbsäuren u. s. w.) lassen sich durch Ausfällen mit Bleizucker entfernen. Das vom Bleiniederschlage befreite Filtrat wird durch H_2S entbleit und dann eingedampft. Die Glykoside sind fest, meist krystallinisch, nicht flüchtig. Gegen Reagenzien zeigen sie zuweilen ein sehr verschiedenes Verhalten. In der Mehrzahl der Fälle können sie gleich leicht durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure gespalten werden. Das Saponin wird aber selbst bei sechstägigem Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure nicht zersetzt, während Salzsäure schon in einigen Minuten eine völlige Spaltung bewirkt. Die Spaltung der Glykoside durch verdünnte H_2SO_4 oder Emulsin scheint nie eine totale zu sein. So wurden durch einstündiges Kochen von Coniferin und Glykovanillin mit 2—3procentiger Schwefelsäure oder durch dreitägiges Digeriren bei 30—40° mit Emulsinlösung höchstens 70 % der Glykoside zerlegt. Eine Steigerung der Emulsinmenge von 2 auf 10 % änderte nichts an diesem Resultate (TIEMANN, *B.* 18, 3484). Im Allgemeinen giebt Emulsin reinere Spaltungsprodukte als die verdünnte Schwefelsäure. Durch starkes Erhitzen (auf 200° und darüber) werden viele Glykoside in ihre Komponenten zerlegt, wobei aber die Glykose in Glykosan übergeht (SCHIFF, *B.* 14, 302). Beim Erwärmen mit verdünnter Gallenlösung und etwas koncentrirter Schwefelsäure auf 70° geben (alle glykosehaltigen?) Glykoside eine rothe Färbung (BRUNNER, *Fr.* 12, 346).

1. Achilleïn $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$ s. Alkaloïde.

2. Acorin. *Vorkommen.* In der Kalmuswurzel (FAUST, *Z.* 1867, 730). — *Darstellung.* Durch Ausziehen der Wurzel mit Wasser. — Harzig, weich, von starkem Kalmusgeschmack. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und eine harzartige, stickstoffhaltige Substanz zerlegt. Ist kein Glykosid (GEUTHER, *A.* 240, 108).

3. Aescinsäure $C_{24}H_{40}O_{12}$ s. Bd. II, S. 1333.

4. Aeskulin $C_{15}H_{16}O_9 + 1^1/_2 H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Aesculus Hippocastanum (MINOR, *Berz. Jahresb.* 12, 274), namentlich im März, vor dem Aufbruch der Knospen (JONAS, *B.* 15, 266). In der Wurzel des wilden Jasmin (Gelsemium sempervirens *Gray*) (SONNENSCHEIN, *B.* 9, 1182). — *Darstellung.* Rosskastanienrinde wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Bleizucker gefällt, die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch H_2S entbleit und dann eingedampft. Das ausgeschiedene Aeskulin wird wiederholt aus Alkohol (von 40 %) und aus Wasser umkrystallisirt (ROCHLEDER, SCHWARZ, *A.* 87, 186). — Man zieht die Rinde mit verdünntem Ammoniak aus, verdunstet die Lösung zur Trockne, giebt zum Rückstand Thonerde und erschöpft ihn dann mit Alkohol (von 95 %). Das aus dem Alkohol auskrystallisirte Aeskulin schüttelt man mit Wasser und Aether und wäscht es mit Benzol (FAIRTHORNE, *J.* 1872, 788). — Kleine Prismen. Schmeckt etwas bitter. Verliert bei 120—130° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 160° unter Zersetzung (ZWENGER, *A.* 90, 65). Zerfällt bei 230° in Aeskuletin und Glykosan (SCHIFF, *B.* 14, 303). Löslich in 672 Thln. Wasser bei 10,5°; in 576 Thln. bei 25°; in 24 Thln. siedenden Alkohols (spec. Gew. = 0,798) (TROMMSDORFF, *A.* 14, 200). Kaum löslich in absolutem Aether; löslich in Essigäther und Eisessig. Die wässerige Lösung fluorescirt blau; die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von Säuren, wird aber durch Alkalien oder Erden wieder hergestellt. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Aeskulin löst sich in Alkalien leichter als in Wasser. Die wässerige Lösung wird nur durch Bleiessig gefällt. Reducirt nach längerem Kochen FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Digeriren mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Behandeln mit Emulsin (ROCHLEDER, SCHWARZ, *A.* 88, 356), in Glykose und Aeskuletin: $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_4$. Beim Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in Glykose und Aeskuletin-

säure ein (ROCHLEDER, *J.* 1856, 678). Wird von Natriumamalgam in Hydräskulin übergeführt.

Reaktion auf Aeskulin. Beim Schütteln von Aeskulin mit wenig Salpetersäure entsteht eine gelbe Lösung, welche auf Zusatz von NH_3 eine tiefblutrothe Färbung annimmt (SONNENSCHEIN). Reaktionen und Nachweis von Aeskulin: DRAGENDORFF, *Fr.* 22, 153.

$2C_{15}H_{16}O_9.Mg(OH)_2$. Gelb, leicht löslich in Wasser (SCHIFF, *B.* 13, 1952).

Trianiläskulin $C_{33}H_{31}N_3O_6 = C_{15}H_{16}O_6(N.C_6H_5)_3$. *Bildung.* Aus Aeskulin und Anilin (SCHIFF, *B.* 3, 366). $C_{15}H_{16}O_9 + 3C_6H_5.NH_2 = C_{33}H_{31}N_3O_6 + 3H_2O$. Enthält noch vier durch Säureradikale vertretbare Wasserstoffatome. — $(C_{33}H_{31}N_3O_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Pentacetyläskulin $C_{25}H_{26}O_{14} = C_{15}H_{11}(C_2H_3O)_5O_9$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Aeskulin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 161, 73; *B.* 13, 1952). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°.

Pentabenzoyläskulin $C_{50}H_{36}O_{14} = C_{15}H_{11}(C_7H_5O)_5O_9$. *Darstellung.* Aus Aeskulin und Benzoylchlorid (SCHIFF). — Warzen. Wenig löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol.

Dibromäskulin $C_{15}H_{14}Br_2O_9$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer kaltgehaltenen Lösung von Aeskulin in Eisessig mit Brom (LIEBERMANN, KNIETSCH, *B.* 13, 1594). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 193—195° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und sehr schwer in den übrigen Lösungsmitteln.

Pentacetyldibromäskulin $C_{25}H_{24}Br_2O_{14} = C_{15}H_9Br_2(C_2H_3O)_5O_9$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—206° (LIEBERMANN, KNIETSCH).

Aeskuletin $C_9H_6O_4 + H_2O = (OH)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\O\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O$ (OH : OH : O : CH = 1 : 2 : 4 : x). *Vorkommen.* Findet sich in sehr kleiner Menge in der Rosskastanienrinde (ROCHLEDER, *J.* 1863, 589). — *Bildung.* Beim Behandeln von Aeskulin mit verdünnten Säuren oder mit Emulsin. — *Darstellung.* Man kocht einige Zeit Aeskulin mit koncentrirter Salzsäure, fällt die Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in warmem Alkohol und fällt mit Bleiacetat. Das gefällte Aeskuletinblei wäscht man mit Alkohol und kochendem Wasser, vertheilt es in kochendem Wasser und zerlegt es durch H_2S (ZWENGER). — Sehr feine, glänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 270° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in warmem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Leicht löslich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. Die kochend gesättigte wässerige Lösung ist gelblich und fluorescirt sehr schwach blau. Eisenchlorid bewirkt in der wässerigen Lösung eine intensiv grüne Färbung; Bleizucker bildet einen gelben Niederschlag. Bei 100° verliert Aeskuletin das Krystallwasser und wird gelb. Reducirt in der Wärme Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, in Aeskuletinsäure $C_9H_{12}O_7$ über; beim Kochen mit sehr koncentrirter Kalilauge entstehen Ameisensäure, Oxalsäure und Aescioxalsäure $C_7H_6O_4$. Mit Natriumamalgam entsteht **Aeskorcin** $C_9H_8O_4$. Kocht man Aeskuletin mit Alkalidisulfitlösung, so geht es in Paraäskuletin über. Versetzt man die gekochte Lösung erst mit etwas verdünnter Schwefelsäure und dann mit Alkohol, so wird erst Na_2SO_4 und dann die Verbindung $C_9H_6O_4.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ gefällt (ROCHLEDER, *J.* 1865, 589). Die Lösung dieser Verbindung färbt sich mit Kalilauge, unter Absorption von Sauerstoff, roth, mit NH_3 zuerst roth, dann azurblau und zuletzt blutroth mit Fluorescenz. Nach LIEBERMANN und KNIETSCH kommt der Verbindung eher die Formel $C_9H_8O_4.NaHSO_3$ zu.

Aeskuletinhydrat $C_9H_6O_4 + \frac{1}{4}H_2O$. Findet sich in der Rosskastanienrinde in gröfserer Menge als das Aeskuletin (ROCHLEDER, *J.* 1863, 588). Löst sich in Wasser weniger als Aeskuletin und krystallisirt daraus in kleinen Körnern. Sublimirt bei 203° und schmilzt oberhalb 250°. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 200° und bei der Krystallisation aus heifser Salzsäure oder aus absolutem, mit konc. HCl versetztem Alkohol geht es in Aeskuletin über.

Verbindungen des Aeskuletins mit MgO: SCHIFF, *B.* 13, 1951. — $Pb.C_9H_4O_4$. Citronengelber Niederschlag (SCHWARZ, ROCHLEDER; ZWENGER).

Dianiläskuletin $C_{21}H_{16}N_2O_2 = C_9H_6O_2(N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aeskuletin und Anilin bei 200° (SCHIFF, *B.* 4, 473; 13, 1953). — Amorphes, braunes Pulver. Löslich in Alkohol mit rother Farbe. — $(C_{21}H_{16}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Methyläther $C_{10}H_8O_4 = C_9H_5O_4.CH_3$. *Darstellung.* Aus (1 Mol.) Aeskuletin, (2 Mol.) KHO, (2 Mol.) CH_3J und Holzgeist (TIEMANN, WILL, *B.* 15, 2075). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 184°. Unlöslich in Ligroïn und kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Dimethyläther $C_{11}H_{10}O_4 = C_9H_4O_4(CH_3)_2$. *Darstellung.* Wie der Monomethyl-

äther (TIEMANN, WILL). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144°. Fast unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Unlöslich in kalten, verdünnten Alkalien (Unterschied und Trennung vom Monomethyläther). Löst sich bei längerem Kochen mit verdünnter Natronlauge und giebt dann mit HCl einen Niederschlag. Beim Kochen mit NaOH, CH_3J und Holzgeist entsteht der Methylester der Aeskuletintrimethyläthersäure $(CH_3O)_3.C_6H_2.CH:CH.CO_2.CH_3$.

Aethyläther $C_{11}H_{10}O_4 = C_9H_5O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Man kocht 8—10 Stunden lang ein Gemisch aus 10 g Aeskuletin, 6,7 g KHO, 20 g Aethyljodid und 200 g Alkohol, destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und etwas Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Hierbei geht der Diäthyläther in den Aether über. Die alkalische Lösung wird mit HCl gefällt und der Niederschlag aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt (W. WILL, *B.* 16, 2107). — Krystalle. Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, mäfsig in heifsem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

Diäthyläther $C_{13}H_{14}O_4 = C_9H_4O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Siehe den Monoäthyläther (WILL). — Silberglänzende Blättchen (aus stark verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Unlöslich in kalter, verdünnter Kalilauge; löst sich aber beim Erwärmen und wird daraus durch HCl unverändert gefällt.

Diacetyläskuletin $C_{13}H_{10}O_6 = C_9H_4(C_2H_3O)_2O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Aeskuletin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, KNIETSCH, *B.* 13, 1591; vgl. NACHBAUER, *A.* 107, 248; SCHIFF, *A.* 161, 79). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133—134° (L., K.). Löslich in Alkohol, Aether. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Wird beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 30—40° leicht verseift.

Bromäskuletindiäthyläther $C_{13}H_{13}BrO_4 = C_9H_3BrO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Scheidet sich rasch aus beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) Aeskuletindiäthyläther in CS_2 mit einer Lösung von (1 Mol.) Brom in CS_2 (W. WILL, *B.* 16, 2118). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 169°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, die Säure $(C_2H_5O)_2.C_9H_4O_3$.

Dibromäskuletin $C_9H_4Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibromäskulin mit koncentrirter Schwefelsäure (LIEBERMANN, KNIETSCH). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 233°. Etwas löslich in Wasser. Giebt acetylirt:

Diacetyldibromäskuletin $C_{13}H_8Br_2O_6 = C_9H_2(C_2H_3O)_2Br_2O_4$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (L., K.).

Tribromäskuletin $C_9H_3Br_3O_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine heifse eisessigsaure Lösung von Aeskuletin (L., K.; LIEBERMANN, MASTBAUM, *B.* 14, 475). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Giebt acetylirt:

Diacetyltribromäskuletin $C_{13}H_7Br_3O_6 = C_9H(C_2H_3O)_2Br_3O_4$. Lange, sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 180—182° (L., K.). Unlöslich in Wasser. Entsteht auch durch Bromiren von Diacetyläskuletin.

Hydräskulin. Beim Behandeln von Aeskulin mit Natriumamalgam entsteht Hydräskulin, das, amorph und in Wasser äufserst leicht löslich ist. Es wird aus der wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol, flockig gefällt (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 727). Beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt es in Glykose und **Hydräskuletin** $C_{18}H_{14}O_8$. Dieses bildet farblose Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, sich aber leicht in warmen Alkalien mit grüner Farbe lösen. Die rothe, ammoniakalische Lösung des Hydräskuletins färbt sich bald blau und hält dann Aeskorceïn und einen farblosen, krystallisirten Körper. Behandelt man Aeskuletin mit Wasser und Natriumamalgam in einer Kohlensäureatmosphäre, so entsteht **Aeskorcin** $C_9H_8O_4$ (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 532). Dieses ist pulverig, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Säuren schwer löslich oder unlöslich; nur in Alkalien löst es sich mit grüner Farbe, die an der Luft bald in roth übergeht. Mit NH_3 in Berührung oxydirt es sich zu Aeskorceïn.

Paraäskuletin $C_9H_6O_4$ (oder richtiger $C_9H_8O_4$?) + $2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Aeskuletin mit $NaHSO_3$ (ROCHLEDER, *J.* 1863, 589). — *Darstellung.* Man kocht Aeskuletin mit einer Lösung von $NaHSO_3$ und setzt dann etwas verdünnte Schwefelsäure und hierauf Alkohol hinzu. Dadurch wird zunächst Na_2SO_4 und dann die Verbindung $C_9H_6O_4.NaHSO_3$ gefällt. Durch Zerlegen derselben mit H_2SO_4 erhält man das freie Paraäskuletin. — Undeutliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aether, leichter in Alkohol. Sehr wenig löslich in Holzgeist, fast gar nicht in Aceton und $CHCl_3$; löslich in Eisessig (SCHIFF, *A.* 161, 84). Hält $2^1/_2H_2O$ das erst bei 100° entweicht. Wirkt stark reducirend in alkalischer Lösung; reducirt aus FEHLING'scher Lösung bei 50—70° metallisches Kupfer; reducirt Indigo schon in der Kälte. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, Aeskuletinanilid. Löst sich in NH_3

mit rother Farbe; die Lösung wird rasch azurblau. Ueber Schwefelsäure wird die Lösung roth, ebenso beim Zusatz von Säuren. Sie hält dann Aeskorceïn $C_9H_7NO_5$ (ROCHLEDER, *Z.* 1867 531). — $C_9H_6O_4.NaHSO_3 + {}^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln. Die Lösung derselben färbt sich mit Kalilauge, unter Absorption von Sauerstoff, roth. Mit NH_3 entsteht erst eine rothe und dann blaue Lösung (Verhalten des gebildeten blauen Farbstoffes: LIEBERMANN, MASTBAUM, *B.* 14, 477). Nach LIEBERMANN und KNIETSCH kommt der Verbindung die Formel $C_9H_8O_4.NaHSO_3$ zu.

5. **Agoniadin** $C_{10}H_{14}O_6$. *Vorkommen.* In der Agoniarinde (von Plumeria lancifolia, Brasilien) (PECKOLT, *Z.* 1870, 371). — Nadeln. Schmeckt sehr bitter. Kaum löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht löslich in Alkalien, in CS_2 und in heifsem Alkohol; löslich in heifsem Wasser. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird ein Zucker abgeschieden.

6. **Amygdalin** $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$. *Vorkommen.* In den bittern Mandeln (ROBIQUET, BOUTRON, *A. ch.* [2] 44, 352). In den Blättern, Blüthen und der Rinde von Prunus Padus (RIEGEL, *A.* 48, 361); in den jungen Trieben u. s. w. von Pyrus Malus, Sorbus aucuparia u. a. Pflanzen (WICKE, *A.* 79, 79; 81, 241); ist auch in den süfsen Mandeln in kleiner Menge enthalten, ferner in Kernen der Aepfel, Birnen, Pfirsiche u. s. w. (HENSCHEN, *J.* 1872, 799). Die Kirschenkerne halten 0,82%, die Pflaumenkerne 0,96%, die Apfelkerne 0,6% und die Pfirsichkerne 2,35% Amygdalin (LEHMANN, *J.* 1874, 887). Vorkommen und Verbreitung des Amygdalins in den Drupaceen und Pomaceen: LEHMANN, *J.* 1885, 1799. — *Darstellung.* 1 Thl. bittere Mandeln werden durch wiederholtes Pressen möglichst vom fetten Oele befreit und dann erst mit 2 Thln. und hierauf noch einmal mit $1^1/_2$ Thln. Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge filtrirt man, nach dem Erkalten, ab und destillirt den Alkohol ab. Den Retortenrückstand colirt man und lässt ihn 24 Stunden stehen, worauf man das ausgeschiedene Amygdalin mit kaltem Alkohol anrührt und dann auspresst. Das Auspressen, nach dem Anrühren mit neuen Mengen Alkohol, wird wiederholt und das Amygdalin endlich aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Die abgepressten Flüssigkeiten enthalten noch etwas Amygdalin, das man übrigens am besten zur Darstellung von Bittermandelölwasser verwendet (BETTE, *A.* 31, 211). — LIEBIG und WÖHLER (*A.* 24, 46) empfehlen, den alkoholischen Auszug der bittern Mandeln abzudestilliren und den Rückstand mit Wasser und Hefe zu versetzen. Der in Lösung gegangene Zucker wird dadurch entfernt. Man filtrirt, verdunstet zu Syrup und giebt Alkohol hinzu, wodurch Amygdalin niederfällt, das man nur aus Alkohol umzukrystallisiren braucht. Ausbeute: $2^1/_2$% Amygdalin. — Rhombische Säulen (aus Wasser) (KEFERSTEIN, *J.* 1856, 679). Unlöslich in Aether, löslich in 12 Thln. Wasser von 8—12°, in jedem Verhältniss in siedendem; löslich bei 8—12° in 904 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,819) und in 148 Thln. (spec. Gew. = 0,939); löst sich bei Siedehitze in 11 Thln. Alkohol (0,819) und in 12 Thln. Alkohol (0,939) (WITTSTEIN, *J.* 1864, 591). Linksdrehend. Verliert bei 120° alles Krystallwasser und schmilzt dann bei 200°; die geschmolzene Masse erstarrt amorph, glasig und schmilzt dann wieder bei 125—130° (WÖHLER, *A.* 41, 155). Zerfällt, mit einer kleinen Menge Emulsin (wässeriger Auszug von süfsen Mandeln) in Berührung, in Benzaldehyd, Blausäure und Glykose. Dieselbe Zerlegung erleidet Amygdalin beim Kochen mit verdünnter Salzsäure (LUDWIG, *J.* 1855, 699; 1856, 679). Ein Gemenge von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure wirkt heftig auf Amygdalin ein und erzeugt CO_2, NH_3, Ameisensäure und Bittermandelöl (LIEBIG, WÖHLER). Mit Kaliumpermanganatlösung entstehen cyansaures und benzoësaures Kalium. Zerfällt, beim Kochen mit Kali oder Baryt, in NH_3 und Amygdalinsäure $C_{20}H_{28}O_{13}$; koncentrirte Salzsäure bewirkt Spaltung in Mandelsäure $C_8H_8O_3$, Glykose und NH_4Cl. Beim Erwärmen von Amygdalin mit PCl_5 werden HCl, CNCl und Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$, aber kein Benzoylchlorid gebildet (SCHIFF, *A.* 154, 340). Mit Zink und Salzsäure entsteht aus Amygdalin oder Kirschlorbeerwasser Phenyläthylamin $C_6H_5.C_2H_4.NH_2$ (FILETI, *B.* 12, 297). Da ein Gemenge von Benzaldehyd und Blausäure nur Methylamin, aber kein Phenyläthylamin liefert, so folgt daraus, dass im Kirschlorbeerwasser (und also auch Bittermandelwasser) sich eine Verbindung von Bittermandelöl mit Blausäure befindet. Amygdalin ist nicht giftig; Hunde erkrankten vorübergehend erst beim Eingeben von 3—5 g Amygdalin (WÖHLER, FRERICHS, *A.* 65, 337). Wird aber dem Thiere, nach dem Amygdalin, noch Emulsin eingegeben, so tritt der Tod ein. Nach MORIGGIA und OSSI (*J.* 1876, 845) soll Amygdalin, auch bei Abwesenheit von Emulsin, namentlich bei Pflanzenfressern giftig wirken.

Amorphes Amygdalin. *Vorkommen.* In der Rinde von Prunus Padus und in den Kirschlorbeerblättern (WINCKLER, *Berz. Jahresb.* 20, 428). — Gummiähnlich; giebt mit Emulsin Bittermandelöl und mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Benz-

aldehyd, aber keine Blausäure. Liefert mit Baryt Amygdalinsäure (NEUMANN, *Berz. Jahresb.* 23, 503; SIMON, *A.* 31, 263). Amorphes Amygdalin ist auch in der Faulbaumrinde enthalten (LEHMANN, *J.* 1874, 887). Es wird von Emulsin schwerer zerlegt als krystallisirtes Amygdalin; mit Baryt liefert es nur halb so viel NH_3 als dieses (LEHMANN).

Heptacetylamygdalin $C_{34}H_{41}NO_{18} = C_{20}H_{20}(C_2H_3O)_7NO_{11}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Amygdalin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 154, 338). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure verseift.

Beim Erwärmen von Amygdalin mit Benzoylchlorid auf 70—80° entsteht ein Gemenge von **Di- und Tribenzoylamygdalin** (SCHIFF).

Amygdalinsäure $C_{20}H_{26}O_{12}$ s. Bd. II, S. 1337.

7. **Antiarin** $C_{14}H_{20}O_5 + 2H_2O$ (?) *Vorkommen.* Im Milchsaft von Antiaris toxicaria *Lechen.* (Upas Antiar). Dient den Bewohnern des indischen Archipels zum Vergiften der Pfeile. — Das Antiarin ist der wirksame Bestandtheil des Milchsaftes (MULDER, *A.* 28, 304; LUDWIG, DE VRY, *Z.* 1869, 351). Aus dem eingetrockneten Milchsaft wird durch Petroleum ein krystallisirtes Harz und Fett ausgezogen. Das Harz krystallisirt aus Aether und Essigsäure. Es schmilzt bei 100° und hält C = 83,9%; H = 11,9% (L., V.). Das vom Harz befreite Upas giebt an Alkohol Antiarin ab. Es bildet Blättchen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen (L., V.). Nach MULDER löst es sich bei 22,5° in 251 Thln. Wasser, 70 Thln. Alkohol, 2792 Thln. Aether; bei 100° in 27,4 Thln. Wasser. Verliert bei 100° alles Krystallwasser. Schmelzp.: 220,6° (M.). Indifferent.

8. **Aphrodäscin** $C_{52}H_{82}O_{23}$. *Vorkommen.* In den reifen Samen der Rosskastanien an Basen gebunden (ROCHLEDER, *J.* 1862, 491). Wird aus den Samen durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen. — Amorphes Pulver, dessen Staub heftiges Niefsen erregt. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Aescinsäure und Buttersäure. $C_{52}H_{82}O_{23} + 3H_2O = 2C_{24}H_{40}O_{12} + C_4H_8O_2$. — $Ba(C_{52}H_{81}O_{23})_2$ und $Ba(C_{52}H_{81}O_{23})_2 + 5H_2O$. Schwer löslich.

9. **Apiin** $C_{27}H_{32}O_{16}$. *Vorkommen.* In dem vor der Blüthe gesammelten Petersilienkraute (Apium petroselinum) (BRACONNOT, *A.* 48, 349; PLANTA, WALLACE, *A.* 74, 262). — *Darstellung.* Man kocht Petersilienkraut wiederholt mit Wasser aus. Beim Erkalten des colirten Auszuges scheidet sich eine grüne Gallerte aus, die man trocknet und mit Alkohol extrahirt. Der heifs filtrirte, alkoholische Auszug wird in Wasser gegossen und der Niederschlag in gleicher Weise noch einige Male in heifsem Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. Er wird dann in Alkohol gelöst, die Lösung stark koncentrirt und beim Erkalten umgerührt. Man filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, ehe die Ausscheidung von Gallerte erfolgt. Die Krystalle wäscht man mit heifsem Wasser (LINDENBORN, *B.* 9, 1123). — Nadeln. Schmelzp.: 228° (GERICHTEN, *B.* 9, 1124). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und noch leichter in Alkohol, unlöslich in Aether. Scheidet sich aus wässeriger oder alkoholischer Lösung, bei ruhigem Erkalten, als dicke Gallerte ab. Löslich in Alkalien mit hellgelber Farbe. Stark rechtsdrehend in schwach alkalischer Lösung; $[\alpha]j = +173°$. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe, mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung. Wird nicht von Bleizucker, aber von Bleiessig gelb gefällt. Wird von Chromsäuremischung, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu CO_2 und Ameisensäure oxydirt. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,04), in Glykose und Apigenin. $C_{27}H_{32}O_{16} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5$.

Apigenin $C_{15}H_{10}O_5$ (GERICHTEN, *B.* 9, 1124). Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Sublimirt, ohne zu schmelzen und unter theilweiser Zersetzung, bei 292—295°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heifsem Wasser, unlöslich in Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin, Protokatechusäure, etwas Ameisensäure, Oxalsäure und p-Oxybenzoësäure.

10. **Arbutin** $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* In den Blättern der Bärentraube (Arbutus uva ursi) KAWALIER, *A.* 84, 356) und des Wintergrüns (Pyrola umbellata) (ZWENGER, HIMMELMANN, *A.* 129, 205). In den Preifselbeeren (Vaccinium Vitis Idaea) (CLAASSEN, *J.* 1870, 877; 1885, 1761). — *Darstellung.* Man kocht die Blätter der Bärentraube mit Wasser aus, fällt die Lösung mit Bleiessig und filtrirt, behandelt das Filtrat mit H_2S und dampft ein. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 165—166° (SCHIFF, *A.* 206, 165); 170° (Z., H.. Entwässertes Arbutin schmilzt bei 144—146°; die erstarrte Substanz schmilzt beim Erhitzen erst bei 162°. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Sehr

leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in kaltem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether (STRECKER, *A.* 107, 229). Schmeckt bitter. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Entwickelt bei 140—160° Hydrochinon und hinterlässt Glykosan (HABERMANN, *M.* 4, 774). Giebt mit einer verdünnten Eisenchloridlösung eine blaue Färbung (SCHIFF, *A.* 154, 246). Zerfällt, beim Behandeln mit Emulsin oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und Hydrochinon. $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_6O_2$. Liefert, beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, Chinon und Ameisensäure. Chlor, in wässerige Arbutinlösung geleitet, erzeugt Di- und Trichlorchinon (STRECKER, *A.* 118, 295).

Pentacetylarbutin $C_{22}H_{26}O_{12} = C_{12}H_{11}(C_2H_3O)_5O_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Arbutin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, sehr leicht in heifsem Alkohol.

Pentabenzoylarbutin $C_{47}H_{36}O_{12} = C_{12}H_{11}(C_7H_5O)_5O_7$. *Darstellung.* Aus Arbutin und Benzoylchlorid (SCHIFF). — Krystallpulver, wenig löslich in kochendem Alkohol.

Dinitroarbutin $C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_7 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Arbutin in, durch Eis gekühlte, koncentrirte Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Alkohol (STRECKER, *A.* 118, 292; HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 177, 343). — Goldgelbe. dünne Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, unter Abscheidung von Dinitrohydrochinon.

Pentacetyldinitroarbutin $C_{22}H_{24}N_2O_{16} = C_{12}H_9(NO_2)_2(C_2H_3O)_5O_7$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Pentacetylarbutin in koncentrirter Salpetersäure oder besser durch Kochen von Dinitroarbutin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge, schon in der Kälte, zerlegt.

Diarbutin $C_{25}H_{32}O_{14}$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Ag_2CO_3 oder Ag_2O in eine 50—60° warme Lösung von Arbutin (SCHIFF, *A.* 154, 244). — Gelber Syrup, der nach längerem Stehen theilweise undeutlich krystallisirt. Aeufserst löslich in Wasser und daraus durch absoluten Alkohol in krystallinischen Flocken fällbar. Schmeckt nicht bitter. Wird durch Zn und H_2SO_4 wieder in Arbutin umgewandelt.

Methylarbutin $C_{13}H_{18}O + H_2O$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Arbutin, in den Blättern der Bärentraube (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 177, 334; SCHIFF, *A.* 206, 159). — *Bildung.* Aus Arbutin mit Methyljodid und Kali (SCHIFF, *B.* 15, 1841; MICHAEL, *Am.* 6, 337). — Lange, seideglänzende Nadeln. Krystallisirt auch wasserfrei in kugelförmigen Aggregaten kleiner Blättchen. Schmelzp.: 175—176°. Sehr leicht löslich in Holzgeist und Weingeist, sehr wenig in Aether; ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr reichlich in heifsem. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Linksdrehend. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und Hydrochinonmethyläther. $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4(OH)OCH_3$.

Durch Stehenlassen einer Lösung von Hydrochinonmethylätherkali in absolutem Alkohol mit Acetochlorhydrose erhielt MICHAEL (*Am.* 5, 177) ein Methylarbutin $C_{13}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$, das aus Wasser in seideglänzenden, bitterschmeckenden Nadelbüscheln krystallisirte und bei 168—169° schmolz. Es löste sich leicht in Wasser und Alkohol und gar nicht in Aether. Es reducirte nicht FEHLING'sche Lösung und wurde durch Eisenchlorid nicht gebläut. Verdünnte Mineralsäuren und ebenso Emulsin spalteten es, beim Erwärmen, in Glykose und Hydrochinonmethyläther.

Benzylarbutin $C_{19}H_{22}O_7 + H_2O = C_{12}H_{15}O_7(C_7H_7) + H_2O$. *Darstellung.* Aus 5 Thln. Arbutin, 1 Thl. KOH, 2,16 Thln. Benzylbromid und Alkohol (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 366). Die vom KBr abfiltrirte Lösung wird mit CO_2 behandelt, die wieder filtrirte Lösung verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. — Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 161°. 1 Thl. löst sich bei 23° in 530 Thln. Wasser; viel leichter löslich in kochendem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Hydrochinonbenzyläther und Glykose.

Benzylnitroarbutin $C_{10}H_{21}NO_9 + H_2O = C_{12}H_{14}(NO_2)O_7 . C_7H_7 + H_2O$. *Darstellung.* Man trägt Benzylarbutin allmählich in abgekühlte, farblose, koncentrirte Salpetersäure ein, wäscht die nach $\frac{1}{2}$stündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser und krystallisirt sie wiederholt aus essigsäurehaltigem Wasser um (SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 370). — Hellgelbe, kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 142—143°. In kaltem Wasser weniger löslich als Benzylarbutin. Wird durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Glykose und Nitrohydrochinonbenzyläther verwandelt.

11. **Argyräscin** $C_{27}H_{42}O_{12}$ (bei 30°). *Vorkommen.* In kleiner Menge, zumeist an Basen gebunden, in den Cotyledonen der reifen Samen von Aesculus Hippocastanum (ROCHLEDER, *J.* 1862, 489; 1867, 751). — Mikroskopische, sechsseitige Tafeln (aus wässerigem Alkohol). Löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure und noch leichter in Alkalien. Wird

aus der alkoholischen Lösung durch Aether schleimig, amorph gefällt. Wird von verdünnter Salzsäure in Argyräscetin und Zucker zerlegt. $C_{27}H_{42}O_{12} = C_{21}H_{30}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Beim Erhitzen mit Kalilauge entstehen Aescinsäure und Propionsäure. $C_{27}H_{42}O_{12} + 2H_2O = C_{24}H_{40}O_{12} + C_3H_6O_2$.

Argyräscetin $C_{21}H_{30}O_6$. Amorph, kreideähnlich. Löslich in Säuren, unlöslich in Wasser.

12. **Asebofuscin** $C_{18}H_{18}O_8$. *Vorkommen.* In den Blättern von Andromeda japonica (EYKMAN, *R.* 2, 201). — Rothbraun. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Alkohol, Essigsäure und Alkalien. Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure wird violettes Asebopurpurin gebildet.

Asebotin $C_{24}H_{28}O_{12}$. *Vorkommen.* In den Blättern von Andromeda japonica *Thunb.* (EYKMAN, *R*, 2, 99). — Nadeln. Schmelzp.: 147,5°; spec. Gew. = 1,356 bei 16°. Wenig löslich in kaltem Wasser, absolutem Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Eisessig. Schmeckt bitter. Nicht giftig. Wird von Bleiessig, nicht aber von Bleizucker, gefällt. Leicht löslich in verdünnten Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Spaltet sich, beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, in Glykose und

Asebogenin $C_{18}H_{18}O_7 = C_{24}H_{28}O_{12} + H_2O - C_6H_{12}O_6$. Feine Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien. Wird durch Bleiessig gefällt.

13. **Atractylin**, Atractylsäure s. Bd. II, S. 1338.

14. **Boldoglykosid** $C_{30}H_{52}O_8$. *Vorkommen.* In den Blättern von Boldea fragrans (CHAPOTEAUT, *Bl.* 42, 291). — *Darstellung.* Man kocht die Blätter mit Alkohol aus, verdunstet den alkoholischen Auszug, säuert den Rückstand an und schüttelt mit Aether aus. — Zerfällt, beim Erwärmen mit Salzsäure, in CH_3Cl, Glykose und einen Syrup $C_{19}H_{28}O_3$, der sich nicht in Wasser löst.

15. **Bryonin** $C_{48}H_{80}O_{19}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Bryonia alba (WALZ, *J.* 1858, 521). Kann der Wurzel durch Alkohol entzogen werden. — Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker, Bryoretin $C_{21}H_{35}O_7$ (?) und Hydrobryotin $C_{21}H_{37}O_8$ (?). $C_{48}H_{80}O_{19} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{21}H_{35}O_7 + C_{21}H_{37}O_8$. Bryoretin ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Aether; Hydrobryotin löst sich in Alkohol, aber nicht in Wasser und Aether. Reaktionen des Bryonins: JOHANNSON, *Fr.* 24, 157.

16. **Caïncin** (Caïncasäure) $C_{40}H_{64}O_{18}$. *Vorkommen.* In der Wurzelrinde von Chiococca racemosa (HLASIWETZ, ROCHLEDER, *J.* 1850, 387). — *Darstellung.* Die Wurzelrinde wird mit Alkohol ausgekocht, die Lösung mit Bleizucker gefällt und das Filtrat davon mit Bleiessig gefällt. Der erste Niederschlag hält Gerbsäure und etwas Caïncin, die gröfsere Menge von Letzterem findet sich aber im zweiten Niederschlage. — Kleine, glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Löslich in 600 Thln. Wasser, ebenso schwer löslich in Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol (PELLETIER, CAVENTOU, FRANÇOIS, *Berz. Jahresb.* 11, 223). Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure, in Caïncetin und einen Zucker, der verschieden von Glykose ist (ROCHLEDER, *J.* 1862, 488). $C_{40}H_{64}O_{18} + 3H_2O = C_{22}H_{34}O_3 + 3C_6H_{12}O_6$ (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 538). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht ein Körper $C_{36}H_{58}O_{15}$. — Der durch Bleizucker in Caïncinlösung hervorgebrachte Niederschlag scheint $Pb_2.C_{40}H_{60}O_{18}$, jener durch Bleiessig $4PbO.C_{40}H_{64}O_{18}$ zu sein (H., R.).

Caïncetin $C_{22}H_{34}O_3$. Undeutliche Krystalle (aus Alkohol) (ROCHLEDER, *J.* 1862, 488). Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, als durchsichtige Gallerte ausgeschieden. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Buttersäure und Caïncigenin. $C_{22}H_{34}O_3 + 3H_2O = 2C_4H_8O_2 + C_{14}H_{24}O_2$. — Das Caïncigenin ist dem Aescigenin homolog und gleicht diesem vollkommen.

Verbindung $C_{36}H_{58}O_{15}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Caïncin in wässerigem Alkohol mit Natriumamalgam (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 538). $C_{40}H_{64}O_{18} + H_4 = C_{36}H_{58}O_{15} + C_4H_8O_2$ (Buttersäure) $+ H_2O$. — Krystallinisch; unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkalien. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure, unter Abscheidung eines Körpers $C_{18}H_{28}O_2$, der sich in Aether viel leichter löst, als in Alkohol. $C_{36}H_{58}O_{15} + 3H_2O = C_{18}H_{28}O_2 + C_6H_{12}O_6$ (Zucker) $+ 2C_6H_{12}O_5$.

17. **Camellin** $C_{53}H_{84}O_{19}$. *Vorkommen.* Im Samen von Camellia japonica (KATZUJAMA, *J.* 1878, 977). — Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Zucker.

18. Carminsäure $C_{17}H_{18}O_{10}$ s. Bd. II, S. 1329.

19. Chinovin $C_{30}H_{48}O_8$ oder $C_{38}H_{62}O_{11}$? a. α-Chinovin. *Vorkommen.* In der falschen Chinarinde (von China nova s. surinamensis) (PELLETIER, CAVENTOU), auch in den echten Chinarinden (WINCKLER, *A.* 17, 161; 40, 323). In allen Theilen der auf Java kultivirten China Calisaya, am meisten in den holzigen Theilen der Wurzeln (2,6 %), im Holze des Stammes (1,8 %) und in der Wurzelrinde (1,1 %) (DE VRIJ, *J.* 1859, 578). In der Tormentillwurzel, insofern aus derselben Chinovasäure und Zucker erhalten werden können (REMBOLD, *A.* 145, 9). — *Darstellung.* Man kocht die Rinde von China nova mit Kalkmilch aus und fällt die Lösung mit HCl. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Kalkmilch und Fällen mit HCl und dann durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt (SCHNEDERMANN, *A.* 45, 278; HLASIWETZ, *A.* 79, 145; LIEBERMANN, GIESEL; *B.* 16, 928). — Krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in heifsem Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$ und absolutem Aether, leichter in verdünntem Alkohol und daraus, durch Wasser, in glitzernden Schüppchen fällbar. Krystallisirt aus stärkerem Alkohol in sehr kleinen Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol von 98°, scheidet sich aber, beim Verdunsten dieser Lösung über H_2SO_4, gummiartig ab. Löslich in NH_3, wässerigen Alkalien, Kalk- und Barytwasser. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +56{,}6°$ (L., G.); 59,1° (OUDEMANS, *R.* 2, 162). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Gährt nicht mit Hefe. Löst sich in Vitriolöl mit orangegelber Farbe unter Entwickelung von CO. Geht bei 160—180° in $C_{30}H_{46}O_7$ über. Zerfällt, beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung, in Chinovasäure und einen Zucker $C_6H_{12}O_5$ (Chinovit). $C_{30}H_{48}O_8 + H_2O = C_{24}H_{38}O_4 + C_6H_{12}O_5$ (GILM, HLASIWETZ, *A.* 111, 183) (s. unten). Diese Spaltung soll, nach ROCHLEDER (*Z.* 1867, 537) auch sehr leicht durch Natriumamalgam erfolgen, was OUDEMANS (*R.* 2, 163) aber nicht bestätigt fand. Nach OUDEMANS geht die Zersetzung des Chinovins durch HCl nach folgender Gleichung vor sich: $C_{39}H_{64}O_{11} = C_{33}H_{50}O_6 + C_6H_{12}O_4 + H_2O$. Verbindet sich mit Basen. — $PbO.C_{30}H_{48}O_8$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Chinovinlösung mit alkoholischem Bleiacetat (SCHNEDERMANN). — $4C_{30}H_{48}O_8.3CuO$. Hellblauer Niederschlag (SCH.).

b. β-Chinovin. *Vorkommen.* Findet sich nur in den Cuprearinden (von Remijaarten (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 16, 928). — *Darstellung.* Man verarbeitet die Rinde wie bei der Darstellung der Alkaloïde aus Chinarinde und trennt das Chinovin von den Alkaloïden durch HCl. Das rohe Chinovin wird mit Kalkmilch digerirt, die Lösung durch HCl gefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst und, in der Wärme, mit konc. NH_3 versetzt. Das ausfallende Chinovinammoniak wird abgepresst, durch Essigsäure zerlegt und das freie Chinovin abermals in das Ammoniaksalz übergeführt, welches man wieder durch Essigsäure zerlegt. Man löst nun das Chinovin in Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser bis zur Trübung (L., G.). — Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 235°. Unlöslich in absolutem Aether und Essigäther. Löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol; die Lösung scheidet nach 24 Stunden eine Verbindung von Chinovin und Alkohol in Krystallen ab, so dass die Lösung nur noch 2,7 % Chinovin gelöst enthält. Rechtsdrehend; für eine 2,7 procentige Lösung in absolutem Alkohol ist $\alpha = +27{,}9°$. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die an der Luft kirschroth wird. Verhält sich im Allgemeinen wie β-Chinovin und giebt auch dieselben Spaltungsprodukte.

Verbindung $C_{38}H_{62}O_{11} + 5C_2H_6O$. *Darstellung.* Man verdunstet die Lösung von 1 Thl. β-Chinovin in 25 Thln. absoluten Alkohols über H_2SO_4 (L., G.). — **Grofse, glasglänzende Prismen, die an der Luft äufserst rasch verwittern.**

Chinovit $C_6H_{12}O_4$ (?). Nach LIEBERMANN und GIESEL (*B.* 16, 934) erfolgt die Spaltung des Chinovins nach der Gleichung: $C_{38}H_{62}O_{11} = C_{32}H_{48}O_6$ (Chinovasäure) $+ C_6H_{12}O_4 + H_2O$.

Die Lösungen des Chinovits trocknen im Exsiccator zu einem höchst hygroskopischen Glase ein. Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt bei 300° (LIEBERMANN, *B.* 17, 873). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +78{,}1°$ (L., F.); 60,5° (OUDEMANS, *R.* 2, 170). Löst sich in absolutem Aether. Schmeckt süfs und hinterher stark bitter. Gährt nicht mit Hefe, selbst nicht nach dem Behandeln mit Säuren. Reducirt in der Hitze FEHLING'sche Lösung. Liefert mit HNO_3 viel Oxalsäure.

Triacetat $C_{12}H_{18}O_7 = C_6H_9O(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen von 3 Thln. Chinovit mit 4 Thln. Natriumacetat und 8 Thln. Essigsäureanhydrid auf 160° (LIEBERMANN, *B.* 17, 873). Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand destillirt. Das Destillat krystallisirt man aus Ligroïn oder absolutem Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 46 bis 47°; Siedep.: 303°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Ligroïn. **Wird durch Kochen mit Alkalien oder Säuren leicht verseift.**

Triphenylcarbaminchinovit $C_{27}H_{27}N_3O_7 = [NH(C_6H_5).CO_2]_3.C_6H_9O$. *Bildung.* Aus Chinovit und Phenylcarbimid (TESMER, *B.* 18, 971, 2606). — Flocken. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol.

20. Chiratin $C_{26}H_{48}O_{15}$. *Vorkommen.* In den Stengeln von Ophelia chirata (HÖHN, *J.* 1869, 771). — *Darstellung.* Man kocht die Stengel mit Alkohol (von 60 %) aus, destillirt den Alkohol ab und verdampft die Lösung mit $PbCO_3$ zur Trockne. Den Rückstand kocht man mit Alkohol aus, verdunstet den Alkohol und behandelt den Rückstand mit Wasser. Dadurch geht Opheliasäure in Lösung, während Chiratin zurückbleibt, das man in verdünntem Alkohol löst. — Dunkelgelbe, harzige Tropfen, die beim Stehen krümelig-krystallinisch werden. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, löslich in $CHCl_3$. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in Opheliasäure und Chiratogenin $C_{13}H_{24}O_3$. Dies ist eine gelbbraune, amorphe, bittere Substanz, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist; neutral, nicht fällbar durch Gerbsäure und FEHLING'sche Lösung nicht reducirend.

21. Chitin $C_{15}H_{26}N_2O_{10} = C_{30}H_{50}N_4O_{19} + nH_2O$. *Vorkommen.* Bildet die Hautbedeckung (Panzer, Flügeldecken) der Insekten und Gliederthiere (ODIER, *Berz. Jahresb.* 4, 247; SCHMIDT, *A.* 54, 299; SCHLOSSBERGER, *A.* 98, 105, 115). In den Sepiaknochen (von Lolio vulgaris) (KRUKENBERG, *B.* 18, 992). — *Darstellung.* Man behandelt Hummerscheeren und -panzer nach einander mit verdünnter Säure, Kalilauge, Alkohol und Aether (SCHMIDT). — Farblose, amorphe Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und verdünnten Säuren; löslich in koncentrirten Säuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4). Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Glykosamin und Essigsäure (LEDDERHOSE, *H.* 2, 214). $2C_{15}H_{26}N_2O_{10} + 6H_2O = 4C_6H_{13}NO_5 + 3C_2H_4O_2$. Daneben entsteht viel Buttersäure und wenig Ameisensäure (SUNDWIK, *H.* 5, 387). Beim Lösen in Vitriolöl entstehen Essigsäure, NH_3 und ein Kohlenhydrat (Glykose?) (LEDDERHOSE; vgl. BERTHELOT, *J.* 1858, 482). Bei der trockenen Destillation von Chitin treten NH_3 und Essigsäure auf. Chitin bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert; beim Schmelzen mit Kali entstehen aber NH_3, Essigsäure, Buttersäure und Oxalsäure. Liefert mit Salpeterschwefelsäure einen in Wasser unlöslichen Salpetersäureester $C_{30}H_{46}(NO_2)_4O_{19}$ (?), der beim Erhitzen explodirt (SUNDWIK). Verhalten gegen HCl und KClO: KRUKENBERG, *J. Th.* 1886, 31.

Glykosamin $C_6H_{13}NO_5 = CHO.CH(NH)_2.[CH.OH]_3.CH_2.OH$. *Bildung.* Siehe Chitin. Man kocht die mit koncentrirter Salzsäure, in der Kälte, behandelten Hummerscheeren und Hummerpanzer mit koncentrirter Salzsäure, bis sich Krystalle von salzsaurem Glykosamin bilden, kühlt rasch ab, bringt die Krystalle auf die Filterpumpe und krystallisirt sie aus Wasser um (LEDDERHOSE, *H.* 4, 141; TIEMANN, *B.* 17, 213). Dem Präparat haftet zuweilen noch Gyps an. — Das freie Glykosamin wird durch Zerlegen des Sulfates mit Baryt erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, die wässerige Lösung reagirt neutral. Sie wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker gefällt. Gährt nicht mit Hefe. Reducirt Silber-, Kupfer- und Wismuthlösungen ganz wie Glykose, und zwar reducirt 1 Mol. Glykosamin genau so viel Cu wie 1 Mol. Glykose. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure, einen Körper $C_6H_{12}O_6$ (?), der kaum süfs schmeckt, Kupferoxyd reducirt, aber nicht mit Hefe gährt. Derselbe wird aus der alkoholischen Lösung durch alkoholisches Kali gefällt. Beim Kochen von Glykosamin mit Kalilauge entstehen NH_3, etwas Milch säure und Brenzkatechin. Liefert, beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, Isozuckersäure $C_6H_{10}O_8$. Mit Phenylhydrazin entsteht Phenylglykosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. — Verbindet sich mit Basen; aus der koncentrirten, wässerigen Lösung wird durch alkoholisches Kali ein Kalisalz gefällt. — $C_6H_{13}NO_5.HCl$. Monokline Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol; die wässerige Lösung ist stark rechtsdrehend; das Drehungsvermögen wächst mit steigender Koncentration der Lösung. $[\alpha]_D = 67,6—70,2^0$ (L.); $70,6—74,6^0$ (T., *B.* 19, 52). — $C_6H_{13}NO_5.HBr$. Glänzende, monokline (FOCK, *B.* 19, 156) Prismen (TIEMANN, *B.* 19, 51). Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol, unlöslich in Aether. $[\alpha]_D = 55,21 + 0,053053.q$ (q = Procentmenge an Wasser) (LANDOLT, *B.* 19, 156).

Tetrabenzoylglykosamin $C_{34}H_{29}NO_9 = C_6H_9NO_5(C_7H_5O)_4$. *Bildung.* Man schüttelt die Lösung von 5 g salzsaurem Glykosamin in 20 g Wasser mit 20 ccm Benzoylchlorid und 140 ccm Natronlauge (von 10 %) (BAUMANN, *B.* 19, 3220). Der erhaltene Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. — Lange Nadeln. Schmilzt bei 197—198° unter Bräunung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$, schwerer in Aether. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen NH_3, Benzoësäure u. s. w. Schwache Base.

Isoglykosamin $C_6H_{13}NO_5 = NH_2.CH_2.CO.[CH.OH]_3.CH_2.OH$. *Bildung.* 1 Thl.

Phenylglykosazon, suspendirt in einem Gemisch aus 6 Thln. absolutem Alkohol und 2 Thln. Wasser, zerfällt, beim allmählichen Eintragen von 2½ Thln. Zinkstaub und 1 Thl. Eisessig, in Isoglykosamin, NH_3 und Anilin (E. FISCHER, *B.* 19, 1921). $C_{18}H_{22}N_4O_4 + H_2O + H_6 = C_6H_{13}NO_5 + NH_3 + 2C_6H_5.NH_2$. Man hält die Temperatur des Gemisches auf 40—50°, fällt, nach beendeter Reaktion, das Zink durch H_2S und verdunstet das Filtrat im Vakuum bei höchstens 50°. Der erhaltene Syrup wird in Alkohol gelöst und durch Aether Isoglykosaminacetat gefällt. Man wandelt das Acetat in das Oxalat um und zerlegt dieses durch Kalk. — Syrup. Wird aus der Lösung in Alkohol, durch Aether, gefällt. Reducirt FEHLING'sche Lösung u. s. w. wie Glykose. Die Lösung der Salze färbt sich, beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien, sehr rasch gelb und entwickelt NH_3. Verbindet sich sehr leicht mit Phenylhydrazin zu Phenylglykosazon. Wird von salpetriger Säure in Lävulose übergeführt. Die Lösungen der Salze sind linksdrehend.

Acetat $C_6H_{13}NO_5.C_2H_4O_2$. Feine Nadeln. Bräunt sich bei 135° und schmilzt unter Gasentwickelung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. — Oxalat $C_6H_{13}NO_5.C_2H_2O_4$. Wird aus der wässerigen Lösung des Acetats, durch Oxalsäure und Alkohol, gefällt. Krystallinisch. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 140—145°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol.

α-Akrosamin $C_6H_{13}NO_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Phenylakrosazon mit Zinkstaub und Essigsäure (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 2573). — Gleicht dem Glykosamin. Optisch inaktiv. Reducirt, in der Hitze, FEHLING'sche Lösung. Bräunt sich, beim Kochen mit Alkalien, unter Abgabe von NH_3. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu α-Phenylakrosazon. Mit HNO, entsteht ein syrupförmiger Zucker. — Oxalat $(C_6H_{13}NO_5)_2.C_2H_2O_4$.

22. Glykosid in den blauen Blüthen von **Cichorium intybus** $C_{32}H_{34}O_{19} + 4½H_2O$ (NIETZKI, *J.* 1876, 851). *Darstellung.* Die getrockneten Blüthen werden mit Alkohol (von 60%) heifs extrahirt, der Alkohol abdestilirt, die Flüssigkeit mit Bleizucker und etwas Essigsäure gefällt und das durch H_2S entbleite Filtrat zum Syrup verdampft. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Nadeln. Schmilzt bei 215—220° unter Bräunung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol, unlöslich in Aether; löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit goldgelber Farbe. Schmeckt bitter. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Wird von Eisenchlorid nicht verändert: reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und FEHLING'sche Lösung in der Hitze. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Glykose und einen Körper $C_{20}H_{14}O_9$. $C_{32}H_{34}O_{19} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{20}H_{14}O_9$.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_9$. *Vorkommen.* Findet sich in den Cichorienblüthen, neben dem Glykosid $C_{32}H_{34}O_{19}$. — Nadeln; fast unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in heifsem Alkohol und in Essigsäure. Schmelzp.: 250—255°; sublimirt in Blättern. Wird von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Chromsäuremischung wirkt nicht ein.

23. Colocynthin $C_{56}H_{84}O_{23}$ (?). *Vorkommen.* In den Coloquinten (die getrockneten, von der Schale befreiten Früchte von Citrullus Colocynthis *Arnott* — Syrien, Arabien, Aegypten). Wird daraus durch Ausziehen mit Alkohol erhalten (WALZ, *J.* 1858, 531). — Mikroskopische, schiefrhombische Prismen. Fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol, löslich in heifsem. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker und in Aether lösliches, in Wasser unlösliches

Colocyntheïn $C_{44}H_{64}O_{13} = C_{56}H_{84}O_{23} + 2H_2O - 2C_6H_{12}O_6$. — Nach späteren Versuchen von WALZ (*J.* 1861, 757) ist das Colocynthin ein krystallisirbares, völlig geschmackloses Harz.

Reaktionen des Colocynthins und Colocyntheïns: JOHANNSON, *Fr.* 24, 154.

24. Coniferin $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O = CHO(CH.OH)_4.CH_2.O.C_6H_3(OCH_3).C_2H_4.OH + 2H_2O$. *Vorkommen.* Im Cambialsafte der Coniferen (HARTIG, KUBEL, *Z.* 1866, 339). In den verholzten Geweben der Runkelrübe (LIPPMANN, *B.* 16, 44). In den Spargeln (LIPPMANN, *B.* 18, 3325). — *Darstellung.* Zur Zeit der Holzbildung (im Frühjahr und zu Anfang des Sommers) werden frisch gefällte Stämme von Abies excelsa, Ab. pectinata, Pinus Strobus, P. Cembra, Larix europaea u. a. in Stücke zersägt und die einzelnen Theile von der Rinde befreit. Durch Abschaben gewinnt man den Cambialsaft, den man aufkocht, filtrirt und auf ⅕ eindampft. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Auch kann man zunächst durch Bleizucker und NH_3 die Beimengungen aus dem Cambialsafte fortschaffen (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 7, 609). — Atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 185°. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,51 Thle. wasserfreies Coniferin; reichlich löslich in heifsem Wasser, wenig in starkem Alkohol, unlöslich

in Aether (KUBEL). Linksdrehend; für eine wässerige, 0,6procentige Lösung ist bei 20°: $[\alpha]_D = -66,90°$ (WEGSCHEIDER, *B.* 18, 1600). Die wässerige Lösung schmeckt schwach bitter, wird von Eisenchlorid nicht verändert und giebt mit Bleizucker und Bleiessig keine Niederschläge. Eine heifse, gesättigte Lösung von Phenol in koncentrirter Salzsäure färbt sich, auf Zusatz von etwas Coniferin, intensiv blau (T., *B.* 18, 1599). Trockenes Coniferin färbt sich, schon beim Erwärmen mit konc. HCl, blau (UDRANSZKY, *H.* 12, 368) (Nachweis des Phenols mit Fichtenholz). Wird von Vitriolöl dunkelviolett gefärbt und löst sich dann mit rother Farbe auf. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Abscheidung von Glykose und eines Harzes. Wird durch Emulsin langsam (in 6—8 Tagen) in Glykose und Coniferylalkohol $CH_3O.C_6H_3(OH).C_3H_4.OH$ zerlegt. Liefert, beim Behandeln mit CrO_3, in der Kälte, Glykovanillin und mit Chromsäuregemisch Vanillin. $KMnO_4$ bildet Glykovanillinsäure $C_{14}H_{18}O_9$.

Tetracetconiferin $C_{24}H_{30}O_{12} = C_{16}H_{18}(C_2H_3O)_4O_8$. *Darstellung.* Durch Kochen von entwässertem Coniferin mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1140). — Krystallinisch. Erweicht bei 99° und schmilzt bei 125—126°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und in Aether.

Glykovanillylalkohol $C_{14}H_{20}O_8 + H_2O = C_6H_3(CH_2.OH)[1](OCH_3)[3](O.C_6H_{11}O_5)[4] + H_2O$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer wässerigen Lösung von Glykovanillin mit Natriumamalgam (TIEMANN, *B.* 18, 1597). Man neutralisirt die Lösung mit H_2SO_4, dampft stark ein, fällt mit absolutem Alkohol und dann noch mit Aether. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Nadeln. Fängt schon bei 60—80° an sich zu zersetzen. Schmilzt bei 120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Parbe. Linksdrehend. Wird von Emulsin in Glykose und Vanillylalkohol gespalten.

Glykovanillin $C_{14}H_{18}O_8 + 2H_2O = C_6H_3(COH)[1](OCH_3)[3](O.C_6H_{11}O_5)[4]$. *Bildung.* Bei 5tägigem Stehen eines Gemisches der Lösungen von 10 Thln. Coniferin in 200 Thln. H_2O und 8 Thln. CrO_3 in 100 Thln. Wasser (TIEMANN, *B.* 18, 1596). Man kocht die Lösung mit genügend $BaCO_3$, verdampft die vom Baryumsulfat und $Cr(OH)_3$ abfiltrirte Lösung, auf dem Wasserbade, zum Syrup und fällt aus diesem, durch absoluten Alkohol, glykovanillinsaures Baryum. Das Filtrat von diesem wird eingedampft und wieder mit absolutem Alkohol gefällt. Man dampft ein, löst den Rückstand in wenig absolutem Alkohol und fällt mit absolutem Aether. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 192°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend; für eine wässerige Lösung, 0,9% wasserfreies Glykovanillin enthaltend, ist bei 20° $[\alpha]_D = -88,63°$. Wird von Emulsin oder verdünnter H_2SO_4 in Glykose und Vanillin gespalten. Chamäleonlösung oxydirt zu Glykovanillinsäure. Natriumamalgam reducirt zu Glykovanillylalkohol.

Glykovanillinaldoxim $C_{14}H_{19}NO_8 + H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_3(OCH_3).CH:N.OH + H_2O$. *Bildung.* Aus Glykovanillin, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1664). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152°. Linksdrehend. Unlöslich in Aether. Wird durch Emulsin in Glykose und Vanillinaldoxim gespalten.

Glykovanillinsäure $C_{14}H_{18}O_9 + H_2O = COH(CH.OH)_4.CH_2.O[4].C_6H_3(OCH_3)[3].CO_2H[1] + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Coniferin mit Kaliumpermanganatlösung (TIEMANN, REIMER, *B.* 5, 815). — Sehr feine, prismatische Krystalle, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren und dann bei 210—212° schmelzen. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwerer in kaltem, löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Aether. Geruchlos. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Zerfällt, durch Emulsin oder beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Glykose und Vanillinsäure $C_8H_8O_4$. Auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Vanillinsäure gebildet. Die Salze sind, bis auf das Bleisalz, leicht löslich in Wasser.

Tetracetylglykovanillinsäure $C_{22}H_{26}O_{13} = C_{14}H_{14}(C_2H_3O)_4O_9$. *Darstellung.* Aus Glykovanillinsäure und Essigsäureanhydrid bei 100° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1141). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 181—182°. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und Aether.

25. Convallamarin $C_{23}H_{44}O_{12}$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Convallarin, in den Maiblumen (Convallaria majalis) (WALZ, J. 1858, 518). — *Darstellung.* Die getrocknete, während der Blüthe oder nach dem Verblühen mit der Wurzel gesammelte Pflanze wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,84) erschöpft und der alkoholische Auszug mit Bleiessig gefällt. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdampft, wobei sich zunächst Convallarin ausscheidet. Die Mutterlauge davon wird mit Wasser verdünnt und durch Gerbsäure Convallamarin gefällt. Darstellung nach TANRET: *J.* 1882, 1130. — Pulver; leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aether. Unlöslich in $CHCl_3$ und

Fuselöl. Linksdrehend; in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = -55^0$ (TANRET). Schmeckt stark bitter. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker und

Convallamaretin $C_{20}H_{36}O_8$, das krystallinische Flimmern bildet, beim Kochen aber harzartig wird.

Convallarin $C_{34}H_{62}O_{11}$. *Vorkommen* und *Darstellung* siehe Convallamarin. — Rektanguläre Säulen. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren, in Zucker und in Aether lösliches Convallaretin.

26. Convolvulin (Rhodeoretin) $C_{34}H_{50}O_{16}$. *Vorkommen.* In der „knolligen" Jalapenwurzel (von Convolvulus Purga) (MAYER, *A.* 83, 121; 95, 161; KAYSER, *A*, 51, 81). — *Darstellung.* Jalapenwurzel wird so lange mit kochendem Wasser behandelt, bis das Wasser farblos abläuft. Dann trocknet man sie und kocht sie dreimal mit je 2 Thln. Alkohol (von 90 %) aus. Die alkoholischen Auszüge versetzt man mit Wasser bis zur Trübung, entfärbt dann kochend mit Thierkohle, destillirt den Alkohol ab und reinigt das ausgeschiedene Harz durch Waschen mit Aether und dann durchwiederholtes Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether. — Amorphe, dem arabischen Gummi ähnliche Masse. Erweicht bei 141° und schmilzt bei 150°. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol. Löslich in Alkalien und leicht in Essigsäure; geht beim Kochen mit Alkalien oder Erden in Convolvulinsäure über. Die alkoholische Lösung des Convolvulins reagirt schwach sauer. Wird von koncentrirter Salpetersäure heftig oxydirt zu Oxalsäure und Ipomsäure $C_{10}H_{18}O_4$. Wirkt purgirend.

Convolvulinsäure $C_{31}H_{52}O_{17}$ (?). *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Convolvulin mit 5 Thln. Barytwasser und entfernt den gelösten Baryt durch H_2SO_4 (MAYER). — Gleicht dem Convolvulin. Schmelzp.: 100—120°. Zersetzt sich oberhalb 120°. Reagirt stark sauer. Unlöslich in Aether, in jedem Verhältniss löslich in Wasser und Alkohol. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Verhält sich gegen HNO_3 wie Convolvulin. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Behandeln mit Emulsin, in Zucker und Convolvulinol.

Salze: MAYER. — $K.C_{31}H_{51}O_{17} + \frac{1}{2}H_2O$. Amorph. Schmelzp.: 100—110°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $K.C_{31}H_{51}O_{17} + C_{31}H_{52}O_{17}$ (?) (KAYSER). — $Ca(C_{31}H_{51}O_{17})_2$ (?). Gummiartig, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{31}H_{51}O_{17})_2$. Amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 100—110°. — $Ba.C_{31}H_{50}O_{17}$ (?). Gleicht dem einbasischen Salz; wird nicht durch CO_2 zerlegt. — $Pb_3(C_{31}H_{49}O_{17})_2$. Flockiger Niederschlag (KAYSER).

Convolvulinol $C_{26}H_{50}O_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Convolvulin mit verdünnten Säuren oder mit Emulsin (KAYSER; MAYER). $2C_{31}H_{50}O_{16} + 10H_2O = 2C_{13}H_{24}O_3 + 6C_6H_{12}O_6$. — *Darstellung.* Man versetzt eine koncentrirte, wässerige Lösung von Convolvulinsäure mit dem halben Volumen rauchender Salzsäure und krystallisirt die nach 6—8 Tagen ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol oder Aether um (MAYER). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 38,5—39°. Geht, beim Lösen in Alkalien, in Convolvulinolsäure über.

Convolvulinolsäure $C_{13}H_{24}O_3$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 42—42,5°. Sehr schwer löslich in reinem Wasser, leichter in säurehaltigem, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Ipomsäure (MAYER). — $Ba(C_{13}H_{23}O_3)_2 + H_2O$ (bei 100°). Sehr feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in kochendem und in Weingeist. — $Pb.\bar{A}_2$. Voluminöser Niederschlag; etwas löslich in Weingeist. — $Cu.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Blaugrüner, amorpher Niederschlag, kaum löslich in Weingeist.

27. Coriamyrtin $C_{30}H_{36}O_{10}$. *Vorkommen.* Im Gerberstrauch (Coriaria myrtifolia) (RIBAN, *Z.* 1866, 663). — *Darstellung.* Die jungen 40—60 cm langen Triebe werden ausgepresst, der Saft mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat vom Niederschlage durch H_2S entbleit und im Wasserbade zum Syrup verdunstet. Durch Aether wird aus dem Rückstande das Coriamyrtin ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute: 0,22 %. — Schiefe, rhomboïdale Prismen. Schmeckt bitter. Sehr giftig. Schmelzp.: 220°. Bei 22° lösen 100 Thle. Wasser 1,44 Thl., und 100 Thle. Alkohol 2,0 Thle. Leicht löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Harze und Zucker (?). Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt bei 100° leicht ein und liefert einen schwarzen Körper, der sich in absolutem Alkohol löst. Fügt man einige Tropfen koncentrirter Natronlauge zu dieser Lösung, so entsteht eine fuchsinrothe Färbung (empfindliche Reaktion). Beim Erhitzen von Coriamyrtin mit überschüssigem Kalk- oder Barythydrat auf 100° und Entfernen der

gelösten Erden mit CO_2 erhält man spröde Salze (z. B. $Ba.C_{30}H_{46}O_{16}$), die sich sehr leicht in Wasser, aber wenig in kaltem Alkohol lösen. Die aus den Salzen abgeschiedene Säure ist amorph, in Wasser löslich.

Hexacetylcoriamyrtin $C_{42}H_{48}O_{16} + 3H_2O = C_{30}H_{30}(C_2H_3O)_6O_{10} + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Coriamyrtin mit Essigsäureanhydrid auf 140° (RIBAN). — Durchsichtige, spröde Masse. Schmilzt unter 100°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Dibromcoriamyrtin $C_{30}H_{34}Br_2O_{10}$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkoholischen Coriamyrtinlösung mit Brom. — Nadeln (aus Alkohol) (RIBAN). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem Alkohol. Schmeckt sehr bitter.

28. Crocin $C_{58}H_{86}O_{31}$. *Vorkommen.* In den chinesischen Gelbschoten (Wongski, die Früchte von Gardenia grandiflora) (MAYER, *J.* 1858, 475; vgl. ORTH, *J.* 1854, 663). — *Darstellung.* Die Gelbschoten werden mit Alkohol ausgekocht, vom Dekokte der Alkohol abdestillirt und die mit viel Wasser verdünnte rückständige Flüssigkeit einige Tage mit Thonerdehydrat stehen gelassen. Man filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag durch H_2S und zieht das Schwefelblei mit kochendem Alkohol aus. — Rothes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Bleisalzen einen orangefarbenen Niederschlag. Eine koncentrirte, wässerige Lösung wird auf Zusatz von Vitriolöl erst indigblau, dann violett. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, in einen Zucker $C_6H_{12}O_6$ (der nur halb soviel CuO reducirt als Glykose) und Crocetin. $C_{58}H_{86}O_{31} + 4H_2O = C_{34}H_{46}O_{11} + 4C_6H_{12}O_6$.

Crocetin $C_{34}H_{46}O_{11}$. Dunkelrothes, amorphes Pulver (MAYER). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und auch etwas in Aether. Giebt mit Bleisalzen einen citronengelben Niederschlag. Verhält sich gegen Schwefelsäure wie Crocin. ROCHLEDER (*J.* 1858, 475) hält das Crocin für identisch mit Polychroït, dem Farbstoff des Safrans.

29. Cyclamin $C_{20}H_{34}O_{10}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Cyclamen europaeum (DE LUCA, *J.* 1857, 518), von Primula veris und wahrscheinlich überhaupt in den Primulaceen (MUTSCHLER, *A.* 185, 214). — *Darstellung.* Die zerschnittenen Cyclamenknollen werden mit Alkohol von 65—70% ausgekocht und die Auszüge verdunstet. — Pulver, aus mikroskopischen Krystallen bestehend. Schmelzp.: 236° (M.). Der Staub erregt heftiges Niesen. Löslich in 71 Thln. Alkohol (von 96%) (M.); unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2 und Ligroïn, löslich in Wasser. Die wässerige Lösung ist opalisirend und schäumt beim Schütteln wie Seifenwasser. Löslich in Vitriolöl mit dunkelrother Farbe. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure (sehr schwer durch verdünnte Schwefelsäure), in Cyclamiretin und amorphen, rechtsdrehenden, gährungsfähigen Zucker (M.). $3C_{20}H_{34}O_{10} = 2C_{15}H_{22}O_2 + 4C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_2$ (?). Auch Emulsin wirkt auf Cyclamin ein.

Cyclamiretin $C_{15}H_{22}O_2$. Weifs, amorph. Schmelzp.: 198° (M.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich mit Vitriolöl violettroth. Liefert mit HNO_3 schliefslich Oxalsäure. Wird von schmelzendem Kali sehr schwer angegriffen; dabei entstehen Ameisensäure, Buttersäure und ein krystallisirter Körper (M.; vgl. HILGER, *J.* 1885, 1803).

Nach LUCA (*Bl.* 32, 417) ist das reine, mannitfreie Cyclamin amorph; mit Hefe längere Zeit in Berührung, spaltet es Glykose und Mannit ab. Vielleicht ist Cyclamin identisch mit Saponin.

30. Danaïn $C_{14}H_{14}O_5$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Danais fragrans (HECKEL, SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1885, 1815). — Lässt sich in einem Zucker und harziges **Danaïdin** $C_{22}H_{20}O_6$ spalten.

31. Daphnin $C_{15}H_{16}O_9$ s. Bd. II, S. 1236.

32. Datiscin $C_{21}H_{22}O_{12}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Datisca cannabina, welche in Lahore zum Gelbfärben der Seide benutzt wird (STENHOUSE, *A.* 98, 167). — *Darstellung.* Die Wurzeln werden mit Holzgeist ausgezogen, von dem Auszuge ein Theil des Holzgeistes abdestillirt und zum Rückstande heifses Wasser gegossen und heifs filtrirt. Das beim Erkalten auskrystallisirte Datiscin löst man in Alkohol und versetzt die Lösung mit wenig Wasser, wodurch zunächst beigemengtes Harz gefällt wird. — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 180°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem, leicht löslich in kaltem Alkohol, äufserst leicht in heifsem, wenig löslich in Aether. Löst sich in Alkalien und Erden mit tiefgelber Farbe. Schmeckt sehr bitter. Giebt mit Bleisalzen einen hellgelben, mit Eisenchlorid einen dunkelbräunlichgrünen Niederschlag. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Salicylsäure. Bei der Einwirkung von koncentrirter Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Glykose und Datiscetin. $C_{21}H_{22}O_{12} = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_6$.

Datiscetin $C_{15}H_{10}O_6$. Nadeln (STENHOUSE). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien, leicht löslich in Alkohol und äufserst leicht in Aether. Lässt sich zum Theil unzersetzt sublimiren. Giebt mit verdünnter Salpetersäure Nitrosalicylsäure und beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure.

33. Digitaleïn $C_{22}H_{38}O_9$. *Vorkommen.* In den Blättern von Digitalis purpurea und D. lutea (WALZ, *J.* 1851, 567; 1858, 528; DELFFS, *J.* 1858, 528; vgl. NATIVELLE, *J.* 1872, 763). — *Darstellung.* Die Blätter werden mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit Gerbsäure gefällt und das Filtrat vom erhaltenen Niederschlag mit PbO behandelt. Man filtrirt abermals, entbleit die Lösung durch H_2S und verdunstet. Aus dem so erhaltenen rohen Digitalin entzieht Aether **Digitalakrin** $C_{11}H_{22}O_2$, das aus Alkohol in Blättchen krystallisirt (WALZ). Das in Aether Unlösliche wäscht man mit kaltem Alkohol (von 70%) und löst es in kochendem Alkohol (von 80—85%) (DELFFS). — Mikroskopische, rundliche Körner. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; löst sich in Vitriolöl mit schmutziggrüner Farbe (GOERZ, *J.* 1873, 816). Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Zucker und Digitaliretin $C_{16}H_{26}O_3$. $C_{22}H_{38}O_9 = C_{16}H_{26}O_3 + C_6H_{12}O_6$. Wirkt narkotisch.

Digitalin. *Vorkommen.* In den Blättern von Digitalis purpurea (NATIVELLE, *J.* 1869, 770). — *Darstellung.* Man erschöpft die Blätter durch Alkohol, fällt die Lösung durch Wasser und behandelt den Niederschlag mit $CHCl_3$, welcher Digitin löst. Das Ungelöste wird mit Aether gewaschen (NATIVELLE, *Bl.* 23, 88). Man erschöpft das Kraut mit Wasser und fällt den wässerigen Auszug mit Bleiessig und etwas alkoholischem Ammoniak. Der Niederschlag wird in Wasser vertheilt und mit H_2S behandelt, wobei Digitaleïn in das Wasser übergeht. Dem Schwefelblei entzieht man zuerst durch $CHCl_3$ das Digitalin und dann durch Alkohol das Digitin (PALM, *Fr.* 23, 22). — Kleine, glänzende Nadeln. Viel wirksamer (narkotischer) als das amorphe Digitaleïn. Kaum löslich in Wasser, absolutem Aether und Benzol, in jedem Verhältniss löslich in $CHCl_3$, in 12 Thln. kaltem und in 6 Thln. kochendem, gewöhnlichem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Nach FLÜCKIGER (*J.* 1873, 814) verliert Digitalin über Schwefelsäure 6,8% Wasser. — GOERZ (*J.* 1873, 815) erhielt aus 3 kg Digitalisblättern 4,3 g Digitin, 13 g Digitaleïn und 0,015 g krystallisirtes Digitalin, das sich aber als ganz wirkungslos erwies. Das Digitin $(C_4H_8O_2)_x$ krystallisirt in Nadeln, löst sich nicht in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, löst sich leicht in Aether und Alkalien. Es ist ein Glykosid.

SCHMIEDEBERG (*J.* 1875, 840) isolirte aus käuflichem Digitalin (aus Dig. purpurea dargestellt): Digitonin $C_{31}H_{52}O_{17}$, Digitalin $C_5H_8O_2$, Digitaleïn und Digitoxin $C_{21}H_{32}O_7$.

Nach KOSSMANN (*J.* 1875, 776) enthalten die Digitalisblätter anfänglich nur lösliches Digitalin $C_{27}H_{45}O_{15}$, das schon zum Theil in der Pflanze, vollständig durch verdünnte Säuren, in unlösliches Digitalin $C_{21}H_{33}O_9$ und Zucker zerfällt. $C_{27}H_{45}O_{15} = C_{21}H_{33}O_9 + C_6H_{12}O_6$. Das unlösliche Digitalin spaltet sich, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Digitaliretin und Glykose. $C_{21}H_{33}O_9 + 2H_2O = C_{15}H_{25}O_5 + C_6H_{12}O_6$. Digitaliretin geht weiter über in das Anhydrid $C_{15}H_{21}O_3$.

Spektralreaktion des Digitalins: HOCK, *J.* 1881, 977. — Reaktionen der Digitaline: LAFON, *Bl.* 44, 19.

34. Diosmin. *Vorkommen.* In den Blättern von Diosma crenata (SPICA, *G.* 18, 1). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 243—244°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Löst sich, unter Zersetzung, in Alkalien. Wird durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 langsam zerlegt in Glykose und einen bei 126—130° schmelzenden Körper.

Identisch mit Hesperidin?

35. Dulcamarin $C_{22}H_{34}O_{10}$. *Vorkommen.* In den Stengeln von Solanum Dulcamara (GEISSLER, *J.* 1875, 828). — Amorph. Löslich in Alkohol und Essigäther. Giebt mit Bleiessig einen Niederschlag $Pb.C_{22}H_{32}O_{10} + 3H_2O$ (und $+ 5H_2O$). Wird durch verdünnte Säuren in ein Harz Dulcamaretin und Zucker gespalten. $C_{22}H_{34}O_{10} + 2H_2O = C_{16}H_{26}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

36. Glykosid in den **Epheublättern** $C_{32}H_{54}O_{11}$. *Darstellung.* Die mit Wasser zerriebenen und ausgewaschenen Blätter werden mit Alkohol behandelt und der nach dem Verdunsten des Alkohols bleibende Extrakt erst mit kaltem Benzol und dann mit heifsem Aceton ausgezogen. In das Aceton geht das Glykosid über (VERNET, *J.* 1881, 991). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 233°. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Ligroïn, löslich in heifsem Benzol, Aceton, Aether und besonders Alkohol. Löst sich in heifsen

Alkalien. Schmeckt süfs. Linksdrehend; in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = -47{,}5^0$ bei 22^0. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in einen Zucker und den Körper $C_{26}H_{22}O_6$.

Der **Zucker** krystallisirt, ist nicht gährungsfähig, reducirt FEHLING'sche Lösung. $[\alpha]_D = +98{,}58^0$.

Der **Körper** $C_{26}H_{22}O_6$ krystallisirt in feinen Nadeln. Schmelzp.: 278—280° (VERNET.) Etwas schwerer löslich als das Glykosid $C_{32}H_{54}O_{11}$; unlöslich in Alkalien. $[\alpha]_D = +42{,}6^0$.

37. Ericolin $C_{34}H_{56}O_{21}$ (?). *Vorkommen.* Neben Arbutin, in den Blättern von Arctostaphylos uva ursi (KAWALIER, *J.* 1852, 685). In den Blättern und Zweigen von Ledum palustre (ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1853, 573). Vorkommen in anderen Pflanzen: THAL, *J.* 1883, 1402. — Braungelbes, klebendes Harz. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in flüssiges, flüchtiges Ericinol und Zucker. $C_{34}H_{56}O_{21} + 4H_2O = C_{10}H_{16}O + 4C_6H_{12}O_6$. Das Ericinol wird auch bei der Spaltung des Pinipikrins gebildet. THAL ertheilt dem Ericolin die Formel $C_{26}H_{30}O_3$ und erklärt die Spaltung durch Säuren durch die Gleichung: $C_{26}H_{30}O_3 + 4H_2O = C_{20}H_{26}O$ (Ericinol) $+ C_6H_{12}O_6$.

38. Fragarianin. *Vorkommen.* In der Wurzel von Fragaria vesca (PHIPSON, *J.* 1878, 971). Etwas löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt bei der trockenen Destillation wenig Brenzkatechin und beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Spaltet sich, beim Kochen mit HCl, in Zucker und rothes, amorphes **Fragarin.**

39. Frangulin $C_{20}H_{20}O_{10}$. *Vorkommen.* In der Faulbaumrinde (Rhamnus Frangula) (CASSELMANN, *A.* 104, 77; FAUST, *A.* 165, 230). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit verdünnter Natronlauge erschöpft, die Auszüge mit HCl gefällt, der Niederschlag mit überschüssiger Kalilauge nochmals gekocht und durch HCl gefällt. Der getrocknete Niederschlag wird wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (LIEBERMANN, WALDSTEIN, *B.* 9, 1775). — Citronengelbe, krystallinische Masse mit mattem Seidenglanz. Schmelzp.: 226° (F.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Aether, löslich in kochendem Benzol und in 160 Thln. warmem Alkohol (von 80%) (C.). Löslich in Vitriolöl mit dunkelrubinrother Farbe, in fixen Alkalien mit intensiv kirschrother Farbe. Löst sich in kaltem Ammoniak langsam, rasch beim Erwärmen. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Frangulinsäure und Zucker. $C_{20}H_{20}O_{10} = C_{14}H_8O_4 + C_6H_{12}O_6$.

40. Fraxin $C_{16}H_{18}O_{10}$ (bei 200°). *Vorkommen.* In der Rinde von Fraxinus excelsior (SALM-HORSTMAR, *J.* 1857, 525). In der Rinde der Rosskastanie (STOKES, *J.* 1859, 578; ROCHLEDER, *J.* 1850, 556; 1863, 589). — *Darstellung.* Das wässerige Dekokt der Eschenrinde wird erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der zweite Niederschlag liefert, beim Behandeln mit H_2S, Fraxin (SALM). Nach ROCHLEDER wird Fraxin aber auch schon durch Bleizucker gefällt. — Nadeln. Verliert — aus H_2O umkrystallisirt — erst oberhalb 200° rasch alles Krystallwasser; das aus heifsem Alkohol krystallisirte Fraxin wird schon bei 110—113° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem. Die stark verdünnte wässerige Lösung zeigt, auf Zusatz von Spuren von Alkalien, eine blaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Säuren verschwindet. Eisenchlorid bewirkt erst eine grüne Färbung und dann einen citronengelben Niederschlag. Mit NH_3 und Bleiacetat entsteht ein gelber Niederschlag. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in Fraxetin und Glykose. $C_{16}H_{18}O_{10} + H_2O = C_{10}H_8O_5 + C_6H_{12}O_6$. — Reagirt sauer und verbindet sich mit Basen.

Fraxetin $C_{10}H_8O_5$ (SALM, *J.* 1859, 576). Tafeln (aus Alkohol). Löslich in 1000 Thln. kaltem und in 300 Thln. siedendem Wasser, etwas leichter in Weingeist; löslich in Aether und in Salzsäure. Giebt mit Eisenchlorid eine grünlichblaue Färbung. Bildet mit den Erden grüne, in Wasser unlösliche Verbindungen.

Verbindung $C_{22}H_{28}O_{15}$. *Vorkommen.* In der Rinde der Rosskastanie (ROCHLEDER, *J.* 1863, 591). — Citronengelbe, mikroskopische Krystalle. Spaltet sich, beim Kochen mit HCl, unter Bildung von Fraxetin.

41. Fustin $C_{58}H_{46}O_{23}$. *Vorkommen.* An eine Gerbsäure gebunden im Fisetholz (Perückenbaum, Rhus cotinus *L.*) (SCHMID, *B.* 19, 1735). — *Darstellung.* Man kocht Fisetholz mit Wasser aus, fällt die Lösung mit Bleizucker und etwas Essigsäure, koncentrirt das Filtrat und sättigt es dann mit NaCl. Man filtrirt, schüttelt das Filtrat mit Essigäther aus, verdunstet die Lösung in Essigäther, löst den Rückstand in heifsem Eisessig, fügt zur Lösung Wasser und lässt an der Luft verdunsten. — Feine, silberglänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 218—219°. Reichlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und in verdünnten Alkalien, wenig in Aether.

Wird durch Bleizucker gefällt. Wird durch Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 in Fisetin und eine Zuckerart zerlegt. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Fisetin $C_{23}H_{16}O_9 + 6H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Fustin mit verdünnten Säuren (J. SCHMID, *B.* 19, 1739; vgl. KOCH, *B.* 5, 285). — *Darstellung.* Man kocht Fisetholz mit sodahaltigem Wasser aus, verdunstet die Lösung bis zum spec. Gew. = 1,0411, filtrirt, nach dem Erkalten, und kocht das abgeschiedene, braungrüne Pulver 6 Stunden lang mit starkem Alkohol und etwas Eisessig. Man koncentrirt die alkoholische Lösung und fällt sie mit alkoholischer Bleizuckerlösung, bis der Niederschlag anfängt, hochorangeroth zu werden. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S, dampft ein und versetzt mit dem doppelten Volumen heifsen Wassers. Das ausgeschiedene Fisetin wird durch wiederholtes Lösen in siedendem Alkohol und Fällen mit dem gleichen Volum heifsen Wassers gereinigt. — Feine, citronengelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol); krystallisirt aus Essigsäure mit $6H_2O$ in gelben Prismen. Wird bei 110° wasserfrei, bräunt sich bei 270° und schmilzt unter Zersetzung oberhalb 360°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, schwer in Aether, Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung und Silberlösung unter Spiegelbildung. Bei der Oxydation durch HNO_3 entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Eisenchlorid bewirkt eine schwarzgrüne Färbung und auf Zusatz von wenig NH_3 einen schwarzen Niederschlag. In der alkoholischen Lösung erzeugt Bleizucker einen orangegelben Niederschlag, der sich leicht in Essigsäure löst. Die Lösung des Fisetins in verdünnten (alkoholischen) Alkalilösungen fluorescirt dunkelgrün. Liefert, beim Schmelzen mit Kali oder beim Behandeln mit Natriumamalgam, Phloroglucin und Protokatechusäure. — $Na_2.C_{23}H_{14}O_9$. Helle, glänzende Nadeln, erhalten beim Auflösen von frisch gefälltem Fisetin in koncentrirter Sodalösung. Wenig beständig; zersetzt sich an der Luft. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Hexamethyläther $C_{29}H_{28}O_9 = C_{23}H_{10}O_3(OCH_3)_6$. *Bildung.* Aus Fisetin, (10 Mol.) KOH, Holzgeist und überschüssigem CH_3J (SCHMID, *B.* 19, 1746). Man löst das Produkt in Ligroïn. — Blassgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°.

Hexaäthyläther $C_{35}H_{40}O_9 = C_{23}H_{10}O_3(OC_2H_5)_6$. *Darstellung.* Man kocht Fisetin mit 10 Mol. KOH, absolutem Aethylalkohol und überschüssigem C_2H_5J 4 Stunden lang, verjagt dann den Alkohol und versetzt den Rückstand mit Wasser. Der ausgefällte Aether wird aus Alkohol umkrystallisirt (SCH., *B.* 19, 1745). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 106—107°. Destillirt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Hexaacetat $C_{35}H_{28}O_{15} = C_{23}H_{10}O_3(O.C_2H_3O)_6$. *Bildung.* Aus Fisetin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHMID, *B.* 19, 1742). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—201°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, etwas leichter in Benzol und Essigäther, leicht in $CHCl_3$.

Hexabenzoat $C_{65}H_{40}O_{15} = C_{23}H_{10}O_3(O.C_7H_5O)_6$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Fisetin und 7 Thln. Benzoësäureanhydrid bei 170° (SCHMID, *B.* 19, 1745). — Feine Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 184—185°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, leichter in Essigäther, sehr leicht in $CHCl_3$.

42. Gastrolobin. *Vorkommen.* In den Blättern und jungen Zweigen von Gastrolobium bilobum (MÜLLER, RUMMEL, *J.* 1880, 1032). — Schwärzlich. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol und NH_3. Wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren leicht zersetzt.

43. Gentiopikrin $C_{20}H_{30}O_{12}$. *Vorkommen.* In der Enzianwurzel (Gentiana lutea) (KROMAYER, *J.* 1862, 483). — *Darstellung.* Das alkoholische Extrakt der frischen Wurzel wird in 3 Thln. Wasser gelöst, die Lösung zweimal mit Thierkohle behandelt und die mit kaltem Wasser gewaschene und getrocknete Kohle mit starkem Alkohol ausgekocht. (Die Kohle entzieht der Lösung nicht alles Gentiopikrin.) Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit 1/2 Vol. Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit PbO erwärmt. Man filtrirt abermals und entbleit das Filtrat durch H_2S. — Bitter schmeckende Nadeln. Schmelzp.: 120—125°. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Hitze, nicht aber FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Gentiogenin und gährungsfähigen Zucker. $C_{20}H_{30}O_{12} = C_{14}H_{16}O_5 + C_6H_{12}O_6 + H_2O$.

Gentiogenin $C_{14}H_{16}O_5$. Gelbbraunes, amorphes Pulver (KROMAYER). Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird durch Bleisalze nicht gefällt.

44. Gerbsäuren (vgl. Gerbstoffe).

1. **Chinagerbsäure.** *Vorkommen.* In sehr kleiner Menge in der Königs-Chinarinde (SCHWARZ, *J.* 1851, 411). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit Wasser ausgekocht,

aus dem Dekokte durch Magnesia etwas Chinaroth entfernt und dann mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird mit H_2S zerlegt (Chinovasäure und etwas Chinaroth bleiben beim Schwefelblei), das Filtrat von Schwefelblei durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit Essigsäure behandelt, wobei Chinaroth zurück bleibt. Das essigsaure Filtrat fällt man mit NH_3 und Bleiacetat und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Sehr hygroskopische, gelbe Masse. Absorbirt lebhaft Sauerstoff, namentlich bei Gegenwart von Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Zucker und Chinaroth (REMBOLD, *A.* 143, 270).

Chinaroth $C_{28}H_{22}O_{14}$. *Bildung.* Beim Kochen von Chinagerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure (REMBOLD). — Braunrothes Pulver. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Essigsäure und Protokatechusäure. In der ammoniakalischen Lösung erzeugen $CaCl_2$ und $BaCl_2$ sehr feinflockige, dunkelrothbraune Niederschläge: $Ca.C_{28}H_{20}O_{14}$ (bei 135°) und $Ba.C_{28}H_{20}O_{14}$ (bei 135°).

Nach SCHWARZ ist in der Chinarinde ein Chinaroth $C_{12}H_{14}O_7$ enthalten, das auch entsteht, wenn eine ammoniakalische Lösung von Chinagerbsäure an der Luft stehen bleibt. Es kann der Rinde durch NH_3 entzogen werden. Man fällt es aus dieser Lösung mit HCl, digerirt den Niederschlag mit Kalkmilch und zerlegt das ungelöste Chinarothsalz mit HCl. Es ist chokoladenbraun; in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien mit dunkelrother Farbe. (Das Chinaroth, welches sich beim Zerlegen der Chinagerbsäure mit H_2SO_4 bildet, löst sich nach SCHWARZ in Alkalien mit lauchgrüner Farbe.)

Nach STAEHELIN und HOFSTETTER hat das Chinaroth (Chinaphlobaphen) aus Chinarinde dieselbe Zusammensetzung $C_{28}H_{24}O_{13}$, wie das Phlobaphen aus Kiefernrinde. Es liefert, beim Schmelzen mit Kali, viel Protokatechusäure (HLASIWETZ, *A.* 143, 307).

2. **Chinovagerbsäure** $C_{14}H_{18}O_8$ (?). *Vorkommen.* In der Rinde von China nova (HLASIWETZ, *A.* 79, 129). — *Darstellung.* Das wässerige Dekokt der Rinde wird durch Bleizucker gefällt, das Filtrat vom Niederschlage in drei gleiche Theile getheilt, der eine Theil mit Bleiessig ausgefällt und die zwei anderen Drittel hinzugeben. Man filtrirt und fällt nun durch Bleiessig alle Chinovagerbsäure. — Durchsichtige, bernsteingelbe Masse. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne und mit NH_3 eine braune Färbung. Absorbirt, bei Gegenwart von Alkalien oder Erden, Sauerstoff. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker und Chinovaroth $C_{28}H_{26}O_{12}$ (REMBOLD, *A.* 143, 273).

Salze: HLASIWETZ.

Chinovaroth $C_{28}H_{26}O_{12}$. *Vorkommen.* In der Rinde von China nova (HLASIWETZ). — *Darstellung.* Durch Ausziehen der Rinde mit NH_3 und Fällen der Lösung mit HCl. — Fast schwarzes, glänzendes Harz. Beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von alkoholischem Bleiacetat völlig gefällt. Verbindet sich mit CaO und BaO zu unlöslichen Salzen. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure (REMBOLD).

3. **Eichengerbsäure** $C_{17}H_{16}O_9$ (ETTI), $C_{14}H_{14}O_7$ (LÖWE), $C_{19}H_{16}O_{10}$ (BÖTTINGER). *Vorkommen.* In der Eichenrinde. Im Thee (ROCHLEDER, *A.* 63, 205). — *Darstellung.* Gröblich zerkleinerte Eichenrinde wird bei 40—50° getrocknet, dann gepulvert und durch ein nicht zu feines Sieb geschlagen, wobei die Bastfasern zurückbleiben. Das durchgesiebte Pulver wird in gelinder Wärme mit sehr verdünntem Weingeist ausgezogen, die Lösung mit so viel Aether versetzt, dass ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt, und dann mit Essigäther wiederholt ausgeschüttelt. Der Essigäther wird abdestillirt, der Rückstand von der ausgeschiedenen Ellagsäure abfiltrirt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Das zurückbleibende Pulver befreit man, durch absoluten Aether, von Gallussäure und Harz, zieht dann durch ein alkoholfreies Gemisch von 3 Thln. Essigäther und 1 Thl. Aether die Gerbsäure aus; ungelöst bleibt Phlobaphen (ETTI, *M.* 1, 264). — Eichenlohe wird durch Aether von Gallussäure befreit und dann mit Alkohol erschöpft. Man verdunstet den Alkohol, behandelt den Rückstand mit Aether und dann mit Wasser. In Lösung geht die Gerbsäure, ungelöst bleibt Phlobaphen. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich, nach dem Verdünnen und Stehenlassen, Phlobaphen ab. Man filtrirt und dampft ein, wobei wieder Phlobaphen ausfällt. Die stark koncentrirte Lösung wird mit viel kaltem Wasser verdünnt, filtrirt, wieder eingedampft und durch erneutes Verdünnen mit Wasser von Phlobaphen befreit (BOETTINGER, *A.* 202, 270). — Man erschöpft Eichenrinde mit Weingeist (von 90%), verdunstet den alkoholischen Auszug zum Syrup und vermischt diesen mit dem 8—10-fachen Volumen Wasser. Hierdurch wird Eichenroth gefällt, von dem weitere Mengen durch Eintragen von NaCl niedergeschlagen werden. Man filtrirt und entfernt aus dem Filtrat, zunächst durch Aether, Gallussäure und zieht dann durch Essigäther die Eichengerbsäure aus (LÖWE, *Fr.* 20, 210). — Röthlichweifses

Pulver. Geht bei 130—140° in das Anhydrid über. 100 Thle. Wasser lösen 0,6 Thle. Säure. Leicht löslich in verdünntem Weingeist, schwerer in Essigäther, unlöslich in Benzol. 100 Thle. alkoholfreier Aether lösen 0,035 Thle. Säure (ETTI, *M.* 4, 514). Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen weifslichgelben Niederschlag (bei Gegenwart von Anhydrid ist derselbe schmutzig röthlichgelb); sie wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt (nach einiger Zeit entsteht ein dunkelblauer Niederschlag). Die Lösung in sehr verdünntem Alkohol wird durch Leim gefällt. — Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder auch bei längerem Kochen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien — aber nicht durch Emulsin — in Zucker und Eichenroth (BÖTTINGER). Der Zucker ist ein süfser und zugleich widerlich bitter schmeckender Syrup, der FEHLING'sche Lösung leicht reducirt. Formel: $C_{12}H_{18}O_9$ (GRABOWSKI, *A.* 145, 2). Der Zucker ist Glykose (BÖTTINGER, *B.* 14, 1598); daneben scheiden sich, durch mehrmonatliches Stehen, noch Krystalle von Quercit ab (BÖTTINGER). Beim Kochen von Eichengerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) entsteht ein rothes Anhydrid $C_{34}H_{26}O_{15}$ (s. S. 341); beim Erhitzen von Eichengerbsäure mit verdünnter H_2SO_4 (1 : 6) auf 130—140° wird etwas Gallussäure gebildet; beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 150—180° scheint Methylchlorid zu entstehen. Beim Schmelzen mit Kali erhält man Protokatechusäure, etwas Brenzkatechin und eine Spur Phloroglucin.

Nach ETTI ist die Eichengerbsäure kein Glykosid; bei 100° getrocknet, entspricht sie der Formel $C_{34}H_{30}O_{47}$ und geht bei 130—140° in das Anhydrid $C_{34}H_{28}O_{16}$ über. Der von BÖTTINGER beobachtete Zucker findet sich in der Rinde im freien Zustande vor, ebenso der Quercit (ETTI, *B.* 14, 1826; *M.* 4, 517). Auch LÖWE fand, dass die Eichengerbsäure kein Glykosid ist. Bei 100° getrocknet, entspricht sie der Formel $C_{28}H_{30}O_{15}$, bei 120°: $C_{28}H_{28}O_{14}$. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Bleizucker wird ein Salz $C_{28}H_{28}O_{14}.3PbO$ erhalten. Beim Erhitzen mit 2procentiger Schwefelsäure auf 110° wandelt sich die Eichengerbsäure in ein Anhydrid $C_{28}H_{22}O_{11}$ (bei 120°) um, das ein rothbraunes, in Alkohol unlösliches Pulver bildet. Das in der Eichenrinde erhaltene Eichenroth fand LÖWE nach der Formel $C_{28}H_{24}O_{12}$ (bei 120°) zusammengesetzt. Es löste sich sehr wenig in kaltem Wasser, aber erheblich in einer wässerigen Eichengerbsäurelösung, leicht in Alkohol (von 90%). Die Lösung in wässerigem Alkohol verhielt sich gegen Leim und Eisenoxydlösung ganz wie Eichengerbsäure. Bleisalz des Eichenrothes: $C_{28}H_{28}O_{14}.PbO$ (bei 100°). Beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 110° geht das Eichenroth in das Anhydrid $C_{28}H_{22}O_{11}$ der Eichengerbsäure über. Auch beim Erhitzen von Eichengerbsäure mit Wasser auf 110° entstehen Eichenroth und das Anhydrid $C_{28}H_{24}O_{12}$ (LÖWE). Verhalten der Eichengerbsäure: ETTI, *B.* 17, 1820.

Anhydrid $C_{34}H_{30}O_{17}$. *Vorkommen.* In der Eichenrinde (ETTI, *M.* 1, 268). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Eichengerbsäure auf 130—140° (ETTI). — Braunrothes Pulver. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien, unlöslich in alkoholfreiem Essigäther und Aether (ETTI, *M.* 4, 514), sehr wenig löslich in einem Gemisch aus Aether und Essigäther. Wird aus der Lösung in verdünntem Alkohol durch Leim gefällt. Liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin und Brenzkatechindimethyläther. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren, in ein braunrothes Pulver $C_{34}H_{28}O_{16}$ (bei 130° getrocknet) um, das sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Alkalien löst. Die alkoholische Lösung des Anhydrids giebt mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag. — $Ba.C_{34}H_{28}O_{17}$ (bei 130°). *Darstellung.* Durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung des Anhydrids mit $BaCl_2$.

Eichenphlobaphen (Eichenroth) $C_{14}H_{10}O_6 + {}^1/_2H_2O$ (bei 180°) oder $C_{34}H_{26}O_{15}$?. *Vorkommen.* In der Eichenrinde (GRABOWSKI, *A.* 145, 3; OSER, *J.* 1876, 903; BOETTINGER, *A.* 202, 270). — *Bildung.* Beim Kochen der Eichengerbsäure mit verdünnten Säuren (GRABOWSKI; BÖTTINGER). — *Darstellung.* Aus Eichenlohe (s. Eichengerbsäure). Das Phlobaphen wird mit heifsem Alkohol ausgezogen, wobei mit der Gerbsäure viel Phlobaphen in Lösung geht. Man verdampft die alkoholischen Auszüge und entzieht dem Rückstande, durch heifses Wasser, die beigemengte Gerbsäure (BOETTINGER). — Zu Klumpen zusammengeballtes, röthlichbraunes Pulver. Unlöslich in siedendem Wasser, kaltem Alkohol, Aether und siedendem Benzol; unlöslich in Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Soda. Löslich in Eichengerbsäurelösung und mit rothbrauner Farbe in Alkalien; die alkalische Lösung absorbirt Sauerstoff. Wird von Eisenchlorid geschwärzt. Wird von Oxydationsmitteln (NHO_3, CrO_3, $KMnO_4$) total verbrannt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure, Essigsäure und Phloroglucin (?). Zersetzt sich, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150—230°, in CO_2 und ein schwarzes Pulver $C_{12}H_6O_3 + {}^1/_2H_2O$ (Pyrogallolanhydrid?, s. Pyrogallol).

$C_{35}H_{20}O_{17}.K_6$. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser (BÖTTINGER, *A.* 240, 340).

Hexabromeichenrindenroth $C_{38}H_{20}Br_6O_{17}$. *Bildung.* Beim Versetzen von Phlobaphen mit einer Lösung von überschüssigem Brom in $CHCl_3$ (Böttinger, *A.* 240, 341). — Rothbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, wenig löslich in kochendem Alkohol und Essigäther, leicht in verdünnten Alkalien. Giebt mit Essigsäureanhydrid ein **Heptacetylderivat** $C_{38}H_{13}Br_6O_{17}(C_2H_3O)_7$, das sich nicht in kalter verdünnter Sodalösung löst.

Dekabromeichenrindenroth $C_{38}H_{16}Br_{10}O_{17}$. *Bildung.* Aus dem Hexabromderivat und Brom bei 50°, im Rohr (Böttinger). — Verliert bei 60° HBr. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Alkalien und Soda, ungemein leicht in Alkohol. Zersetzt sich, beim Kochen mit Barytwasser, unter Verlust von CO_2 und HBr.

Triacetylphlobaphen $C_{20}H_{16}O_9 = C_{14}H_7(C_2H_3O)_3O_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phlobaphen mit Essigsäureanhydrid auf 140° (Böttinger). — Aehnelt dem Phlobaphen. Unlöslich in Wasser, Aether, Alkohol. Wird durch Alkalien und MgO leicht verseift.

Tribenzoylphlobaphen $C_{35}H_{22}O_9 = C_{14}H_7(C_7H_5O)_3O_6$. Grauschwarz. Wird schon bei längerem Kochen mit Alkohol völlig zersetzt.

Böttinger (*A.* 240, 339) ertheilt dem Phlobaphen die Formel $C_{38}H_{26}O_{17}$, dem Acetylderivat die Formel $C_{38}H_{19}(C_2H_3O)_7O_{17}$ und dem Zersetzungsprodukt durch HCl die Formel $C_{36}H_{22}O_{11}$. Aus Phlobaphen, alkoholischem Kali und Alkyljodiden entstehen bei 130° Alkylderivate.

Nach Etti (*M.* 1, 270) kommt dem Eichenroth in der Eichenrinde die Formel $C_{34}H_{30}O_{17}$ zu; es ist identisch mit dem Produkte, das beim Erhitzen der Eichengerbsäure auf 140° entsteht. Diese Säure geht, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in ein Eichenroth $C_{34}H_{26}O_{15}$ über, das aber in Alkohol leicht löslich ist und Fehling'sche Lösung reducirt. Das Phlobaphen ist so gut wie unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Weingeist von jeder Stärke. Unlöslich in Benzol (Etti, *M.* 4, 515).

Eichenroth von Löwe s. S. 340.

Dibromeichenrindengerbsäure $C_{19}H_{14}Br_2O_{10}$. *Bildung.* Beim allmählichen Versetzen eines kalt bereiteten, wässerigen Auszuges der Eichenrinde mit Brom (Böttinger, *A.* 240, 331). — Gelb, amorph. Verkohlt beim Erhitzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, nicht sehr leicht in Alkohol oder Essigäther, aber sehr leicht in einem Gemisch von Alkohol und Essigäther. Leicht löslich in Alkalien und Soda, wenig in CS_2, besser in heifsem Anilin. Verliert, beim Kochen mit verdünnten Alkalien, kein Brom. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel blauschwarz gefärbt und daneben gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit 4 Thln. konc. HCl auf 180°, in CO_2, CH_3Cl und einen schwarzen Körper $(C_{17}H_5O_6)_x$, der sich nicht in Wasser, Alkohol oder verdünnten Alkalien löst. Beim Stehen der alkoholisch-ätherischen Lösung von $C_{19}H_{14}Br_2O_{10}$ mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht ein Körper $C_{19}H_{15}Br_2NO_{10}$. Brom erzeugt den Körper $C_{19}H_{10}Br_4O_{10}$ (s. u.).

Pentacetylderivat $C_{29}H_{24}Br_2O_{15} = C_{19}H_9Br_2O_{10}(C_2H_3O)_5$. *Bildung.* Aus Dibromeichenrindengerbsäure und Essigsäureanhydrid bei höchstens 80° (Böttinger, *A.* 240, 333). — Hellgraubraunes Pulver. Unlöslich in kaltem Alkohol und in kalter verdünnter Sodalösung.

Tetrabromdehydroeichenrindengerbsäure $C_{19}H_{10}Br_4O_{10}$. *Bildung.* In $CHCl_3$ vertheilte Dibromeicherindengerbsäure wird mit Brom übergossen und 1 Tag stehen gelassen (Böttinger, *A.* 240, 336). Ziegelroth. — Sehr leicht löslich in Alkohol, CS_2, Alkalien und Soda. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 200° entstehen CO_2, CH_3Cl und ein bromfreier Körper. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein pulverförmiges **Pentacetylderivat** $C_{19}H_5Br_4O_{10}(C_2H_3O)_5$.

Eichengerbsäure $C_{20}H_{20}O_9$. *Vorkommen.* Wurde von Etti (*M.* 4, 523) in einer Eichenrinde aufgefunden. — *Darstellung.* Man erschöpft die Rinde durch Ausziehen mit Alkohol von 20% und schüttelt dann den alkoholischen Auszug mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in wässerigem Weingeist gelöst und die Lösung so lange mit Bleiessig gefällt, bis der Niederschlag rein gelb zu werden anfängt. Dann wird filtrirt und aus dem Filtrate, durch Aether, die Gerbsäure ausgezogen. — Amorph; röthlichweifs. Fängt bei 124° an Wasser zu verlieren, schmilzt bei 140°, wird dann unter Wasserverlust wieder fest und braunroth. Zeigt die gleiche Löslichkeit und im Allgemeinen dasselbe Verhalten wie die Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$, nur wird ihre Lösung in wässerigem Weingeist durch wenig Eisenchlorid bläulich grün und dann intensiv grün gefärbt. Auf Zusatz von Soda geht die grüne Färbung in blau und dann in roth über. Aus der grünen Lösung scheidet sich bald ein grüner Niederschlag ab, der sich in mehr Eisenchlorid löst. Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) auf 130°, etwas Methylchlorid. Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 (1 : 12) auf 130° entsteht etwas Gallussäure (?).

Anhydride (ETTI). I. **Phlobaphen** $C_{40}H_{38}O_{17}$. Findet sich in der Rinde und wird auch durch Erhitzen der Gerbsäure auf 140° gebildet.

II. $C_{40}H_{36}O_{16}$. *Darstellung.* Man erwärmt die Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade und behandelt den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol von 90%, wobei das IV. Anhydrid ungelöst bleibt.

III. $C_{40}H_{34}O_{15}$. *Bildung.* Beim Kochen der Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure.

IV. $C_{40}H_{32}O_{14}$. *Darstellung.* Die Lösung der Gerbsäure in Alkohol (von 20%) wird mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass die Lösung 25% H_2SO_4 enthält, und dann 4 Stunden lang, im Rohr, auf 130—140° erhitzt.

Eichenholzgerbsäure $C_{15}H_{12}O_9 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. käufliches Eichenholzextrakt in 20 Thln. Wasser und verdunstet die filtrirte Lösung im Wasserbade. Der Rückstand wird einige Stunden lang mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt und dann die filtrirte Lösung in Wasser gegossen. Den gewaschenen Niederschlag des Pentacetylderivates erhitzt man 2 Stunden lang mit Wasser, im Rohr, auf 135°, verdunstet die Lösung wiederholt mit Wasser bei höchstens 25° und löst den Rückstand in absolutem Alkohol. Die Lösung wird bei niederer Temperatur verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und im Exsiccator verdunstet (BÖTTINGER, *B.* 20, 763). — Hellgelbbraunes, hygroskopisches Pulver. Leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Bleizucker und Leim gefällt, aber nicht durch Bromwasser. Verliert bei 100° 1 Mol H_2O, den Rest bei 135°.

Pentacetylderivat $C_{25}H_{22}O_{14} = C_{15}H_7(C_2H_3O)_5O_9$. *Bildung.* Siehe Eichenholzgerbsäure (BÖTTINGER, *B.* 20, 762). — Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Essigäther. Unlöslich in kalter, verdünnter Sodalösung, löst sich allmählich in heifser Sodalösung, unter Abspaltung von Acetyl. Wird durch Vitriolöl verseift, dabei ein Anhydrid der Gerbsäure liefernd. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 140° werden CO_2 und CH_3Cl gebildet. Beim Schmelzen mit KOH entsteht eine sehr kleine Menge Protokatechusäure. Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Eichenholzgerbsäure in $CHCl_3$ entsteht ein dickflüssiger Körper, der nach dem Waschen mit $CHCl_3$ und mit SO_2 in ein Pulver $C_{15}H_{10}Br(C_2H_3O)O_9$ übergeht, das sich leicht in verdünnter Sodalösung, in $CHCl_3$, absolutem Alkohol und in Essigäther löst. Durch Erwärmen mit Brom (und Eisessig) auf 40—45° geht es in den Körper $C_{15}H_7Br_4(C_2H_3O)O_9$ über.

Das aus der Eichenholzgerbsäure hervorgehende **Eichenroth** giebt mit Brom (in Gegenwart von $CHCl_3$) ein braunes in Alkohol kaum lösliches **Derivat** $C_{15}H_6Br_4O_8$ (BÖTTINGER, *A.* 240, 345).

In der Lohgerberei bewirken Eichengerbsäure und das Phlobaphen gemeinschaftlich die Gerbung, doch hat das Phlobaphen dabei den gröfseren Antheil, es ist das eigentlich gerbende Princip. Wenn man lohgares Leder erst mit verdünnter Sodalösung erschöpft und dann mit verdünnter Natronlauge behandelt, so wird viel Phlobaphen und nur sehr wenig Gerbsäure ausgezogen (BOETTINGER).

Der Gerbstoffgehalt in den Eichenknospen ist viel gröfser als jener der Zweige. In den frischen Trieben steigt der Gerbstoffgehalt vom Juli an sehr bedeutend; er nimmt im Winter ab. Die Eichenblätter enthalten viel, und zwar dieselbe Gerbsäure wie die Rinde und daneben Ellagsäure (OSER, *J.* 1876, 903).

4. Farbiger Gerbstoff $C_{27}H_{28}O_{11}$ des **Erlenholzes** (Alnus glutinosa) (DREYKORN, REICHARD, *J.* 1870, 858) — *Darstellung.* Erlenholzsägemehl wird mit kochendem Wasser erschöpft, die Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit H_2S zerlegt und das Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen. — Rothbraunes Pulver. Unlöslich in Aether, Benzol, CS_2; schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in kochendem Wasser, in jedem Verhältniss in verdünntem Weingeist. Giebt mit Eisenchlorid eine schmutziggrüne Färbung. Wird durch Leimlösung gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren und auch bei der Einwirkung von Fermenten, in Erlenroth und Zucker. $3C_{27}H_{28}O_{11} + 3H_2O = 3C_{23}H_{22}O_8 + 2C_6H_{12}O_6$. Liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin und beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin, Protokatechusäure und Essigsäure. — $Pb.C_{27}H_{26}O_{11}$ und $2Cu(C_{27}H_{27}O_{11})_2 + Cu(HO)_2$. Niederschläge.

Erlenroth $C_{23}H_{22}O_8$ (über H_2SO_4 getrocknet). Rothbraun; unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol, löslich in Alkalien. Geht bei 130° in $C_{46}H_{38}O_{13}$ über. — $Pb_2.C_{46}H_{34}O_{13}$ (bei 130°). Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Erlenroth mit Bleiacetat erhalten.

5. **Filixgerbsäure.** *Vorkommen.* In der Farrenwurzel (von Aspidium Filix Mas) (MALIN, *A.* 143, 276). — *Darstellung.* Das wässerige Dekokt der Farrenwurzel wird mit Aether ausgeschüttelt und dann mit Bleizucker gefällt. Man zerlegt den Nieder-

schlag mit H_2S. — Amorph. Wenig löslich in starkem Alkohol, ziemlich leicht in gewöhnlichem. Giebt mit Eisenchlorid eine olivengrüne, auf Zusatz von Soda violettroth werdende Färbung. Reducirt alkalische Kupferlösung. Wird von Leimlösung gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in einen syrupförmigen Zucker und in Filixroth.

Filixroth $C_{26}H_{18}O_{12}$. Löslich in NH_3. Giebt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure.

6. **Granatgerbsäure** $C_{20}H_{16}O_{13}$. *Vorkommen.* In der Granatwurzelrinde (Rembold, *A.* 143, 285). — *Darstellung.* Das wässerige Dekokt der Rinde wird partiell mit Bleizucker gefällt; es schlägt sich zunächst Galläpfeltannin und dann Granatgerbsäure nieder. — Amorphes, grünlichgelbes Pulver. Unlöslich in Alkohol und Aether. Reducirt Silber- und Fehling'sche Lösung. Wird durch Leimlösung gefällt. Färbt sich mit Eisenchlorid tintenartig, unter Bildung eines schwarzen Niederschlages. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in einen syupförmigen Zucker und Ellagsäure. $C_{20}H_{16}O_{13} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_6O_8$.

7. Gerbsäure der **Hopfenzapfen** $C_{25}H_{24}O_{13}$ (Etti, *A.* 180, 223). *Darstellung.* Die Hopfenzapfen werden nach einander mit Aether und absolutem Alkohol erschöpft und dann mit Weingeist (von 70 Volumprocenten) ausgezogen. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleizucker erst einen röthlichen Niederschlag des Phlobaphens, dann einen reingelben der Gerbsäure. Der zweite Niederschlag wird durch H_2S zerlegt und das Schwefelblei mit verdünntem Alkohol extrahirt. Die Gerbsäure wird durch Lösen in reinem Essigäther gereinigt. — Rehfarbenes Pulver; leicht löslich in Wasser, verdünntem Weingeist und Essigäther, weniger in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird aus der wässerigen Lösung durch Mineralsäuren und NaCl gefällt. Reducirt alkalische Kupferlösung. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung; mit Kalk und Baryt entstehen braungelbe Niederschläge.

Hopfenphlobaphen $C_{50}H_{46}O_{25}$. *Darstellung.* Wird aus dem Bleiniederschlage (s. Hopfengerbsäure) durch H_2S in Freiheit gesetzt. Es bleibt beim Schwefelblei und wird aus diesem durch verdünnten Alkohol ausgezogen. — Schwarzrothe, glänzende, amorphe Masse. Leicht löslich — in nicht völlig trocknem Zustande — in Alkalien, wenig in verdünnten Mineralsäuren, etwas mehr in kochendem Wasser. Zesetzt sich bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glykose und Hopfenroth. $C_{50}H_{46}O_{25} + 2H_2O = C_{38}H_{26}O_{15} + 2C_6H_{12}O_6$. Das völlig oder fast völlig ausgetrocknete Phlobaphen ist äufserst wenig löslich in verdünntem Alkohol und Alkalien und wird von verdünnter Schwefelsäure kaum angegriffen.

Das **Hopfenroth** $C_{38}H_{26}O_{15}$ ist ein zimmtfarbenes Pulver, dessen Lösung in Alkalien Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Beim Schmelzen mit Alkalien liefert es Phloroglucin und Protokatechusäure.

8. **Kaffeegerbsäure** $C_{15}H_{18}O_8$. *Vorkommen.* An Magnesia und Kalk gebunden in den Kaffeebohnen (Rochleder, *A.* 59, 300). In der Caïncawurzel (von Chiococca racemosa). (Rochleder, Hlasiwetz, *J.* 1850, 387). — *Darstellung.* Kaffeebohnen werden mit Alkohol (von 40°) ausgekocht, die filtrirte Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und die abermals filtrirte und dann zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird in Alkohol vertheilt und durch H_2S zerlegt (Rochleder, *A.* 66, 35). — Gummiartige Masse; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt Silberlösung. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft grün durch Sauerstoffabsorption. Das Calcium- und Baryumsalz sind gelb, färben sich aber an der Luft rasch grün. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Oxalsäure, giebt mit $K_2Cr_2O_7$ einen braunen, gelatinösen Niederschlag ($2Cr_2O_3.C_{42}H_{60}O_{78}$?) (Rochleder, *J.* 1857, 311). Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. Kocht man Kaffeegerbsäure mit koncentrirter Kalilauge, so zerfällt sie in einen syrupförmigen Zucker $C_6H_{10}O_4$ (bei 60°) und in Kaffeesäure (Hlasiwetz, *A.* 142, 220). $C_{15}H_{18}O_8 = C_6H_{10}O_4 + C_9H_8O_4$.

Nach Rochleder (*A.* 66, 39) findet sich Kaffeegerbsäure auch in den Blättern von Ilex paraguayensis und liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin (*J.* 1851, 410). Beides fanden Graham, Stenhouse, Campbell (J. 1856, 815) nicht bestätigt. Auch Arata (*J.* 1877, 938) erklärt die Gerbsäure der Ilexblätter für verschieden von jener der Kaffeebohnen.

Salze: Rochleder, *A.* 59, 300; 66, 35. — $Ba(C_{15}H_{17}O_8)_2$ (bei 100°). Amorph, leicht löslich in Wasser; mit überschüssigem Barytwasser entsteht ein gelber Niederschlag. — $Pb.C_{15}H_{16}O_8$. Hellgelber Niederschlag. — $Pb_3(C_{15}H_{15}O_8)_2$. — $Pb_2.C_{15}H_{14}O_8$ (bei 100°).

Viridinsäure. *Vorkommen.* In den Kaffeebohnen; die grüne Farbe der Bohnen rührt von einem Gehalte an viridinsaurem Calcium her (Rochleder, *A.* 63, 197). —

Bildung. Durch Oxydation von Kaffeegerbsäure an der Luft, bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak (ROCHLEDER). Man neutralisirt die grüne Lösung mit Essigsäure, fällt mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Amorphe, braune Masse; leicht löslich in Wasser. Löst sich in Vitriolöl mit carminrother Farbe; Wasser fällt aus der Lösung blaue Flocken. Die wässerige Lösung der Viridinsäure wird durch Alkalien grün gefärbt und giebt mit Barytwasser einen bläulichgrünen Niederschlag. — $Ba_2.C_{14}H_{16}O_{11}$. — $Pb.C_{14}H_{12}O_8$ und $Pb.C_{14}H_{14}O_9$ — blaue Niederschläge.

Nach VLAANDEREN und MULDER (*J.* 1858, 261) enthalten der gelbe und blaue Javakaffee sechs verschiedene Säuren.

9. **Nucitannin.** *Vorkommen.* Neben Ellag- und Gallussäure in den Epispermen der Wallnüsse (PHIPSON, *Z.* 1869, 668). — Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Bleiessig gefällt. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in Zucker und Rothsäure $C_{14}H_{12}O_7$. Diese ist braunroth, amorph, leicht löslich in Alkohol. — $Ca.C_{28}H_{24}O_{15}$. Amorpher Niederschlag. — $Pb.C_{14}H_{12}O_8$. Olivenfarbiger Niederschlag.

10. **Quebrachogerbsäure** $C_{26}H_{27}O_{10}$ (?). In Quebracho colorado (ARATA, *J.* 1879, 906). — Liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin. Mit HNO_3 entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Schmelzen mit Kali oder Behandeln mit H_2SO_4 werden Phloroglucin und Protokatechusäure gebildet.

11. **Ratanhiagerbsäure.** *Vorkommen.* In der Wurzelrinde von Krameria triandra (WITTSTEIN, *J.* 1854, 656; GRABOWSKI, *A.* 143, 274). — *Darstellung.* Officinelles Ratanhiaextrakt (durch Ausziehen der Wurzelrinde mit kaltem Wasser und Eindampfen der Lösung bereitet) wird mit Wasser verdünnt, die Lösung mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Roth; löst sich in Wasser zur trüben Lösung. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in einen syrupförmigen Zucker und in Ratanhiaroth.

Ratanhiaroth $C_{26}H_{22}O_{11}$ (GRABOWSKI). Rothbraunes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in NH_3. Giebt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure. — Isomer mit dem Spaltungsprodukte der Kastaniengerbsäure (s. d.).

Nach RAABE (*J.* 1880, 1060) ist die Ratanhiagerbsäure $C_{20}H_{20}O_9$ ein amorphes, hellgelbes Pulver, das sich leicht in Wasser, Alkohol und Essigäther, aber nicht in reinem Aether löst. Mit Bleizucker liefert sie einen Niederschlag $Pb.C_{20}H_{18}O_9$. Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4, im Rohr, auf 100° liefert sie Ratanhiaroth $C_{20}H_{18}O_8$ (verschieden von dem in der Ratanhiawurzel vorkommenden), aber keinen Zucker. Ratanhiagerbsäure und Ratanchiaroth liefern bei der trocknen Destillation Brenzkatechin und beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure.

12. **Rheumgerbsäure** $C_{26}H_{26}O_{14}$. *Vorkommen.* In der Rhabarberwurzel (KUBLY, *Z.* 1868, 308). — Gelbbraunes Pulver, unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Reducirt Silberlösung. Wird durch Leimlösung gefällt. Giebt mit Eisenchlorid einen schwarzgrünen Niederschlag. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in gährungsfähigen Zucker und Rheumsäure. $C_{26}H_{26}O_{14} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{20}H_{16}O_9$. — $2PbO.C_{26}H_{26}O_{14}$. Weifsgrauer Niederschlag.

Rheumsäure $C_{20}H_{16}O_9$. Aehnelt der Rheumgerbsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem und in Alkohol, unlöslich in Aether. Fällt Leimlösung und Alkaloide.

Tanacetumgerbsäure $C_{23}H_{29}O_{31}$. *Vorkommen.* Im Kraut und den Blüthen von Tanacetum vulgare (LEPPIG, *J.* 1882, 1176). — Wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in Zucker und Katechin gespalten.

45. Globularin $C_{15}H_{20}O_8$. *Vorkommen.* In den Blättern von Globularia Alypum *L.* (WALZ, *J.* 1860, 560; HECKEL, SCHLAGDENHAUFFEN, *A. ch.* [5] 28, 72). — Amorph; schmeckt bitter. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Reagirt sauer. Wird aus der wässerigen Lösung durch Jod, Brom und Tannin gefällt, nicht aber durch Metallsalze. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Zucker, und Globularetin. $C_{15}H_{20}O_8 = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O + H_2O$. Das Globularetin löst sich in Kalilauge; kocht man diese Lösung, so wandelt sich das Globularetin in Zimmtsäure um (H., SCH.). $C_9H_6O + H_2O = C_9H_8O_2$.

46. Glykolignose $C_{30}H_{46}O_{21}$. *Vorkommen.* Im Tannenholz (ERDMANN, *A. Spl.* 5, 223). — *Darstellung.* Geraspeltes Tannenholz wird anhaltend mit sehr verdünnter Essigsäure gekocht und dann nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen. — Gelblichweifs. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln: nur spurenweise löslich

in Kupferoxydammoniak. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Glykose und Lignose. $C_{30}H_{46}O_{21} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{26}O_{11}$. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Essigsäure, Bernsteinsäure und Brenzkatechin (?).

47. Glykodrupose $C_{24}H_{36}O_{16}$. *Vorkommen.* Hauptbestandtheil der Conkretionen in den Birnen (ERDMANN, *A.* 138, 1). — *Darstellung.* Die Birnen werden mit Wasser weich gekocht, zum Brei zerrieben und auf ein großes Metallsieb gebracht. Aus dem zurück gebliebenen Brei scheidet man durch Schlämmen die Conkretionen ab. Sie werden längere Zeit mit sehr verdünnter Essigsäure gekocht und dann mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. — Schwach gelbrothe, kleine Körner. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in Alkalien, kalten verdünnten Säuren und Kupferoxydammoniak. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Glykose und Drupose $C_{12}H_{20}O_8$ (s. Bd. II, S. 865).

48. Glycyrrhizinsäure $C_{44}H_{63}NO_{18}$. *Vorkommen.* In der Süfsholzwurzel (von Glycyrrhiza glabra *L.* und G. glandulifera — Südsibirien, Ungarn, Griechenland) (VOGEL, *A.* 48, 347; LADE, *A.* 59, 224), an Ammoniak gebunden (HABERMANN, *A.* 197, 105). Kommt auch in Farnen u. s. w. vor (GUIGNET, *J.* 1885, 1772). — Die freie Säure wird durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S erhalten. Sie scheidet sich aus der heifsen, wässerigen Lösung als Gallerte aus, die zu einer braunen, dem Albumin ähnlichen Masse eintrocknet. Quillt in kaltem Wasser gallertartig auf und löst sich in kochendem Eisessig. Kaum löslich in Aether und absolutem Alkohol. Bräunt sich bei 100°. Schmeckt rein süfs; reagirt deutlich sauer; zerlegt bei Siedehitze langsam die Carbonate der Erden. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. Dreibasische Säure; ihr saures Ammoniak- und Kaliumsalz krystallisiren gut und schmecken intensiv süfs. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Parazuckersäure $C_9H_{10}O_8$ und Glycyrrhetin.

Salze: HABERMANN. — $NH_4.C_{44}H_{62}NO_{18}$. *Darstellung.* Aus der Süfsholzwurzel. Man löst käufliches Glycyrrhizin ammoniacale (das eingedickte, wässerige Extrakt der Süfsholzwurzel) in kochendem Eisessig, filtrirt kochendheifs und lässt das erkaltete Filtrat einige Tage über Kalk stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, mit etwas Eisessig und einmal mit absolutem Alkohol gewaschen und dann abgepresst. Man krystallisirt sie zweimal aus Eisessig und dann 2—3 Mal aus absolutem Alkohol um (HABERMANN, *A.* 197, 110). — Schwach gelbliche Blättchen. Unlöslich in Aether, wenig löslich in absolutem Alkohol und kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Wasser. Scheidet sich aus der Lösung in Wasser oder in schwachem Alkohol als amorphe, gummiartige Masse ab. Sehr leicht löslich in Alkalien. Durch Verdunsten einer Lösung des sauren Salzes in überschüssigem Ammoniak, über H_2SO_4, hinterbleibt das neutrale Salz $(NH_4)_3.C_{44}H_{60}NO_{18}$ als amorphes, hellbraungelbes Gummi, das sich leicht in Wasser, aber nicht in absolutem Alkohol löst. Schmeckt widerlich süfs. — $K.C_{44}H_{62}NO_{18}$. Feinkörnig, krystallinisch. Quillt in kaltem Wasser zur Gallerte auf; löst sich leicht in heifsem Wasser, sehr wenig in Alkohol (von mehr als 90%). Schmeckt viel süfser wie Rohrzucker und das saure glycyrrhizinsaure Ammoniak. — $K_3.C_{44}H_{60}NO_{18}$. Gelblichweifse, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. Aus der Lösung in Eisessig krystallisirt das saure Salz. — $Ba_3(C_{44}H_{60}NO_{18})_2$. Flockiger Niederschlag; wenig löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol (vgl. SESTINI, *J.* 1878, 930). — $Pb_3(C_{44}H_{60}NO_{18})_2$. Gelbbraunes Gummi; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist, löslich in Eisessig.

Die krystallisirte Glycyrrhizinsäure ist nach SESTINI (*J.* 1879, 921) ein Abkömmling des natürlich vorkommenden amorphen Glycyrrhizins. — Für die Kalk- und Barytverbindungen des Letzteren giebt S. die Formeln: $3CaO.5C_{24}H_{36}O_9$ und $3BaO.5C_{24}H_{36}O_9$.

Glycyrrhetin $C_{32}H_{47}NO_4$. *Bildung.* Bei 5stündigem Kochen von 1 Thl. Glycyrrhizin mit 50 Thln. Wasser und 1—1½ Thl. H_2SO_4 (HABERMANN, *J.* 1880, 1029). $C_{44}H_{63}NO_{18} + 2H_2O = C_{32}H_{47}NO_4 + 2C_6H_{10}O_8$ (Parazuckersäure). Das ausgefällte Glycyrrhetin wird in kochendem Eisessig gelöst und mit Wasser ausgefällt. — Geschmackloses Krystallpulver. Schmelzp.: 200°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, ätzenden und kohlensauren Alkalien und Aether; löslich in Alkohol, Eisessig und Vitriolöl. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, keine p-Oxybenzoësäure (vgl. WESELSKY, *B.* 9, 1158).

Diacetat $C_{36}H_{51}NO_6 = C_{32}H_{45}(C_2H_3O)_2NO_4$. *Darstellung.* Aus Glycyrrhetin und Acetylchlorid (HABERMANN). — Undeutlich krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 oder $KMnO_4$, einen amorphen Körper $C_{32}H_{47}NO_6$.

Bromglycyrrhetin $C_{32}H_{46}BrNO_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Glycyrrhetinlösung (H.). — Mikrokrystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Eisessig, leicht in $CHCl_3$.

Nitroglycyrrhetin $C_{32}H_{46}(NO_2)NO_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Glycyrrhetin, in wenig Eisessig gelöst, mit konc. HNO_3 (H.). — Pulver.

Glycyrrhizinbitter $C_{36}H_{57}NO_{13}$. *Vorkommen.* In der Süſsholzwurzel (HABERMANN, *J.* 1880, 1031). — *Darstellung.* Die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des sauren glycyrrhizinsauren Ammoniaks wird verdunstet und der Rückstand mit Aetheralkohol ausgezogen, wodurch nur der Bitterstoff gelöst wird. — Amorph. Wenig löslich in Wasser, schwer in reinem Aether, leicht in Eisessig und Soda.

Glycyrrhizinharz. *Vorkommen.* In der Süſsholzwurzel (HABERMANN). Ist in den Eisessiglaugen der ersten Reinigung des Glycyrrhizins enthalten. — Braunschwarz. Löslich in Alkohol, Kali und Soda. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, flüchtige Fettsäuren und p-Oxybenzoësäure.

49. Gratiolin $C_{20}H_{34}O_7$. *Vorkommen.* Im Kraute von Gratiola officinalis, neben Gratiosolin, Gratiolakrin u. s. w. (WALZ, *J.* 1858, 518). — Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker, Gratioletin $C_{17}H_{28}O_3$ (krystallisirbar, unlöslich in Wasser und Aether) und Gratioleretin $C_{17}H_{28}O_3$ (harzartig, unlöslich in Wasser, löslich in Aether).

Das **Gratiosolin** $C_{46}H_{84}O_{25}$ wird durch Alkalien und Säuren sehr leicht gespalten in Zucker und in Wasser lösliches **Gratiosoletin** $C_{40}H_{68}O_{17}$. Dieses spaltet sich, beim Kochen mit verdünnten Säuren, weiter in Zucker, **Gratiosoleretin** $C_{34}H_{52}O_9$ (löslich in Aether) und **Hydrogratiosoleretin** $C_{34}H_{56}O_{11}$ (unlöslich in Aether).

50. Glykosid $C_{32}H_{54}O_{11}$. *Vorkommen.* In den Blättern von **Hedera helix** (Epheu) (VINCENT, *Bl.* 35, 231; vgl. HARTSEN, *J.* 1875, 827). — *Darstellung.* Das trockene alkoholische Extrakt der Blätter wird mit kaltem Benzol gewaschen und dann in kochendem Aceton aufgenommen. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt (V.). — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter schwacher Färbung bei 233°. $[\alpha]_D = -47,5°$ (in Alkohol gelöst). Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, Ligroïn; sehr wenig löslich in kaltem Aceton, Benzol, Aether. Reichlich löslich in kochendem Alkohol (von 90%): leicht in heiſsen Alkalien. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in einen krystallisirbaren, nicht gährungsfähigen Zucker, der FEHLING'sche Lösung reducirt, und ein **Spaltungsprodukt** $C_{26}H_{44}O_6$, das bei 278—280° schmilzt, mikroskopische Prismen bildet und in Alkohol weniger löslich ist als die Stammsubstanz; $[\alpha]_D = +42,6°$.

51. Helleboreïn $C_{26}H_{44}O_{15}$. *Vorkommen.* Findet sich in der schwarzen Nieswurz (Helleborus niger *L.*) viel reichlicher vor, als in der Wurzel von H. viridis *L.*) (HUSEMANN, MARMÉ, *A.* 133, 55). — *Darstellung.* Die zerkleinerten Wurzeln werden mit Wasser ausgekocht, die wässerige Lösung mit Bleiessig gefällt und das Filtrat vom Niederschlag durch Na_2SO_4 oder Na_2HPO_4 vom Blei befreit. Man filtrirt, koncentrirt das Filtrat stark und fällt dann mit Gerbsäure aus. Der abgepresste Niederschlag wird mit Alkohol und Bleiglätte angerührt, zur Trockene verdunstet und dann mit Weingeist ausgekocht. Die stark koncentrirte alkoholische Lösung fällt man mit Aether. — Warzen, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (aus Alkohol). Bräunt sich bei 220—230°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Weingeist und gar nicht in reinem Aether. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, sehr leicht in Glykose und Helleboretin. $C_{26}H_{44}O_{15} = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{20}O_3$. Starkes Gift.

Helleboretin $C_{14}H_{20}O_3$. Graugrünes, amorphes Pulver (H., M.). Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit violetter Farbe. Schmilzt oberhalb 200°. Nicht giftig.

52. Helleborin $C_{36}H_{42}O_6$. *Vorkommen.* Findet sich nur spurenweise in der schwarzen Nieswurz, reichlicher, aber immer nur sparsam, in der grünen Nieswurz (HUSEMANN, MARMÉ). — *Darstellung.* Die Wurzel von Helleborus viridis wird mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser ausgeschüttelt. Beim Erkalten krystallisirt Helleborin, während Helleboreïn in Lösung bleibt. Ersteres wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln. Schmilzt und verkohlt oberhalb 250°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in kochendem Weingeist und $CHCl_3$. Färbt sich beim Uebergieſsen mit Vitriolöl hochroth und löst sich dann langsam mit gleicher Farbe (empfindliche Reaktion). Wird von wässerigen Alkalien nicht angegriffen. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder besser mit syrupförmiger Chlorzinklösung, in Glykose und Helleboresin. $C_{36}H_{42}O_6 + 4H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{30}H_{38}O_4$. Noch stärker giftig als Helleboreïn.

Helleboresin $C_{30}H_{38}O_4$. Weiſsgraues Pulver (H., M.). Erweicht und bräunt sich bei 140—150°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, gut löslich in kochendem Alkohol.

53. Hesperidin $C_{22}H_{26}O_{12}$ oder $C_{50}H_{60}O_{27}$ (?). *Vorkommen.* Sehr verbreitet in den Aurantiaceen. In den Apfelsinen (besonders in den unreifen) und Citronen, aber nicht in den Früchten von Citrus decumana, C. Bigaradia und C. vulgaris (PFEFFER, *B.* 9, 27); in Citrus aurantium *Risso*, C. limonum, C. medica u. a. (PATERNÒ, BRIOSI, *B.* 9, 250). — *Darstellung.* Die gröblich gepulverte, getrocknete, unreife, bittere Orangefrucht (Poma aurantii immaturi) wird so lange mit kaltem Wasser extrahirt, als diese Auszüge noch durch Bleiacetat gefällt werden, und dann mit einer Mischung aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol, der 1 % NaOH zugesetzt ist. Die Lösung wird mit HCl gefällt, der Niederschlag mit Alkohol (von 90 %) ausgekocht, dann in stark verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und das Filtrat mit CO_2 gefällt (HOFFMANN, *B.* 9, 28, 690; TIEMANN, WILL, *B.* 14, 948). — Feine, mikroskopische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 251° (T., W.). Sehr hygroskopisch. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 5000 Thln. heißem (HOFFMANN). Unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Aceton; etwas löslich in Alkohol und besonders in heißer Essigsäure und in Anilin. Löslich in 78 Thln. siedenden Wassers, 200 Thln. kalten und in 55 Thln. siedenden Alkohols; in 150 Thln. Essigäther (TANRET, *Bl.* 46, 502). $[\alpha]_D = -89°$. Ziemlich löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar; zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, unter Abscheidung von Hesperitinsäure. Beim Kochen mit Kali liefert es Protokatechusäure. Verdampft man Hesperidin mit wenig verdünnter Kalilauge zur Trockne, übersättigt dann mit H_2SO_4 und erwärmt vorsichtig, so treten charakteristische Färbungen von roth zu violett auf (H.). Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Glykose, Isodulcit und Hesperitin. $C_{22}H_{26}O_{12} = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{14}O_6$.

Nach TANRET (*Bl.* 49, 23) erfolgt die Spaltung von Hesperidin oder Isohesperidin nach der Gleichung: $C_{50}H_{60}O_{27} + 3H_2O = 2C_{16}H_{14}O_6 + 2C_6H_{12}O_6$ (Glykose) $+ C_6H_{14}O_6$ (Isodulcit).

Isohesperidin $C_{22}H_{26}O_{12} + 2H_2O$. *Vorkommen.* In den Pomeranzenschalen (TANRET, *Bl.* 46, 501). — Man erschöpft die Schalen durch Alkohol von 60°, verjagt den Alkohol und schüttelt den Rückstand mit $CHCl_3$ aus. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt, bei längerem Stehen, Isohesperidin aus. — Mikroskopische Nadeln. Schmeckt schwach bitter. Kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in ½ Thl. kochenden Wassers, in 9 Thln. kalten Alkohols (von 90 %). $[\alpha]_D = -89°$. Wird durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Hesperitin, Glykose und Isodulcit zerlegt (T., *Bl.* 49, 21).

Hesperitin $C_{16}H_{14}O_6 = OH.C_6H_3(OCH_3).C_2H_2.CO_2.C_6H_3(OH)_2$ (HOFFMANN, *B.* 9, 687). *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Hesperidin mit 5—6 Thln. eines 2 % H_2SO_4 enthaltenden Gemisches aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol auf 120°, fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in Alkohol und schlägt Beimengungen durch Bleiacetat nieder (TIEMANN, WILL). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 226° (T., W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Schmeckt intensiv süfs. Giebt mit Eisenchlorid eine tief braunrothe Färbung. Giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag. Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Zerfällt, beim Erhitzen mit KOH auf 100°, in Phloroglucin und Isoferulasäure $CH_3O.C_9H_7O_3$. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. Werden Hesperidin oder Hesperitin einige Minuten lang mit Wasser und Natriumamalgam erhitzt, so wird durch HCl aus der filtrirten Lösung ein Niederschlag gefällt, der sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe löst (T., W.).

Naringin (Aurantiin, Hesperidin) $C_{21}H_{26}O_{11} + 4H_2O$. *Vorkommen.* In allen Theilen, besonders den völlig entfalteten Blüthen, von Citrus decumana (Java) (DE VRIJ; HOFFMANN, *B.* 9, 691; *J.* 1879, 909; W. WILL, *B.* 18, 1313; 20, 294). Man kocht die Blüthen mit Wasser aus und verdunstet die wässerigen Auszüge. Das auskrystallisirte Naringin befreit man von Beimengungen durch Ausfällen seiner heißen, wässerigen Lösung mit Bleizucker und darauffolgendes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure. — Kleine, citronengelbe, monokline Prismen. Verliert über H_2SO_4 $3H_2O$, den Rest bei 100—120° und schmilzt dann bei 171°. Für die Lösung von 1,023 g in 5 ccm H_2O und bei 17° ist $[\alpha]_D = -84,5°$; für die Lösung von 3,6494 g in 50 ccm absolutem Alkohol ist bei 17° $[\alpha]_D = -87,6°$ (WILL). Schmeckt intensiv bitter. Löslich in 300 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in heißem; leicht in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Löst sich in Natron mit intensiv gelbrother Farbe und wird aus dieser Lösung schon durch CO_2 ausgefällt. Beim Schmelzen mit Kali wird keine Protokatechusäure gebildet. Wird von Natriumamalgam in einen Farbstoff übergeführt, der aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, ausgefällt werden kann, und der sich in Alkohol mit rother Farbe und bläulicher Fluorescenz löst (empfindliche Reaktion auf Naringin). Zerfällt, beim Behandeln mit Säuren, in Glykose, Isodulcit und Naringenin. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird durch Bleiacetat nicht gefällt, durch

Bleiessig nur in koncentrirter, wässeriger Lösung. Giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe Färbung.

Naringenin $C_{15}H_{12}O_5 = OH.C_6H_4.CH : CH.CO_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Naringin mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure (WILL, *B.* 18, 1322; 20, 297). $C_{21}H_{26}O_{11} = C_{15}H_{12}O_5 + C_6H_{14}O_6$ (Isodulcit). Das ausgeschiedene Produkt wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 248°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief rothbraun gefärbt. Verhält sich gegen Natriumamalgam wie Naringin. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirtem Kali, in Phloroglucin und p-Cumarsäure $C_9H_8O_3$.

54. Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$. *Vorkommen.* In der stängeligen Jalape (MAYER, *A.* 95, 129). Im Scammoniumharz (SPIRGATIS, *A.* 116, 289). — *Darstellung.* Man löst Jalapenharz in ziemlich viel Weingeist, versetzt die Lösung mit Wasser bis zur Trübung und kocht sie zweimal mit Thierkohle. Die Lösung wird dann mit Bleiacetat und etwas NH_3 gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und vom Alkohol durch Destillation befreit. Das ausgeschiedene Jalapin löst man in Aether (MAYER). — Amorph. Schmilzt oberhalb 150°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Essigsäure, sehr leicht in Alkohol und Aether, löslich in Benzol. Löst sich in kalten Alkalien langsam, rasch beim Kochen, dabei in Jalapinsäure übergehend. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure und Ipomsäure oxydirt.

Jalapinsäure $C_{17}H_{30}O_9$ oder $C_{68}H_{118}O_{35}$ (bei 100°) (?). *Bildung.* Durch Erwärmen von Jalapin mit Barytwasser (MAYER; SPIRGATIS). $2C_{34}H_{56}O_{16} + 3H_2O = C_{68}H_{118}O_{35}$. — Gelbliche, durchscheinende, amorphe Masse. Erweicht bei 100° und schmilzt bei etwa 120° (M.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und schwieriger in Aether. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Zersetzt sich, beim Behandeln mit Salzsäure, in Glykose und Jalapinol. Liefert, mit Salpetersäure, Oxalsäure, Isobuttersäure und Ipomsäure. Mit $KMnO_4$ entstehen: Isobuttersäure, Oxyisobuttersäure und Oxalsäure (POLECK, SAMELSON, *J.* 1884, 1447). — $Ba.C_{68}H_{116}O_{35}$ (bei 100°). — $Ba_3.C_{68}H_{112}O_{35}$ (bei 100°). Amorph; löslich in Wasser und Weingeist. Wird von CO_2 nicht zerlegt.

Säure $C_{28}H_{50}O_{13}$. *Bildung.* Entsteht, neben Jalapinol (und bleibt bei diesem), bei kurzem Kochen von Jalapinsäure mit verdünnten Mineralsäuren (MAYER, *A.* 95, 155). Man kocht das erhaltene Jalapinol mit Barytwasser und erhält beim Eindampfen zunächst jalapinolsaures Baryum und dann das Baryumsalz der Säure $C_{28}H_{50}O_{13}$. — Lange, dünne Nadeln. Schmilzt unter Wasser bei 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Wasser, mehr in heifsem. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in Jalapinol und Zucker. Liefert mit HNO_3 Oxalsäure und Ipomsäure und beim Schmelzen mit Kali Jalapinolsäure und Oxalsäure. — $Ba(C_{28}H_{49}O_{13})_2$ (bei 100°). Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in kochendem Wasser.

Jalapinol $C_{32}H_{62}O_7$. *Bildung.* Jalapin und Jalapinsäure zerfallen, beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren, in Glykose und Jalapinol (MAYER, *A.* 95, 145). $C_{68}H_{118}O_{35} + 8H_2O = 6C_6H_{12}O_6 + C_{32}H_{62}O_7$. — *Darstellung.* Man versetzt eine koncentrirte, wässerige Jalapinsäurelösung mit dem halben Volumen rauchender Salzsäure und lässt 6 bis 8 Tage kalt stehen. — Blumenkohlartige Krystallgruppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—62,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. Geht, beim Behandeln mit starken Basen, in Jalapinolsäure über. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Isobuttersäure, welche weiter zu Oxyisobuttersäure oxydirt wird (POLECK, SAMELSON, *J.* 1884, 1447).

Jalapinolsäure $C_{16}H_{30}O_3$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Jalapin oder Jalapinsäure mit Kali. Bei kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung von Jalapinol mit Barytwasser (MAYER; SPIRGATIS, *A.* 116, 306). $C_{32}H_{62}O_7 = 2C_{16}H_{30}O_3 + H_2O$. Nach POLECK und SAMELSON (*J.* 1884, 1447) entstehen, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Jalapinol, Jalapinolsäure $C_{16}H_{30}O_4$, Isobutylalkohol und ein Harz. — Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 64—64,5° (M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $NH_4.C_{16}H_{29}O_3 + C_{16}H_{30}O_3$. Mikroskopische Nadeln (M.). — Na.Ā (bei 100°). Feine Nadeln (S.). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Amorpher, grünlichblauer Niederschlag (S.). — $2Cu.\bar{A}_2.Cu(OH)_2$ (bei 100°). Amorph; dunkel blaugrün (M.). — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag (S.).

Aethylester $C_{18}H_{34}O_3 = C_{16}H_{29}O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl; entsteht auch beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Scammoniumharz und 8tägiges Stehenlassen (SPIRGATIS). — Flache Tafeln und Streifen. Schmelzp.: 32,5°.

55. Indikan (Pflanzenindikan) $C_{26}H_{31}NO_{17}$ (?). *Vorkommen.* Im Waid (Isatis tinctoria) (SCHUNCK, *J.* 1855, 659; 1858, 465). — *Darstellung.* Die getrockneten und gepulverten Waidblätter werden mit kaltem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit etwas Wasser versetzt und durch einen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der wässerige Rückstand wird mit CuO geschüttelt, die filtrirte Flüssigkeit mit H_2S behandelt und nach dem Entfernen des CuS bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der erhaltene Syrup wird mit kaltem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung mit dem doppelten Volumen Aether gefällt und das Filtrat in der Kälte verdunstet. — Hellbrauner Syrup. Schmeckt schwach bitter, widerlich. Löslich in Wasser und Alkohol. Giebt in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag; in wässeriger Lösung wird Indikan nur von Bleiacetat und NH_3 gefällt. Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Wird von Barytwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt, unter Bildung von syrupartigem Indikanin $C_{20}H_{23}NO_{12}$. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, in Indiglucin und Indigblau. $C_{26}H_{31}NO_{17} + 2H_2O = 3C_6H_{10}O_6 + C_8H_5NO$ (Indigblau). Gleichzeitig entstehen CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, **Indihumin** $C_{10}H_9NO_3$ (sepiabraunes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien), **Indifuscin** $C_{24}H_{20}N_2O_9$ (dem Indihumin ähnlich), **Indiretin** $C_{18}H_{17}NO_5$ dunkelbraunes Harz, löslich in Alkohol), **Indirubin** (dunkelbraun, amorph, unlöslich in Alkalien, löslich in Alkohol mit purpurrother Farbe) und **Indifulvin** (röthlichgelbes Harz, unlöslich in Alkalien). Beim Behandeln des Indikans mit HCl, im Vakuum, wird weder Indigblau noch Indigweiſs abgeschieden; fügt man aber zur Salzsäure Eisenchlorid, so wird auch im Vakuum Indigblau abgeschieden und daneben Indirubin (?) (SCHUNCK, ROEMER, *B*, 12, 2311).

Lobelin s. Alkaloïde.

56. Loganin $C_{25}H_{34}O_{14}$. *Vorkommen.* In den flüssigen Theilen von Strychnos nux vomica (DUNSTAN, SHORT, *J.* 1884, 1409). — Prismen. Schmelzp.: 215°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch heiſse, verdünnte H_2SO_4 in Glykose und Loganetin zerlegt.

57. Lokaïn $C_{28}H_{34}O_{17}$. *Vorkommen.* Im Lo-Kao, dem Chinesisch-Grün, einem Lack, der in China aus Rhamnus utilis und Rh. chlorophlorus bereitet wird (CLOËZ, GUIGNET, *J.* 1872, 1068). Durch Zerlegen des Lo-Kao mit Ammoniumcarbonat erhält man Lokaïnammoniak, das durch Alkohol in blauen Flocken gefällt wird. — Wird von verdünnter H_2SO_4 in Glykose, eine in Wasser lösliche, durch Bleiessig fällbare Substanz und Lokaëtin zerlegt. — $NH_4.C_{28}H_{33}O_{17}$.

Fabrikation des Lo-Kao in China: CHAMPION, *J.* 1869, 1169; 1871, 1106.

Lokaëtin $C_9H_8O_5$. Röthlichbraun; unlöslich in Wasser. Giebt mit HNO_3 Oxalsäure und intensiv gelbe Krystalle. Löst sich in Vitriolöl mit dunkler Purpurfarbe; Wasser fällt aus der Lösung ein braunes Pulver $C_9H_6O_4$.

Lokaonsäure $C_{42}H_{48}O_{27}$. Durch Behandeln von Lo-Kao mit Ammoniumcarbonat und Fällen der Lösung mit Alkohol erhielt KAYSER (*B.* 18, 3419) das Ammoniaksalz der Lokaonsäure. Dasselbe wird durch Oxalsäure gefällt. — Tiefblauer, flockiger Niederschlag, der beim Trocknen eine blauschwarze Masse bildet, die beim Reiben Metallglanz annimmt. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösung in Alkalien ist blau. Zerfällt, durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Lokansäure $C_{36}H_{36}O_{21}$ und Lokaose $C_6H_{12}O_6$. Die Lösung in Alkalien wird beim Einleiten von H_2S blutroth. — $NH_4.C_{42}H_{47}O_{27}$ (bei 100°). Tiefblauer Niederschlag, der beim Trocknen blauschwarz und bronzeglänzend wird. — $(NH_4)_2.C_{42}H_{46}O_{27}$. Wird durch Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure über H_2SO_4 erhalten. Gleicht dem Monoammoniumsalz. — $K_2.C_{42}H_{46}O_7$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als dunkelblaues Pulver gefällt. — $Ba.C_{42}H_{46}O_{17}$ (bei 100°). Dunkelblauer Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.C_{42}H_{46}O_{17}$ (bei 100°). Tiefblauer, pulveriger Niederschlag.

Lokansäure $C_{36}H_{36}O_{21}$. *Bildung.* Bei einstündigem Erwärmen, im Kohlensäurestrome, auf dem Wasserbade von 20 g saurem, lokaonsaurem Ammoniak, gelöst in 600 ccm H_2O, mit einem Gemisch aus 20 g H_2SO_4 und 200 ccm H_2O (KAYSER, *B.* 18, 3421). $C_{42}H_{48}O_{27} = C_{36}H_{36}O_{21} + C_6H_{12}O_6$ (Lokaose). Man filtrirt den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, löst ihn dann in NH_3 und fällt die filtrirte Lösung mit koncentrirter Oxalsäurelösung. — Violettschwarzes Krystallpulver, das beim Reiben bronzeglänzend wird. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien mit violettblauer Farbe. Verliert bei 120° $1H_2O$, ohne sein Verhalten gegen Lösungsmittel zu ändern. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung des Körpers $C_{36}H_{26}O_{10}$ (s. u.). Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Phloroglucin und Delokansäure (s. S. 350). Beim Erwärmen mit verdünnter HNO_3 entsteht Nitrophloroglucin. —

$NH_4.C_{36}H_{35}O_{21}$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als blauvioletter, flockiger Niederschlag erhalten, der bei 100° zu einer kupferglänzenden Masse eintrocknet. Giebt, zerrieben, ein schwarzblaues Pulver. — $Ba.C_{36}H_{34}O_{21}$ (bei 100°). Blauer, flockiger Niederschlag, der nach einigen Tagen krystallinisch wird. Ist, nach dem Trocknen bei 100°, blauschwarz. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.C_{36}H_{34}O_{21}$. Wie das Baryumsalz.

Verbindung $C_{36}H_{26}O_{16}$. *Bildung.* Beim Auflösen, unter Abkühlen, von Lokansäure in Vitriolöl (KAYSER, *B.* 18, 3426). Man fällt die Lösung mit H_2O, löst den abfiltrirten Niederschlag in verdünnter NH_3 und fällt mit HCl. — Rothbraunes Pulver. — Die ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen rothbraunen Niederschlag $Ba.C_{36}H_{24}O_{16}$ (bei 100°).

Delokansäure $C_{15}H_9O_6$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen, nahe zum Sieden, von 1 Thl. Lokansäure mit 5 Thln. Kalilauge (von 50%) (KAYSER, *B.* 18, 3427). $C_{36}H_{36}O_{21} = 2C_{15}H_9O_6 + C_6H_6O_3$ (Phloroglucin) $+ 6H_2O$. — Braunes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die Lösung in Alkalien ist kirschroth.

58. Lupanin $C_{15}H_{25}N_2O$ (?). *Vorkommen.* Im Samen der blauen Lupine (Lupinus angustifolius) (M. HAGEN, *A.* 230, 367). — *Darstellung.* Die mit möglichst wenig Wasser eingequellten Samen werden wiederholt mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahirt, die alkoholischen Auszüge abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade verdunstet. Man übersättigt den Rückstand mit KOH und schüttelt ihn wiederholt mit Ligroïn. Die Ligroïnlösung schüttelt man mit Salzsäure, verdunstet den salzsauren Auszug im Wasserbade, versetzt den Rückstand mit Kali und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet. — Hellgelber Syrup, der bei —16° flüssig bleibt. Fluorescirt grün. Schmeckt intensiv bitter. Löst sich etwas in Wasser; die Lösung scheidet, beim Erwärmen, fast alles Lupanin ab. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Nicht flüchtig. Starke Base; bildet mit Salzsäure Nebel. — $C_{15}H_{25}N_2O.HCl + 2H_2O$. Schmelzp.: 127°. Nicht schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{15}H_{25}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Rothe Warzen oder hellgelbe, orangerothe, dunkelrothe Krusten. Scheidet sich erst aus sehr koncentrirter Lösung aus, ist aber, einmal ausgeschieden, schwer löslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol. Zersetzt sich unterhalb 150°. — $C_{15}H_{25}N_2O.HCl.AuCl_3$. Kanariengelber, amorpher Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst und dann in goldgelben, seideglänzenden Nadeln auskrystallisirt. Fast unlöslich in Wasser und absolutem Alkohol. — $C_{15}H_{25}N_2O.HJ + 1\frac{3}{4}H_2O$. Hellgelbe Krystalle (aus heißem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. — $C_{15}H_{25}N_2O.HSCN + \frac{1}{2}H_2O$. Gelblichweiße Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol.

Jodmethylat $C_{15}H_{25}N_2O.CH_3J$. *Bildung.* Aus Lupanin und CH_3J bei 110—120° (HAGEN, *A.* 230, 379). — Krystalle. Schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Kali, unverändert gefällt. — Die aus dem Jodid, durch Ag_2O abgeschiedene, freie Base ist ein Syrup. — $C_{15}H_{25}N_2O.CH_3Cl + 2H_2O$. Aeußerst zerfließliche Krystalle. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in Aether. — $C_{15}H_{25}N_2O.CH_3Cl.HCl.PtCl_4 + H_2O$. Tiefrothe Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{15}H_{25}N_2O.CH_3Cl + 1\frac{1}{2}AuCl_3$. Citronengelbe, seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether und $CHCl_3$.

59. Lupinin $C_{29}H_{32}O_{16} + 7H_2O$. *Vorkommen.* In den Lupinen (Lupinus luteus) (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 11, 2200). — *Darstellung.* Die getrockneten Pflanzen werden mit Alkohol (von 50%) ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt und der lupininhaltige Niederschlag mit H_2S zerlegt. — Gelblichweiße, feine, krystallinische Masse. Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser und in Alkohol. Sehr leicht löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe; die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleiacetat einen citronengelben Niederschlag. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, rascher durch verdünnte Mineralsäuren, in Glykose und Lupigenin. $C_{29}H_{32}O_{16} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{12}O_6$.

Lupigenin $C_{17}H_{12}O_6$. Gelb, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist (SCHULZE, BARBIERI). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Die Lösung in Vitriolöl nimmt auf Zusatz von HNO_3 eine intensiv gelbrothe Farbe an. Sehr leicht löslich in Alkalien, mit ihnen Verbindungen bildend. — $NH_3.C_{17}H_{12}O_6 + H_2O$. Citronengelbes Pulver, aus feinen Nadeln bestehend. Schwer löslich in Wasser, leicht in NH_3. Wird beim Erwärmen mit Wasser oder Säuren rasch zerlegt unter Abscheidung von Lupigenin.

Lycopodienbitter s. Lycostearon (Indiff. Stoffe).

60. Melanthin $C_{20}H_{33}O_7$ (?). *Vorkommen.* In den Samen von Nigella sativa (GREENISH, *J.* 1880, 1077). — Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, nach der Gleichung: $C_{20}H_{33}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ (Zucker) $+ C_{14}H_{23}O_2$ (Melanthigenin).

61. Menyanthin $C_{30}H_{46}O_{14}$. *Vorkommen.* Im Bitterklee (Menyanthes trifoliata) (KROMAYER, *J.* 1861, 749). — *Darstellung.* Der möglichst koncentrirte wässerige Auszug der (getrockneten) Pflanze wird bei 60—70° mit gekörnter Knochenkohle bis zur Entbitterung digerirt, dann die mit kaltem Wasser gewaschene Kohle mit Alkohol ausgekocht und der heifs filtrirte Auszug abdestillirt. Den Rückstand schüttelt man mit Aether aus und fällt ihn hierauf mit Gerbsäure. Der Niederschlag wird mit PbO und Alkohol eingetrocknet und dann mit Alkohol ausgezogen (KROMAYER, *J.* 1865, 610). — Amorphe, gelbliche Masse. Erweicht bei 60—65° und ist bei 115° dünnflüssig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Weingeist, unlöslich in Aether. Löslich in Alkalien. Wird durch Metallsalze nicht gefällt. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und Menyanthol. $C_{30}H_{46}O_{14} = C_6H_{12}O_6 + 3\,C_8H_8O + 5\,H_2O$.

Menyanthol C_8H_8O. Flüchtiges Oel; riecht nach Bittermandelöl (KROMAYER). Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verwandelt sich beim Stehen an der Luft oder beim Schmelzen mit Kali in eine krystallisirte Säure.

62. Morindin $C_{28}H_{30}O_{15}$. *Vorkommen.* In der Wurzelrinde von Morinda citrifolia und M. tinctoria, namentlich in den dünnen, 3—4jährigen Wurzeln (in Indien Suranji genannt) (ANDERSON, *J.* 1847/48, 748; STEIN, *Z.* 1866, 342; THORPE, GREENALL, *Soc.* 51, 52). — *Darstellung.* Man kocht die Wurzelrinde mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung theilweise, wäscht das ausgeschiedene Produkt mit Benzol und dann mit absolutem Alkohol und krystallisirt es aus kochendem Alkohol (von 50%) um. — Kleine, gelbe Nadeln. Unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Gleicht sehr der Ruberythrinsäure; löst sich wie diese in K_2CO_3 mit hellrother Farbe, die Lösung bleibt aber beim Kochen unverändert, während Ruberythrinsäure hierbei dunkel purpurfarben wird. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in Zucker und Morindon. Löst sich in Vitriolöl mit tiefer Purpurfarbe.

Morindon $C_{15}H_{10}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Morindin für sich oder beim Kochen desselben mit verdünnten Mineralsäuren (ANDERSON, *J.* 1847/48, 749; STEIN, *Z.* 1866, 343; THORPE, GREENALL, *Soc.* 51, 56; 53, 171). Wurde von STENHOUSE (*J.* 1864, 543) für Alizarin gehalten. — Rothe Nadeln. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in K_2CO_3 ist purpurblau und wird beim Stehen röthlich und verblasst hierauf. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelblauer Farbe, die später purpurfarben wird. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Methylanthracen.

63. Murrayin $C_{18}H_{22}O_{10}$. *Vorkommen.* In allen Theilen von Murraya exotica *L.* (DE VRY, BLAS, *Z.* 1869, 316). — *Darstellung.* Die Petale der Pflanzen werden mit Wasser ausgezogen, die wässerige Lösung zum Extrakt verdunstet und dieses mit kaltem Wasser ausgezogen. Ungelöst bleibt Murrayin, das man in absolutem Alkohol aufnimmt. Die Lösung wird durch Fällen mit alkoholischem Bleiacetat von Murrayetin befreit, dann mit H_2S behandelt und verdunstet. — Pulver, aus kleinen Nadeln bestehend. Scheidet sich aus Wasser oder wässerigem Alkohol als amorphe Gallerte ab. Schmelzp.: 170°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Leicht löslich in freien und kohlensauren Alkalien; die Lösungen zersetzen sich beim Kochen. Die gelbe, alkalische Lösung hat eine grünlichblaue Fluorescenz. Reducirt, beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose Murrayetin. $C_{18}H_{22}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{12}O_5$.

Murrayetin $C_{12}H_{12}O_5$. Nadeln oder rhombische Prismen. Schmelzp.: 110° (DE VRY, BLAS). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in Alkohol, weniger in Aether. Die Lösungen fluoresciren stark grünblau. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen Murrayetin mit gelblicher Farbe und erhöhen die Fluorescenz. Schmelzp.: 110°. Sublimirt theilweise in Krystallen. Giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung; Bleizucker erzeugt in der wässerigen Lösung, nach einiger Zeit, einen gelben Niederschlag.

64. Myronsäure $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$. *Vorkommen.* An Kali gebunden im Samen des schwarzen Senfs (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 257; vgl. LUDWIG, LANGE, *J.* 1860, 563). In den Samen von Brassica rapa (Rübsen) (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 273). — *Darstel-*

lung des Kaliumsalzes. 2 Pfund Senfsamen werden mit $2^1/_2$—3 Pfund Alkohol (von 80—85%) im Glaskolben gekocht, bis $^1/_2$ Pfund Alkohol übergegangen ist, dann heifs gepresst und dieselbe Operation mit dem Rückstande wiederholt. Der scharf getrocknete Presskuchen wird 12 Stunden lang mit dem dreifachen Gewicht kalten destillirten Wassers macerirt, der Auszug abgepresst und der Rückstand nochmals 2 Stunden lang mit dem doppelten Gewicht Wasser behandelt. Die wässerigen Auszüge werden mit etwas $BaCO_3$ vermischt und rasch im Wasserbade zum Syrup verdunstet, den man mit 3—4 Pfund Weingeist (von 85%) und noch einmal mit 2 Pfund Weingeist auskocht. Die alkoholischen Auszüge werden nach 24 Stunden abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand auf flache Teller gebracht. Die nach 4—8 Tagen ausgeschiedenen Krystalle werden mit Weingeist (von 75%) zum dünnen Brei angerührt, abgepresst und wiederholt aus Alkohol (von 84—90%) umkrystallisirt. Ausbeute: 0,5—0,6% vom Gewicht des Senfsamen. — Das myronsaure Kalium $K.C_{10}H_{18}NS_2O_{10}$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen, seideglänzenden Nadeln, aus Wasser in kurzen, rhombischen Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verdünntem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Reagirt neutral. Die freie Myronsäure scheint nicht zu existiren oder ist jedenfalls höchst unbeständig. Beim Auflösen des Kaliumsalzes in rauchender Salzsäure wird sofort Schwefelsäure abgeschieden; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure werden H_2S, NH_3, H_2SO_4 und Glykose gebildet. Von Myrosin oder einem frisch bereiteten wässerigen Auszuge von weifsen Senfsamen (der schwarze Senf enthält nur wenig Myrosin) zerfällt das Salz in Glykose, Allylensenföl und Kaliumdisulfat. $K.C_{10}H_{18}NS_2O_{10} = C_6H_{12}O_6 + C_3H_5.NCS + KHSO_4$. Kalilauge (spec. Gew. = 1,28) wirkt lebhaft ein und erzeugt Senföl, Allylcyanid, Glykose und NH_3. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit wenig Barytwasser entstehen Senföl und $BaSO_4$; mit überschüssigem Barytwasser wird auch $BaSO_4$, aber kein Senföl gebildet, sondern ein leicht zersetzbares Baryumsalz, das in neutraler Lösung in Zucker und Senföl, in alkalischer Lösung in Zucker, Schwefelmetall, Allylcyanid (?) u. a. Körper zerfällt. Beim Erhitzen von myronsaurem Kalium mit Wasser auf 110—120° werden H_2S, Allylcyanid und Schwefel, aber kein Senföl gebildet. Mit $AgNO_3$ entsteht, nach einigen Minuten, ein weifser, käsiger Niederschlag $Ag_2.C_4H_5NS_2O_4$ (= $C_3H_5.NCS + Ag_2SO_4$). $K.C_{10}H_{18}NS_2O_{10} + 2AgNO_3 = Ag_2C_4H_5NS_2O_4 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose) $+ HNO_3 + KNO_3$. Durch Bleiacetat und NH_3 wird basisch-myronsaures Blei gefällt. — $Ba(C_{10}H_{18}NS_2O_{10})_2$ (bei 100°). Leicht lösliche Tafeln. Sehr unbeständig; verhält sich wie das Kaliumsalz.

65. Ononin $C_{30}H_{34}O_{13}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Ononis spinosa (HLASIWETZ, *J.* 1855, 713). — *Darstellung.* Die getrocknete Wurzel wird mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand wiederholt mit warmem Wasser behandelt und das ungelöst Bleibende in Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung kocht man mit PbO, filtrirt und dampft ein. — Nadeln und Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 235°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, langsam in Alkohol. Löslich in siedender Kalilauge und noch leichter in Barytwasser, unlöslich in NH_3. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird in alkoholischer Lösung nur von Bleiessig gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Ameisensäure und Onospin und mit verdünnten Säuren in Zucker und Formonetin.

Formonetin $C_{24}H_{20}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Ononin mit verdünnter Schwefelsäure (HLASIWETZ, *J.* 1855, 716). $C_{30}H_{34}O_{13} = C_{24}H_{20}O_6 + C_6H_{12}O_6 + H_2O$. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser und Aether. Löst sich in Alkalien und wird beim Kochen damit zerlegt in Ononetin und Ameisensäure. Wird durch Metallsalze nicht gefällt. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, aber mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht eine violette Färbung.

Ononetin $C_{23}H_{22}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Formonetin mit Barytwasser (HLASIWETZ, *J.* 1855, 715). $C_{24}H_{20}O_6 + 2H_2O = C_{23}H_{22}O_6 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Kochen von Onospin mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. $C_{29}H_{34}O_{12} = C_{23}H_{22}O_6 + C_6H_{12}O_6$ (Zucker). — Prismen. Schwer löslich in Wasser, etwas löslich in warmem Aether, leicht in Alkohol und Alkalien. Die ammoniakalische Lösung wird an der Luft allmählich dunkelgrün. Giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe und mit Braunstein und Schwefelsäure eine intensiv rothe Färbung.

Onospin $C_{29}H_{34}O_{12}$. *Bildung.* Beim Kochen von Ononin mit Barytwasser (HLASIWETZ, *J.* 1855, 715). $C_{30}H_{34}O_{13} + H_2O = C_{29}H_{34}O_{12} + CH_2O_2$ (Ameisensäure). — Verfilzte, krystallinische Masse. Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Aether, löslich in heifsem Wasser und leicht in Alkohol. Löslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelkirschrothe Färbung und mit Braunstein und Schwefelsäure eine dunkelcarminrothe Färbung. Mit HNO_3 entsteht Oxalsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Ononetin und Zucker.

66. Paridin $C_{16}H_{28}O_7 + 2H_2O$. *Vorkommen.* In den Blättern von Paris quadrifolia (WALZ, *J.* 1858, 527). — *Bildung.* Beim Kochen von Paristyphnin mit verdünnter Schwefelsäure (WALZ, *J.* 1860, 543). $C_{38}H_{64}O_{18} + 2H_2O = 2C_{16}H_{28}O_7 + C_6H_{12}O_6$. — *Darstellung.* Die ganze Pflanze, besonders die Wurzel, wird zweimal mit 2procentiger Essigsäure warm ausgezogen, dann gepresst und mit starkem Alkohol erschöpft. Der alkoholische Auszug wird verdunstet (WALZ, *J.* 1860, 543). — Seideglänzende Nadeln. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und HCl, in harziges **Paridol** $C_{26}H_{46}O_9$ und Zucker. $2C_{16}H_{28}O_7 + H_2O = C_{26}H_{46}O_9 + C_6H_{12}O_6$.

Paristyphnin $C_{38}H_{64}O_{18}$. *Vorkommen.* In Paris quadrifolia; bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Paridins (WALZ, *J.* 1860, 543). — Amorph. Wird durch Gerbsäure gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Paridin und Zucker.

67. Parillin $C_{40}H_{70}O_{18} + xH_2O$ (?). *Vorkommen.* In der Sarsaparillawurzel (FLÜCKIGER, *J.* 1877, 906). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,835) ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gefällt und der Niederschlag erst mit kaltem, verdünntem Alkohol gewaschen und dann aus starkem Alkohol umkrystallisirt. — Blättchen oder Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Löslich in 13000 Thln. kaltem und in 20 Thln. siedendem Wasser; leicht löslich in $CHCl_3$. Wird durch Gerbsäure und Bleiessig gefällt; mit Bleizucker entsteht nur in alkalischer Lösung ein Niederschlag. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in Zucker und flockiges **Parigenin** $C_{28}H_{42}O_4$, das in Wasser unlöslich ist und beim Schmelzen mit Kali keine aromatische Substanz liefert. $C_{40}H_{70}O_{18} = C_{28}H_{42}O_4 + 2C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$.

Phenolylglykosid $C_6H_{11}O_5(OC_6H_5)$ s. Phenol Bd. II, S. 423.

68. Phillyrin $C_{27}H_{34}O_{11} + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Phillyrea latifolia (BERTAGNINI, *A.* 92, 109; BERTAGNINI, LUCA, *A.* 118, 124). — *Darstellung.* Das Dekokt der Rinde wird mit gelöschtem Kalk oder mit PbO eingedampft und dann der Krystallisation überlassen. Das ausgeschiedene Phillyrin wird aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. — Krystallinisch. Schmelzp.: 160°. Löslich in 1300 Thln. Wasser bei 9°; leicht löslich in heifsem; löslich in 40 Thln. Alkohol bei 9°; unlöslich in Aether. Löslich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Verliert schon über Schwefelsäure alles Krystallwasser. Liefert mit Salpetersäure Oxalsäure und andere Produkte. Chlor und Brom wirken substituirend. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in Glykose und Phillygenin. $C_{27}H_{34}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{21}H_{24}O_6$. — B. und L. stellten aus Phillyrin dar: **Dichlor-, Dibrom-, Nitro-, Dinitro-, Chlornitro- und Bromnitrophillyrin.**

Phillygenin $C_{21}H_{24}O_6$. Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Löslich in Alkalien. B. und L. stellten folgende Derivate dar: **Dichlor-, Dibrom-, Nitro-, Dinitro-, Chlornitro- und Bromnitrophillygenin.**

In den Blättern einiger japanesischer Oleaceen (Olea fragrans Thunb., Forsythia suspensa Vahl.) hat EYKMAN (*R.* 5, 127) ein **Glykosid** $C_{26}H_{32}O_{11}$ aufgefunden, das wahrscheinlich identisch mit Phillyrin ist. Es bildet silberglänzende, wasserhaltige Blättchen. Schmelzp.: 184°. Löslich in 2000 Thln. kaltem Wasser und in 8 Thln. siedendem Wasser. Unlöslich in Aether, CS_2 und Ligroïn. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol. Geschmacklos. Die Lösung in Vitriolöl ist rothbraun und wird bald purpurviolett. Zerfällt, beim Erwärmen mit HCl, in Zucker und einen amorphen **Körper** $C_{20}H_{22}O_6$, der bei 70° schmilzt, sich nicht in Wasser und NH_3 löst, aber leicht in Alkalien, Aether und in warmem $CHCl_3$. $C_{26}H_{32}O_{11} + H_2O = C_{20}H_{22}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

69. Phloridzin $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$. *Vorkommen.* In der Wurzelrinde des Apfel-, Kirschen- und Pflaumenbaumes (KONINCK, *A.* 15, 75 u. 258). — *Darstellung.* Man behandelt die Wurzelrinde des Apfelbaumes mit schwachem Alkohol bei 50—60° und destillirt, nach einigen Stunden, den filtrirten Auszug ab (STAS, *A.* 30, 193). — Seideglänzende, feine Nadeln. Schmilzt bei 108—109°, unter Wasserverlust, wird bei 130° wieder fest und schmilzt dann (wasserfrei) zum zweiten Male bei 158—160° (STAS). Nach SCHIFF (*B.* 14, 303) findet das zweite Schmelzen bei 170—171° statt, und zerfällt das Phloridzin hierbei in Phloretin und Glykosan. Spec. Gew. = 1,4298 bei 19° (K.). Löslich in etwa 1000 Thln. kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in siedendem; sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Linksdrehend; für die Lösung von p g des krystallisirten Hydrates in 100 ccm Alkohol (von 97%) ist bei 15° $[\alpha]j = -(49,40° + 2,41.\ p)$ (HESSE, *A.* 176, 117). — Geht beim Erhitzen auf 200—275° in Rufin $C_{21}H_{20}O_8$ über. Liefert mit Salpetersäure Oxalsäure u. a. Körper. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Glykose (RENNIE, *Soc.* 51, 636; E. FISCHER, *B.* 21, 988) und Phloretin. Emulsin

wirkt nicht ein. Verbindet sich direkt mit Basen. Die Lösungen des Phloridzins in Alkalien absorbiren Sauerstoff und färben sich rothbraun; in der ammoniakalischen Lösung entsteht hierbei Phloridzeïn. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung. Verbindungen mit Basen: STAS. — $2C_{21}H_{24}O_{10}.3CaO. + H_2O$. Gelbe, krystallinische Masse. — $4C_{21}H_{24}O_{10}.5BaO$. *Darstellung*. Durch Fällen der Lösungen von Phloridzin und Barythydrat in Holzgeist. — $C_{21}H_{24}O_{10}.3PbO$. *Darstellung*. Durch Fällen von Phloridzin mit Bleiessig. Bleizucker bewirkt keinen Niederschlag.

Acetylphloridzin $C_{23}H_{26}O_{11} + 2H_2O = C_{21}H_{23}(C_2H_3O)O_{10} + 2H_2O$. *Darstellung*. Aus entwässertem Phoridzin und Essigsäureanhydrid in der Kälte (SCHIFF, *A.* 156, 5). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Phloretin, Essigsäure und Phlorose.

Triacetylphloridzin $C_{27}H_{30}O_{13} + H_2O = C_{21}H_{21}(C_2H_3O)_3O_{10}$. *Darstellung*. Aus Phloridzin und Essigsäureanhydrid bei 70° (SCHIFF). — In Wasser leichter, in Aether weniger löslich als Pentacetylphloridzin.

Pentacetylphloridzin $C_{31}H_{34}O_{15} + H_2O = C_{21}H_{19}(C_2H_3O)_5O_{10} + H_2O$. *Darstellung*. Durch Kochen von Phloridzin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF)). — Porzellanartige Masse, kaum krystallinisch. Löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Tribenzoylphloridzin $C_{42}H_{36}O_{13} = C_{21}H_{21}(C_7H_5O)_3O_{10}$. *Darstellung*. Aus Phloridzin und Benzoylchlorid bei 80° (SCHIFF). — Stärkmehlartiges Pulver. Löslich in Alkohol und Aether

Phloridzinanilid $C_{33}H_{34}N_2O_8$. *Darstellung*. Durch Erhitzen von entwässertem Phloridzin mit Anilin auf 150—200° (SCHIFF). $C_{21}H_{24}O_{10} + 2C_6H_5.NH_2 = C_{33}H_{34}N_2O_8 + 2H_2O$. — Gelbes Pulver, löslich in Alkohol. Verliert bei 140° 1 Molekül H_2O und bei 170—180° noch 1 Mol. Es hinterbleibt jetzt eine braunschwarze, in Alkohol unlösliche Masse $C_{33}H_{30}N_2O_6$. — Beim Erwärmen von Phloridzinanilid mit Essigsäureanhydrid auf 100—120° entstehen ein **Monoacetylderivat** $C_{33}H_{33}(C_2H_3O)N_2O_8$ (braunes Pulver, in kaltem Alkohol wenig löslich) und ein **Triacetylderivat** $C_{33}H_{31}(C_2H_3O)_3N_2O_8$ (braunrothes Pulver, leicht löslich in Alkohol).

Rufin $C_{21}H_{20}O_8$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Phloridzin auf 200—275° (STAS, *A.* 30, 198). — Dunkelroth, löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Kaum löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen.

Acetylrufin $C_{23}H_{22}O_9 = C_{21}H_{19}(C_2H_3O)O_8$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Rufin mit Essigsäureanhydrid oder von Pentacetylphloridzin für sich auf 200° (SCHIFF). — Rothbraun, amorph. Löslich in Essigsäureanhydrid.

Phloridzeïn $C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. *Bildung*. Bei der Einwirkung von Luft und Ammoniakgas auf Phloridzin (STAS). $C_{21}H_{24}O_{10} + 2NH_3 + O_3 = C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. — Rothes Harz Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in kochendem Wasser, viel weniger in kaltem; unlöslich in Alkohol und Aether. Löst sich in NH_3; verbindet sich mit Basen. — $NH_3.C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. Amorphe, purpurblaue, kupferglänzende Masse. Leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch H_2S entfärbt, die Lösung absorbirt aber an der Luft Sauerstoff und wird wieder blau. Verliert beim Erwärmen mit Wasser Ammoniak. — $Pb.C_{21}H_{28}N_2O_{13}$. Wird durch Fällen der Ammoniakverbindung mit Bleiessig erhalten. — $Ag_2.C_{21}H_{28}N_2O_{13}$ (?). Blauer Niederschlag; ist nach dem Trocknen pechschwarz.

Isophloridzin $C_{21}H_{24}O_{10}$. *Vorkommen*. In den Blättern des Apfelbaumes (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 711). — *Darstellung*. Das wässerige Dekokt der Blätter wird durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt. — Lange, silberglänzende, dünne Nadeln. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in NH_3; die ammoniakalische Lösungen färbt sich an der Luft bald bräunlich violett und hinterlässt dann beim Verdampfen farblose Krystalle. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, in Glykose(?) und Isophloretin.

Phloretin $C_{15}H_{14}O_5$. *Bildung*. Beim Kochen von Phloridzin mit verdünnten Säuren (STAS, *A.* 30, 200). $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). Beim Kochen von Glycyphyllin mit verdünnter H_2SO_4 (RENNIE, *Soc.* 49, 860). $C_{21}H_{24}O_9 + 2H_2O = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{14}O_6$ (Isodulit). — *Darstellung*. Man löst je 24 g Phloridzin in 140 g fast kochenden Wassers, fügt 50 g 20 procentiger, heifser Schwefelsäure hinzu und erhält das Ganze nahezu auf Siedehitze. Nach dem Erkalten filtrirt man das Phloretin ab und wäscht es mit kaltem Wasser (SCHIFF, *A.* 172, 357). — Kleine Blättchen. Schmilzt bei 253—255° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und in heifsem Eisessig. Sehr wenig löslich in absolutem Aether; 1000 Thle. trockener Aether lösen bei 15—17° 3—4 Thle. Phloretin; ein kleiner Gehalt (1 %) an Alkohol und besonders an Wasser erhöht die Löslichkeit in Aether um das 12—13fache (SCHIFF, *A.* 229, 374). Inaktiv. Löst sich in Alkalien; die Lösungen absorbiren an der Luft Sauerstoff. Zerfällt,

beim Kochen mit Kalilauge, in Phloretinsäure $C_9H_{10}O_3$ und Phloroglucin $C_6H_6O_3$. — $3NH_3.C_{15}H_{14}O_5$. *Darstellung.* Durch Sättigen von Phloretin mit Ammoniakgas (STAS). — Fest, amorph. — $5PbO.2C_{15}H_{14}O_5$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig erhalten (S.). — $Ag.C_{15}H_{13}O_5$. Sehr unbeständiger Niederschlag (S.).

Diacetylphloretin $C_{19}H_{18}O_7 + H_2O = C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Phloretin mit Acetylchlorid (SCHIFF, *A.* 156, 2). — Fest, amorph; verliert bei 110° das Krystallwasser. Die wasserfreie Verbindung ist ein sprödes Glas. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in Aether, leicht in Alkohol.

Anilid $C_{21}H_{19}NO_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Phloretin mit Anilin auf 170° (SCHIFF). — Scharlachrothes Pulver, kaum löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit tieforangerother Farbe.

Tetrabromphloretin $C_{15}H_{10}Br_4O_5$. *Darstellung.* Aus Phloretin und überschüssigem Brom (HESSE, SCHMIDT, *A.* 119, 104). — Blassgelbliche, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 205—210°. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

Isophloretin $C_{15}H_{14}O_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isophloridzin mit verdünnter Schwefelsäure (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 711). — Gleicht ganz dem Phloretin, löst sich aber leicht in Aether und zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Phloroglucin und Isophloretinsäure (?). Identisch mit Phloretin (SCHIFF, *A.* 229, 372).

70. Phrenosin $C_{41}H_{79}NO_8$. *Vorkommen.* In der Gehirnsubstanz (THUDICHUM, *J. pr.* [2] 25, 19). — *Darstellung.* Man kocht das von Membranen und Blut befreite Gehirn mit Alkohol aus, presst die beim Erkalten sich ausscheidenden Antheile ab und erschöpft sie mit viel Aether. Sie werden dann so oft aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, als die alkoholische Mutterlauge noch durch (alkoholische) Lösungen von $PtCl_4$ oder $CdCl_2$ gefällt wird (aus den alkoholischen Mutterlaugen scheidet sich, bei langem Stehen, fast reines Kerasin ab). Die in Alkohol gelöste Substanz wird mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt, wodurch phosphorhaltige Körper und etwas cerebrinige Säure gefällt werden. Man entfernt aus dem Filtrat vom Bleiniederschlag das Blei, isolirt die Substanz und fällt sie, in Alkohol gelöst, mit viel einer alkoholischen Chlorcadmiumlösung. Der vom Alkohol befreite Niederschlag wird in Aether vertheilt und durch H_2S zerlegt. Dem Schwefelcadmium wird das mitgefällte Phrenosin durch kochenden Alkohol entzogen. Das so isolirte Phrenosin wird in viel kochendem, absolutem Alkohol gelöst, die Lösung langsam auf 28° erkaltet und dann rasch filtrirt. Durch öfteres Wiederholen dieses Umkrystallisirens aus Alkohol wird das Phrenosin von Kerasin und cerebriniger Säure befreit. — Geschmack- und geruchloses Pulver, das sich aus absolutem Alkohol in Rosetten abscheidet. Bleibt beim Kochen mit Wasser pulvrig. Löst sich mit gelber Farbe in Vitriolöl; die Lösung wird beim Stehen purpurfarbig und scheidet Flocken ab. Schmilzt beim Erhitzen unzersetzt. Zerfällt, bei 24stündigem Erhitzen mit 11 Thln. verdünnter Schwefelsäure (von 2 %) auf 130°, in Cerebrose, Neurostearinsäure und Sphingosin. $C_{41}H_{79}NO_8 + 2H_2O = C_6H_{12}O_6$ (Cerebrose) $+ C_{18}H_{36}O_2$ (Neurostearinsäure) $+ C_{17}H_{35}NO_2$ (Sphingosin). Behandelt man Phrenosin nur kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Phrenosinhydrat $C_{41}H_{81}NO_9$ (?). Bei weiterer Einwirkung der Säure zerfällt Phrenosin in Aesthesin und Cerebrose. Beim Erhitzen von Phrenosin mit Barythydrat auf 100—120° entstehen Psychosin und Neurostearinsäure. Diese Spaltung erfolgt auch beim Erhitzen von Phrenosin mit Alkohol und Schwefelsäure. Beim Erhitzen im Luftstrome auf 150—200° giebt Phrenose $4H_2O$ ab und liefert einen in Aether völlig löslichen Körper, der aus dieser Lösung durch Alkohol zum Theil fällbar ist. Phrenose lässt sich leicht bromiren und nitriren.

Sphingosin $C_{17}H_{35}NO_2$. *Bildung.* Bei 24stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phrenosin mit 11 Thln. 3procentiger Schwefelsäure auf 130°. Die Behandlung des Phrenosins mit immer neuen Mengen Schwefelsäure wird so oft wiederholt, als noch Cerebrose abgespalten wird. Dann löst man den unlöslichen Antheil in heifsem Weingeist, verdampft die Lösung zur Trockne und entzieht dem Rückstande, durch Aether, Neurostearinsäure. Das ungelöst bleibende Sphingosinsulfat lässt man im Wasser aufquellen und erwärmt es dann mit Kalilauge. Es scheidet sich die freie Base ab, die man in Aether löst (THUDICHUM). — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich auf Zusatz von etwas Zucker oder Cerobrose purpurn. Die Salze lösen sich in Wasser und noch leichter in säurehaltigem Wasser. Verbindet sich, bei Abwesenheit von Wasser, mit Kali. — $C_{17}H_{35}NO_2.HCl$. Speerförmige Nadeln. Etwas löslich in Alkohol, in warmem Wasser mehr als in kaltem. Ist bei 0° sehr wenig löslich in Wasser. — $(C_{17}H_{35}NO_2)_2.H_2SO_4$.

Psychosin $C_{23}H_{45}NO_7$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phrenosin mit 1 Thl. Wasser und 2 Thln. krystallisirtem Barythydrat auf 120° (THUDICHUM).

$C_{41}H_{79}NO_8 + H_2O = C_{23}H_{45}NO_7 + C_{18}H_{36}O_2$ (Neurostearinsäure). Man entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2, dampft ein und zieht das Psychosin durch kalten Alkohol aus. Man reinigt es durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Alkali. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Phrenosin mit Schwefelsäure, so entstehen Stearinsäureäthylester und Psychosin. — Stärkemehlartig. Löslich in verdünnten Säuren; die Lösungen werden durch überschüssige Säure (HCl, HNO_3) vollständig ausgefällt. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen purpurfarbig. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120°, in Cerebrose und Sphingosin.

Aesthesin $C_{35}H_{69}NO_3$. *Bildung.* Nach der ersten Hydratation wird aus Phrenosin Cerebrose abgespalten, und es entsteht Aesthesin (THUDICHUM). $C_{41}H_{79}NO_8 + H_2O = C_{35}H_{69}NO_3 + C_6H_{12}O_6$ (Cerebrose). — Sechsseitige Tafeln. Löslich in Aether. Färbt sich beim Erwärmen mit Vitriolöl und etwas Zucker purpurn.

Das Cerebrin $C_{80}H_{160}N_2O_{10}$ (s. Alkaloïde) von PARCUS (*J. pr.* [2] 24, 318) ist Phrenosin in völlig reinem Zustande. Es scheidet sich aus der koncentrirten, heifsen, alkoholischen Lösung in kleinen, durchsichtigen Kügelchen ab. Die Formel $C_{80}H_{160}N_2O_{10}$ fällt, dem Procentgehalte der Elemente nach, zusammen mit $C_{41}H_{79}NO_8$. Nach PARCUS finden sich im Gehirn, aufser Cerebrin, noch Homocerebrin und Enkephalin.

Nach DRECHSEL (*J. pr.* [2] 25, 192) ist Phrenosin unreines Cerebrin, und Kerasin unreines Homocerebrin.

Homocerebrin $C_{80}H_{158}N_2O_{14}$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in viermal geringerer Menge im Ochsengehirn als Cerebrin (PARCUS, *J. pr.* [2] 24, 333). Vgl. Phrenosin. Ist in absolutem Alkohol viel löslicher als Cerebrin und findet sich daher in den alkoholischen Lösungen von der Darstellung des Cerebrins. Von einer Beimengung an Enkephalin befreit man es durch Umkrystallisiren aus Aceton. — Scheidet sich bei langsamem Verdunsten der Lösungen in äufserst feinen, nadelförmigen Gebilden aus. Aus der gesättigten, heifsen, alkoholischen Lösung fällt es beim Erkalten in äufserst feinen, büschelförmig angeordneten Nadeln aus, welche die Flüssigkeit zur Gallerte oder zum festen Kuchen gestehen machen. Schmilzt im Reagenzglase unzersetzt; bei langsamem Erhitzen schmilzt es bei 155° zum braunen Syrup. Quillt in heifsem Wasser auf; löst sich in heifsem Aether und in allen Lösungsmitteln des Cerebrins. Reagirt neutral. Indifferent. Verhält sich gegen Wasser, Alkalien und Säuren wie Cerebrin.

Enkephalin $C_{102}H_{206}N_4O_{19}$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in kleiner Menge im Ochsengehirn (PARCUS, *J. pr.* [2] 24, 337). — *Darstellung.* Siehe Homocerebrin. — Scheidet sich, bei langsamem Verdunsten, der Lösungen in leicht gekrümmten Blättchen aus. Fällt aus heifsen Acetonlösungen in körnigen Massen nieder. Die alkoholische Lösung bildet eine Gallerte. Quillt in heifsem Wasser auf und bildet einen Kleister (Cerebrin und Homocerebrin bilden mit heifsem Wasser keinen Kleister). Zersetzt sich von 125° an und bildet bei 150° eine braune Flüssigkeit. Ist vielleicht ein Zersetzungsprodukt des Cerebrins oder Homocerebrins (PARCUS).

71. Pinipikrin $C_{22}H_{36}O_{11}$. *Vorkommen.* In den Fichtennadeln (KAWALIER, *J.* 1853, 572). In den grünen Theilen von Thuja occidentalis (KAWALIER, *J.* 1854, 658). — Hellgelbraune, amorphe Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol, aber nicht in reinem Aether. Schmeckt intensiv bitter. Wird bei 55° weich, bei 80° dickflüssig. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker und flüchtiges, öliges Ericinol. $C_{22}H_{36}O_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{16}O$.

Ericinol $C_{10}H_{16}O$ s. S. 337.

72. Podophyllin. *Vorkommen.* In den Wurzeln von Podophyllum pellatum *L.* (Nordamerika) (GUARESCHI, *B.* 12, 683).

73. Polychroït $C_{48}H_{68}O_{18}$ (identisch mit Crocin S. 335 ?). *Vorkommen.* Im Safran, (den Narben der Blüthen von Crocus sativus *L.*) (WEISS, *Z.* 1867, 553; vgl. (QUADRAT, *J.* 1851, 532). — *Darstellung.* Der bei 100° getrocknete Safran wird mit Aether von einem Oele befreit und dann mit Wasser ausgezogen. Die wässerige Lösung fällt man mit absolutem Alkohol, filtrirt und fällt aus dem Filtrate, durch Aether, Polychroït. — Orangerothe, honigartige Masse; trocknet über Schwefelsäure zu einer glasglänzenden, rothen Masse ein. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose, Crocin $C_{16}H_{18}O_6$ und ein ätherisches Oel $C_{48}H_{60}O_{18} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2C_{16}H_{18}O_6 + C_{10}H_{14}O$.

Crocin $C_{16}H_{18}O_6$. Rothes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether; sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien (WEISS). — $Pb(C_{16}H_{17}O_6)_2$.

Bei der Spaltung des Polychroïts wird auch zugleich **Crocinhydrat** $2C_{16}H_{18}O_6.H_2O$ gebildet, das dem Crocin gleicht, aber in Alkohol weniger und in Wasser leichter löslich ist.

Oel $C_{10}H_{14}O$. Gelb, riecht stark nach Safran. Siedep.: 208—210° (WEISS). Mit Alkohol und Aether mischbar. Wird von Wasser zersetzt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Nach KAYSER (*B.* 17, 2230) finden sich im Safran zwei Glykoside: der Safranfarbstoff und das Pikrocrocin.

a. **Safranfarbstoff** (Crocin) $C_{44}H_{70}O_{28}$. *Darstellung.* Man befreit Safran, durch Aether, vom Oel und erschöpft ihn dann durch kaltes Wasser. In den wässerigen Auszug bringt man (vorher mit Salzsäure und Weingeist gewaschene) Knochenkohle, wäscht diese, trocknet und kocht sie dann mit Alkohol (von 90 %) aus. — Gelblichbraune Masse. Leicht löslich in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, spurenweise in Aether. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe, die bald violett und zuletzt braun wird. Löst sich in koncentrirter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) mit tiefblauer, rasch braunwerdender Farbe. Zerfällt, schon beim Erwärmen mit Kalkwasser oder Bleiessiglösung, unter Abscheidung von Crocetin. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in Crocetin und Glykose (Crokose?) (E. FISCHER, *B.* 21, 988).

Crocetin $C_{34}H_{46}O_9$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Crocin und verdünnter HCl (KAYSER, *B.* 17, 2231). $2C_{44}H_{70}O_{28} + 7H_2O = C_{34}H_{46}O_9 + 9C_6H_{12}O_6$. — Rothes Pulver. Leicht löslich in Alkohol und Aether, nur spurenweise in Wasser, sehr leicht in verdünnten Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch Kalkwasser, Aetzbaryt und Bleizucker roth gefällt. Verhält sich gegen H_2SO_4 und HNO_3 wie der Safranfarbstoff.

b. **Pikrocrocin** (Safranbitter) $C_{38}H_{66}O_{17}$. *Darstellung.* Getrockneter Safran wird anhaltend mit Aether im Extraktionsapparate behandelt. Hierbei scheiden sich Krystalle im Aether aus, die man mit Aether wäscht (KAYSER, *B.* 17, 2233). — Prismen. Schmelzp.: 75°. Schmeckt bitter. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, weniger leicht in $CHCl_3$, wenig in Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Erden oder Säuren, in Glykose und Safranöl $C_{38}H_{66}O_{17} + H_2O = 2C_{10}H_{16} + 3C_6H_{12}O_6$.

74. Prophetin $C_{23}H_{36}O_7$. *Vorkommen.* In Cucumis Prophetarum *L.* (WALZ, *J.* 1859, 566). — Harz. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Glykose und Propheretin (Phropheteïn). $2C_{23}H_{36}O_7 = C_6H_{12}O_6 + 2C_{20}H_{30}O_4$.

75. Quercitrin $C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O = C_{24}H_{14}O_9\left\langle\begin{matrix}O.C_6H_{12}O_4\\O.C_6H_{12}O_4\end{matrix}\right\rangle O + 3H_2O$. *Vorkommen.* In der Quercitronrinde (die von der Oberhaut befreite Rinde von Quercus tinctoria) (CHEVREUL; BOLLEY, *A.* 37, 101). In den Blättern der Rosskastanie (ROCHLEDER, *J.* 1859, 522). Im Hopfen (WAGNER, *J.* 1859, 585). In den Blättern von Fraxinus excelsior (GINTL, *J.* 1868, 801). Im Thee (siehe Quercetin). — *Darstellung.* Die zerkleinerte Quercitronrinde wird 6 Stunden lang mit 5—6 Thln. Alkohol (von 85 %) gekocht, der Auszug auf die Hälfte abdestillirt, dann mit alkoholischer (nicht überschüssiger) Bleiacetatlösung, unter Zusatz von wenig Essigsäure, gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und dann zur Trockne verdampft. Den Rückstand löst man in Alkohol, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag vier- bis fünfmal aus siedendem Wasser um. Dem zuerst ausgefällten Bleiniederschlage wird beigemengtes Quercitrin durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen (LIEBERMANN, HAMBURGER, *B.* 12, 1179). — Darstellung nach HERZIG, *M.* 6, 877. — Hellgelbe, silberglänzende Nädelchen oder sehr gestreckte Blättchen. Hält, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum, $3H_2O$, bei 100° $1H_2O$ (HLASIWETZ, *A.* 112, 109). Der letzte Rest von Wasser entweicht nur bei längerem Erhitzen auf 125—130°. Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 168° (ZWENGER, DRONKE, *A. Spl.* 1, 267). Löslich in 400 Thln. (BOLLEY), in 425 Thln. (RIGAUD, *A.* 90, 287) Alkohol, in 143,3 Thln. kochendem Wasser (STEIN, *J.* 1862, 499), in 2485 Thln. kaltem Wasser (STEIN); löslich in 23,3 Thln. kaltem und in 3,9 Thln. kochendem, absolutem Alkohol (STEIN). Löslich in 280 Thln. kochendem Wasser, in 3,5 Thln. kochendem, absolutem Alkohol, in 125 Thln. gewöhnlichem Aether (SCHUNCK, *Soc.* 53, 264). Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelgelbe Färbung. Wird von Bleizucker und Bleiessig ziemlich vollständig gefällt; die gelben Niederschläge lösen sich leicht in Essigsäure. Reducirt leicht Silberlösung, aber nur sehr schwer FEHLING'sche Lösung. Liefert mit HNO_3 Oxalsäure. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in Quercetin und Isodulcit $C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O = C_{24}H_{16}O_{11} + 2C_6H_{14}O_6$. Emulsin ist ohne Wirkung. Färbt Thonerdebeizen hellgelb. — $K_2.C_{36}H_{36}O_{20}$. Wird als gelber Niederschlag erhalten beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Aetzkali und Quercitrin (LIEBERMANN, HAMBURGER).

Tetrabromquercitrin $C_{36}H_{34}Br_4O_{20}$. *Darstellung.* Aus Quercitrin und überschüssigem Brom, bei Gegenwart von Essigsäure (LIEBERMANN, HAMBURGER). — Hellgelbe, krystallinische Masse. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, in Isodulcit und Tetrabromquercetin.

Quercetin $C_{24}H_{16}O_{11} + 3H_2O$. *Vorkommen.* In den Blüthen der Rosskastanie (ROCHLEDER, *J.* 1859, 523). In den Gelbbeeren (BOLLEY, *A.* 115, 54). In den Beeren des Sanddorns (Hippophaë rhamnoïdes) (BOLLEY, *J.* 1861, 709). In den grünen Theilen von Calluna vulgaris *Sal.* (ROCHLEDER, *J.* 1866, 654). In der Stammrinde des Apfelbaumes (ROCHLEDER, *J.* 1867, 731). In den Theeblättern (wahrscheinlich als Quercitrin) (HLASIWETZ, MALIN, *J.* 1867, 732). Im Katechu (LOEWE, *Fr.* 12, 127). — *Bildung.* Quercitrin zerfällt, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, in Isodulcit und Quercetin (RIGAUD, *A.* 90, 289). Auch Robinin und Rutin zerfallen, bei gleicher Behandlung, in Quercetin und Zuckerarten (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 153; *A. Spl.* 1, 261) s. Sophoretin S. 365. — Citronengelbes Krystallpulver. Wenig löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem; löslich in 18,2 Thln. kochendem und in 229,2 Thln. kaltem, absolutem Alkohol (STEIN, *J.* 1862, 499); viel schwerer löslich in Aether; sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien. Hält $3H_2O$, die bei 130° entweichen (HERZIG, *M.* 5, 73). Schmilzt bei raschem Erhitzen unzersetzt oberhalb 250°; sublimirt zum Theil unzersetzt. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die beim Erwärmen dunkelroth wird, und mit Bleizucker eine ziegelrothe Fällung. Reducirt Silberlösung sehr leicht, schon in der Kälte, und FEHLING'sche Lösung beim Erhitzen. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Oxalsäure. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, zunächst in Phloroglucin und Quercetinsäure $C_{15}H_{10}O_7$. Bei weiterer Einwirkung des Kali entstehen Quercimerinsäure $C_8H_6O_5$ und Paradatiscetin, und schliefslich, beim Schmelzen bis zu starker Wasserstoffentwickelung Protokatechusäure und Phloroglucin (Querciglucin?) (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 560). Auch beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung oder beim Stehen mit wässeriger Kalilösung an der Luft werden Protokatechusäure und Phloroglucin gebildet (HERZIG, *M.* 6, 872). Mit $KClO_3$ und verdünnter HCl entsteht Protokatechusäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Quercetin werden Phloroglucin (?) und zwei Körper $C_7H_8O_3$ und $C_{13}H_{12}O_5$ gebildet; bei der Einwirkung, auf eine, mit HCl angesäuerte, Lösung ein rother Körper, der leicht wieder in Quercetin zurückverwandelt werden kann (HLASIWETZ, PFAUNDLER; vgl. STEIN, *J.* 1862, 500). Färbt Thonerdebeizen gelb, Eisenbeizen grau bis schwarz. — $Na_2.C_{24}H_{14}O_{11}$ (HLASIWETZ, PFAUNDLER; LIEBERMANN, HAMBURGER). — $K_2.C_{24}H_{14}O_{11}$ (H., PF.). — $Zn.C_{24}H_{14}O_{11}.Zn(OH)_2$ (H., P.).

Dimethylquercetin-Rhamnetin s. S. 369.

Hexamethyläther $C_{30}H_{28}O_{11} = C_{24}H_{10}O_5(OCH_3)_6$. *Bildung.* Aus Quercetin, Kali, Holzgeist und Methyljodid, wie bei dem Aethyläther (HERZIG, *M.* 5, 83). Aus Xanthorhamnin mit methylschwefelsaurem Kalium und Holzgeist bei 120° (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 317; HERZIG, *M.* 6, 889). Entsteht auch aus Rhamnetin, KOH und CH_3J (HERZIG, *M.* 9, 552). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, Protokatechudimethyläthersäure.

Hexaäthyläther $C_{36}H_{40}O_{11} = C_{24}H_{10}O_5(OC_2H_5)_6$. *Bildung.* 12 g Quercetin, 300 ccm absoluter Alkohol, 8 g KOH werden mit genügend C_2H_5J 4—5 Stunden lang gekocht, dann giebt man, innerhalb der nächsten 4—5 Stunden, noch 4 g KOH und die theoretische Mengen C_2H_5J hinzu (HERZIG, *M.* 5, 76; 9, 541). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 120—122°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, ein Kalisalz, das an Wasser oder Alkohol alles Kali abgiebt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° entstehen Protokatechudiäthyläthersäure.

Oktacetylquercetin $C_{40}H_{32}O_{19} = C_{24}H_8O_3(OC_2H_3O)_8$. *Darstellung.* Durch Kochen von Quercetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, HAMBURGER; HERZIG, *M.* 5, 88; LIEBERMANN, *B.* 17, 1682). Durch Kochen von Rhamnetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 319; HERZIG, *M.* 6, 890). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189—191° (HERZIG).

Hexamethylätherdiacetat $C_{34}H_{32}O_{13} = C_{24}H_8O_3(OCH_3)_6(OC_2H_3O)_2$ (?). *Bildung.* Bei 3—4stündigem Kochen von Quercetinhexamethyläther mit 8—10 Thln. Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat (HERZIG, *M.* 5, 86). — Silberglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167—169°. Schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol.

Enthält auf 1-Acetyl-4-Methyl (HERZIG, *M.* 9, 540).

Aethylacetylquercetin. *Bildung.* Aus Aethylquercetin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, *M.* 9, 542). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151—153°. **Nicht leicht löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Enthält auf 1-Acetyl-4-Methyl.**

Amid. *Bildung.* Durch Erhitzen von Quercetin mit NH_3 auf 145—150°, oder besser durch zweimonatliches Stehenlassen in der Kälte (SCHÜTZENBERGER, PARAF, *J.* 1862, 500). — Braun, amorph. Wenig löslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether, NH_3 und HCl.

Pentaphenylcarbaminquercetin $C_{59}H_{41}N_5O_{16} = [NH(C_6H_5).CO_2]_5.C_{24}H_{11}O_6$. *Bildung.* Aus Quercetin und Phenylcarbimid bei 160° (TESMER, *B.* 18, 2609). Man wäscht das Produkt mit kaltem Benzol und dann mit kochendem Alkohol. — Amorph. Unlöslich. Schmelzp.: 200—205°.

Tribromquercetin $C_{24}H_{13}Br_3O_{11}$. *Bildung.* Durch Zutröpfeln von (2 Mol.) Brom zu (1 Mol.), mit Eisessig angeschlemmtem, Quercetin (LIEBERMANN, *B.* 17, 1683; HERZIG, *M.* 6, 866). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 236—237°. Schwer löslich in absolutem Alkohol (Unterschied von Quercetin). Giebt an verdünnte Kalilauge alles Brom als HBr ab. Liefert mit Brom Tribromphloroglucin.

Oktacetyltribromquercetin $C_{40}H_{29}Br_3O_{19} = C_{24}H_5Br_3O_3(C_2H_3O_2)_8$. *Bildung.* Aus Tribromquercetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, *B.* 17, 1683; HERZIG, *M.* 6, 867). — Krystallisirt schwer.

Pentabromquercetinoktacetat $C_{40}H_{27}Br_5O_{19} = C_{24}H_3Br_5(C_2H_3O)_8O_{11}$. *Bildung.* Man behandelt eine Eisessiglösung von Quercetrin mit überschüssigem Brom (oder auch Quercetin mit trocknem Brom), zersetzt das Rohprodukt durch H_2SO_4 und führt das freie Pentabromquercetin in das Acetylderivat über (HERZIG, *M.* 6, 870). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 251—253°. Sehr schwer löslich in Eisessig.

Reduktionsprodukte des Quercetins (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 561). *Darstellung.* Man erhitzt eine Lösung von 1 Thl. Quercetin in verdünnter Natronlauge so lange mit 20 Thln. Natriumacetat (mit 3—4 % Natrium), bis die Flüssigkeit hellbräunlichgelb geworden ist, säuert dann mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt, wobei Phloroglucin in Lösung bleibt. Den Niederschlag zerlegt man durch H_2S, in siedendem Wasser, und verdunstet die Lösung im Vakuum; es krystallisirt zunächst der Körper $C_{13}H_{12}O_5$ aus.

1. **Verbindung** $C_{13}H_{12}O_5$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reagirt schwach sauer. Färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid dunkelviolettroth. Zerfällt, bei weiterer Behandlung mit Natriumamalgam, in Phloroglucin und den Körper $C_7H_8O_3$ (?). — $Pb_3(C_{13}H_9O_5)_2$.

2. **Verbindung** $C_7H_8O_3$. Körnige Krystalle. Schmelzp.: 130°. Reagirt schwach sauer. Reducirt Silber- und FEHLING'sche Lösung. Färbt sich, in wässeriger Lösung, mit einem Tropfen Aetzkali dunkelgelbroth, mit Eisenchlorid grün, und dann mit Soda purpurviolett. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure.

Paradatiscetin $C_{15}H_{10}O_6$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Quercetin mit Kali (HLASIWETZ, *A.* 112, 102). Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag nach einiger Zeit abfiltrirt, in Alkohol gelöst und mit Bleizucker gefällt. Das alkoholische Filtrat wird durch H_2S entbleibt, $^2/_3$ vom Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 563). — Gelbliche Nadeln. Leicht löslich, mit saurer Reaktion, in verdünntem Weingeist, schwieriger in Aether, kaum in Wasser. Die alkoholische Lösung färbt sich durch Eisenchlorid violett, durch Kali gelb und an der Luft grün. Reducirt in der Wärme Silber- und FEHLING'sche Lösung. Zerlegt beim Kochen kohlensaure Salze. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin, aber keine Protokatechusäure. — $Sr(C_{15}H_{11}O_7)_2$ (bei 100°) und $Ba(C_{15}H_{11}O_7)_2$(bei 100°) krystallisiren in langen Nadeln.

76. Rhinanthin $C_{29}H_{52}O_{20}$. *Vorkommen.* In den Samen von Alectrolophus hirsutus (Rhinanthus buccalis *Wallr.*) (LUDWIG, *J.* 1870, 876). — Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt, beim Erwärmen mit Alkohol und HCl, eine blaugrüne Lösung. Zerfällt, bei der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren, in Zucker und braunes, amorphes Rhinanthogenin.

77. Robinin $C_{25}H_{30}O_{16} + 5^1/_2H_2O$ (?). *Vorkommen.* In den Blüthen der Acacien (Robinia pseudacacia) (ZWENGER, DRONKE, *A. Spl.* 1, 257). — *Darstellung.* Die frischen Blüthen werden mit Wasser ausgekocht, die wässerigen Auszüge zum Syrup verdunstet und dann mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol wird abdestillirt und das auskrystallisirte Robinin, nach dem Waschen mit kaltem Weingeist, in Wasser gelöst und die Lösung durch Fällen mit Bleizucker von fremden Beimengungen befreit. — Gelbliche, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 195°. Verliert bei 100° alles Krystallwasser. Wenig löslich in kaltem

Wasser und Alkohol, leicht in heifsem Wasser, unlöslich in Aether. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Reducirt leicht FEHLING'sche Lösung, aber nur sehr langsam Silberlösung. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Oxalsäure und Pikrinsäure. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung. Wird nur durch Bleiessig gefällt, nicht durch Bleizucker (Unterschied von Quercitrin). Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, sehr leicht in Quercetin und einen krystallisirten Zucker $C_{12}H_{30}O_{15}$ (Isodulcit?). Emulsin wirkt nicht ein.

78. Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14} = OH.C_{14}H_6O_2.O.C_{12}H_{14}O_3(OH)_7$. *Vorkommen.* In der Krappwurzel (von Rubia tinctorum) (ROCHLEDER, *A.* 80, 324; SCHUNCK, *A.* 66, 176; *J.* 1855, 666; LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 2241). — *Darstellung.* Die Krappwurzel wird mit Wasser ausgezogen, der wässerige Auszug erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der zweite Niederschlag enthält die Ruberythrinsäure. Er wird mit H_2S zerlegt, das Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol auf $^1/_3$ abdestillirt und der Rückstand mit Wasser und etwas Baryt versetzt. Es fällt zunächst ein weifser Niederschlag aus und dann durch mehr Baryt ruberythrinsaures Baryum, das man in verdünnter Essigsäure löst. Die essigsaure Lösung wird nahezu mit NH_3 neutralisirt und dann mit Bleiessig gefällt (ROCHLEDER). — Gelbe, seideglänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 258—260° (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 2242). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Viel schwerer löslich in absolutem Alkohol und Aether; fast unlöslich in Benzol. Färbt nicht gebeizte Zeuge. Löslich in Alkalien mit dunkelblutrother Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in Alizarin und Glykose. $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6$ (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 296; LIEBERMANN, BERGAMI). — $K.C_{26}H_{27}O_{14}$ (SCHUNCK). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (S.). — $Pb_4.C_{26}H_{20}O_{14} + 2H_2O$ (?). Zinnoberrother, pulveriger Niederschlag (ROCHLEDER).

Oktacetylderivat $C_{42}H_{44}O_{22} = C_{26}H_{20}O_6(C_2H_3O_2)_8$. *Bildung.* Aus Ruberythrinsäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 2244). — Hellgelbe Nadeln (aus eisessighaltendem Alkohol). Schmelzp.: 230°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in (heifsem) Alkohol.

Wie das Alizarin, so ist auch das Purpurin in der Krappwurzel als Glykosid enthalten. Das Purpuringlykosid ist aber weit unbeständiger als Ruberythrinsäure und zerfällt bereits beim Erwärmen mit schwefliger Säure auf 50—60°, während Ruberythrinsäure von dieser Säure erst bei 100° gespalten wird (E. KOPP, *J.* 1861, 938).

79. Rutin $C_{42}H_{50}O_{25} + 3H_2O$. *Vorkommen.* In der Gartenraute (Ruta graveolens) (WEISS, *Berz. Jahresb.* 23, 513; BORNTRAEGER, *A.* 53, 385; P. FOERSTER, *B.* 15, 217). In den Kappern (HLASIWETZ, ROCHLEDER, *A.* 82, 197; FOERSTER). Vgl. Sophorin. In vielen Blumen, z. B. Rosen (FILHOL, *J.* 1863, 594). In den Blättern des Buchweizens (SCHUNCK, *J.* 1859, 527; *Soc.* 53, 261). — *Darstellung.* Die getrocknete Gartenraute wird mit Essig ausgekocht, die Lösung eingedampft und stehen gelassen. Das auskrystallisirte Rutin löst man in Alkohol, fällt die Lösung mit Bleizucker und etwas Essigsäure, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdampft. Das Rutin wird mit Aether gewaschen und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Aus Kappern wird eine sehr schwankende Ausbeute an Rutin erhalten (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 145). — Hellgelbe, schwach seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 100° $^1/_2H_2O$ und bei 150—160° noch $2H_2O$. Schmilzt oberhalb 190°. Löslich in kaltem Wasser. Löslich in 170 Thln. kochendem Wasser, in 5 Thln. kochendem, absolutem Alkohol und in 335 Thln. Aether (SCHUNCK). Löslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, aber sehr leicht Silberlösung. Liefert mit HNO_3 viel Oxalsäure. Wird in alkoholischer Lösung von Bleizucker gefällt, in wässeriger Lösung entsteht nur mit überschüssigem Bleiacetat ein orangegelber Niederschlag. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Quercetin und Isodulcit. $C_{42}H_{50}O_{25} + 4H_2O = C_{24}H_{16}O_{11} + 3C_6H_{14}O_6$. Wird von Emulsin nicht angegriffen. — $Pb_3.C_{42}H_{44}O_{25}$. Orangegelber Niederschlag (BORNTRAEGER, HLASIWETZ, ROCHLEDER).

80. Salicin $C_{13}H_{18}O_7 = (OH)_4.C_6H_7.O_2.C_6H_4.CH_2.OH$. *Vorkommen* In den Weidenrinden (LEROUX, *Berz. Jahresb.* 11, 283), besonders in Salix Helix, S. pentandra, S. praecox. In den Blüthenknospen der Spiraea ulmaria (BUCHNER, *A.* 88, 224) (die Blüthen enthalten Salicylaldehyd). In der Rinde und den Blättern von Pappelarten (TISCHHAUSER, *A.* 7, 280). Im Castoreum (WÖHLER, *A.* 67, 360). — *Bildung.* Beim Behandeln von Helicin mit Natriumamalgam (LISENKO, *J.* 1864, 588). — *Darstellung.* Man kocht 3 Thle. Weidenrinde dreimal mit Wasser aus, verdampft das Dekokt, bis es 9 Thle. beträgt, giebt dann 1 Thl. Bleiglätte hinzu, digerirt 24 Stunden lang, filtrirt und verdampft zum Syrup (DUFLOS, *A.* 8, 200). — Nadeln, Blättchen oder Prismen; rhombische

Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 628). Schmelzp.: 198° (O. SCHMIDT, *Gm.* 7, 860); 201° (SCHIFF, *B.* 14, 304). Spec. Gew. = 1,426—1,434 bei 26° (PIRIA, *A.* 96, 378). 100 Thle. Wasser von 11,5° lösen 3,34 Thle. (PIRIA). 1 Thl. löst sich in 28 Thln. kaltem und in 24 Thln. heifsem Wasser (PARKER, *J.* 1881, 988). Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt bei 230—240° zum Theil in Glykosan und Saliretin (SCHIFF). Linksdrehend; für eine wässerige Lösung, die p-Gramme Salicin in 100 ccm Lösung enthält, ist $[\alpha]_j = -(65,17^0 - 0,63 . p)$ (HESSE, *A.* 176, 116). Für eine 5procentige, wässerige Lösung ist bei 20° $[\alpha]_D = -62,56^0$ (WEGSCHEIDER, *B.* 18, 1600). Für die Lösung in Alkohol von (50%) ist $[\alpha]_D = -(50,30^0 + 0,05026 . q)$ worin q = dem Procentgehalt an Alkohol ist (SOROKIN, *J. pr.* [2] 37, 331). Schmeckt sehr bitter. Färbt sich mit Vitriolöl purpurroth und löst sich mit gleicher Farbe darin auf. Zerfällt durch Emulsin (PIRIA, *A.* 56, 36) oder durch Speichel (STAEDELER, *J.* 1857, 559) in Glykose und Saligenin $C_7H_8O_2$. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Glykose und Saliretin. Liefert, beim Behandeln mit Chromsäuregemisch, CO_2, Ameisensäure und Salicylaldehyd. Mit verdünnter Salpetersäure entstehen Helicoïdin und Helicin, mit koncentrirter Salpetersäure erhält man Nitrosalicylsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure (PIRIA). Zersetzt sich, beim Kochen mit Natronlauge, unter Abscheidung von Saliretin; beim Schmelzen mit Kali erhält man Salicylsäure und dann Phenol. Chlor wirkt substituirend.

Salicin wird in der Medicin (als Fiebermittel u. s. w.) verwendet. Innerlich eingenommen, geht es zum Theil unverändert in den Harn über, zum Theil wird es darin als Saligenin, Salicylaldehyd und Salicylsäure abgeschieden (LAVERAN, MILLON, *A.* 52, 435; RANKE, *J.* 1852, 711). — $Na.C_{13}H_{17}O_7$. Weifse Masse, wird durch Vermischen von Salicin mit Natriumäthylat erhalten (PERKIN, *J.* 1868, 484). — $Pb_2.C_{13}H_{14}O_7$. Wird durch Fällen von Salicin mit Bleiessig erhalten (PIRIA, *A.* 30, 176). — Pulver, löslich in Kali und Essigsäure.

Teträthylsalicin (?) $C_{13}H_{14}(C_2H_5)_4O_7$. *Bildung.* Aus Salicinblei und Aethyljodid (MOITESSIER, *J.* 1866, 676). — Gelbe, terpentinartige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser SCHIFF, *A.* 154, 14).

Tetracetylsalicin $C_{21}H_{26}O_{11} = C_{13}H_{14}(C_2H_3O)_4O_7$. *Darstellung.* Aus Salicin und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (SCHIFF; vgl. MOITESSIER). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, wenig in Aether und kaltem Alkohol, sehr leicht in kochendem Alkohol. Vitriolöl erzeugt eine blassrothe Färbung.

Benzoylsalicin (Populin) $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O = C_{13}H_{17}(C_7H_5O)O_7 + 2H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde und den Blättern von Populus tremula (BRACONNOT, *Berz. Jahresb.* 11, 286); in den Pappelknospen (PICCARD, *B.* 6, 890; vgl. HALLWACHS, *A.* 101, 372). — *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäureanhydrid; daneben entstehen Di- und Tetrabenzoylsalicin (SCHIFF, *A.* 154, 5). — *Darstellung.* Man kocht das Laub der Zitterpappel mit Wasser aus, fällt das Dekokt mit Bleizucker, filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S und dampft ein (BRACONNOT). — Aeufserst feine Krystallnadeln. 1 Thl. wasserfreies Populin löst sich in 1896 Thln. Wasser bei 9° (PIRIA, *A.* 96, 376); in 2420 Thln. Wasser bei 15° und in 42 Thln. bei 100° (SCHIFF). Linksdrehend (BIOT, PASTEUR, *J.* 1852, 179). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 180° (PIRIA). Schmeckt süfslich, lakritzähnlich. Vitriolöl färbt das Populin amaranthroth. Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,3 oxydirt zu Benzoylhelicin, mit starker Säure entstehen Nitrobenzoësäure und Oxalsäure. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser oder Kalkmilch, in Salicin und Benzoësäure. Wird von Emulsin nicht angegriffen, aber mit faulem Käse und Kreide längere Zeit in Berührung entstehen Glykose, Saligenin und Calciumlaktat (PIRIA). Mit Chromsäuregemisch entsteht Salicylaldehyd. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Benzoësäure, Saliretin und Glykose (O. SCHMIDT, *A.* 119, 92; LIPPMANN, *B.* 12, 1648). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr auf 100°, werden Salicin, Benzamid und Benzoësäureäthylester gebildet (PIRIA). Populin löst sich in koncentrirten Säuren und Alkalien; es wird durch Metallsalze nicht gefällt.

Dibenzoylsalicin $C_{27}H_{26}O_9 = C_{13}H_{16}(C_7H_5O)_2O_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Mono- und Tetrabenzoylsalicin, beim Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 154, 5). Das Produkt kocht man mit Wasser aus und behandelt das Ungelöste mit Aether, der das Tetrabenzoylsalicin leichter auflöst. — Kaum krystallinische, flockige Masse. Kaum löslich in Wasser, schwer in Aether. Schmeckt nicht bitter. Giebt mit Vitriolöl eine schwache, rothe Färbung.

Tetrabenzoylsalicin $C_{41}H_{34}O_{11} = C_{13}H_{14}(C_7H_5O)_4O_7$. Seideglänzende, amorphe, schellackähnliche Masse (SCHIFF). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich nicht mit kaltem Vitriolöl.

Chlorsalicin $C_{13}H_{17}ClO_7 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man leitet Chlor durch einen Brei von 1 Thl. Salicin und 4 Thln. Wasser (PIRIA, *A.* 56, 53). — Lange, seideglänzende

Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt bitter. Löst sich in Vitriolöl mit röthlicher Farbe. Wird von Emulsin rasch zerlegt in Glykose und Chlorsaligenin. Spaltet sich, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Glykose und ein Harz (Chlorsaliretin?).

Tetracetylchlorsalicin $C_{21}H_{25}ClO_{11} = C_{13}H_{13}Cl(C_2H_3O)_4O_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Chlorsalicin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Prismen (aus Alkohol). Geschmacklos. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Färbt sich mit Vitriolöl strohgelb.

Dichlorsalicin $C_{13}H_{16}Cl_2O_7 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Behandeln von, in Wasser suspendirtem, Salicin mit Chlor (PIRIA). — Lange, seidenartige Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, ziemlich leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Löst sich in Vitriolöl ohne Färbung. Auch mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung. Wird durch Synaptase gespalten in Glykose und Dichlorsaligenin.

Trichlorsalicin $C_{13}H_{15}Cl_3O_7 + H_2O$. *Darstellung.* Man leitet bei 80° Chlor durch, in Wasser vertheiltes, Salicin, unter gleichzeitigem Zusatz von Marmor (PIRIA). — Kleine, gelbliche Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, ziemlich löslich in wässerigem Alkohol. Wird von Emulsin sehr langsam angegriffen.

Bromsalicin $C_{13}H_{17}BrO_7 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von 1 Thl. Salicin in 20 Thln. H_2O (O. SCHMIDT, *Z.* 1865, 516). — Seideglänzende, vierseitige Prismen. Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 160°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absolutem Aether. Wird von Emulsin (schwerer als Salicin) zerlegt in Glykose und Bromsaligenin.

81. Saponin (Senegin) $C_{19}H_{30}O_{10}$. *Vorkommen.* Findet sich in vielen Pflanzen, namentlich den Sileneen. In der gewöhnlichen Seifenwurzel (von Saponaria officinalis), in der levantinischen Seifenwurzel (von Gypsophila Struthium) (BLEY, *A.* 4, 283; BUSSY, *A.* 7, 169, ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1853, 554). Im Samen der Kornrade (Agrostemma Githago) (MALAPERT; SCHARLING, *A.* 74, 351; BUSSY, *J.* 1851, 565; CRAWFURD, *J.* 1857, 530). In der Wurzel von Polygala senega (QUEVENNE, *Berz. Jahresb.* 17, 309; 18, 394; BOLLEY, *A.* 90, 211; CHRISTOPHSOHN, *J.* 1875, 831). — *Darstellung.* Die zerkleinerte Wurzel von Saponaria officinalis wird mit Alkohol (von 40°) ausgekocht und das beim Erkalten auskrystallisirte Saponin in wenig Wasser gelöst und mit Aetzbaryt gefällt. Man zerlegt den Niederschlag durch CO_2 und fällt aus der Lösung, durch Aetheralkohol, Saponin (ROCHLEDER, *J.* 1862, 487). — Die Wurzel von Polygala senega wird mit einem Gemisch von 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Wasser erschöpft und der etwas verdampfte Auszug wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der in Aether unlösliche Syrup wird nun durch ein Gemisch von 3 Thln. starkem Alkohol und 1 Thl. Aether gefällt, der Niederschlag in heifsem Wasser gelöst und wieder mit Aetheralkohol gefällt (PROCTER, *J.* 1863, 393). — Der Samen von Agrostemma Githago hält 6,54—6,80%, die Wurzel von Gypsophila Struthium 14,52—14,66% und die Quillajarinde 8,51—8,83% Saponin (CHRISTOPHSOHN, *J.* 1875, 832). — Man kocht Quillajarinde wiederholt mit Wasser aus, verdampft die Auszüge auf dem Wasserbade zum dicken Syrup, trocknet diesen auf Porzellanplatten und kocht endlich je 1 Thl. des trockenen Extraktes mit 50 Thln. Alkohol (von 80%) aus. Das aus dem Alkohol sich ausscheidende Saponin wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol (von 90%) gereinigt. Es ist dann noch etwas aschenhaltig (STÜTZ, *A.* 218, 237). — Amorphes Pulver, das nur im unreinen Zustande heftig zum Niesen reizt. In jedem Verhältniss löslich in Wasser; die verdünnte, wässerige Lösung schäumt stark wie Seifenwasser. Zusatz von Alkohol hebt das Schäumen auf. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Bräunt sich bei 195°. — Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Sapogenin und Zucker (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 632). $C_{32}H_{54}O_{18} + 2H_2O = C_{14}H_{22}O_2 + 3C_6H_{12}O_6$. Wendet man HCl an, so entsteht zunächst ein gelatinöses Zwischenprodukt, das dem Chinovin ähnelt und sich leicht in wasserhaltigem Weingeist löst. $C_{32}H_{54}O_{18} + H_2O = C_{20}H_{32}O_7 + 2C_6H_{12}O_6$. Ferner wird bei dieser Reaktion ein Körper $C_{34}H_{54}O_9$ gebildet. Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht Oxalsäure. Wird durch Bleizucker und namentlich Bleiessig gefällt. Giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, der sich in Wasser, aber nicht in Barytwasser löst. Verhalten gegen Natriumamalgam: ROCHLEDER, *Z.* 1867, 633. — Man benutzt die Seifenwurzel und besonders die an Saponin reichere Quillajarinde (von Quillaja Saponaria *Molin* und Q. Smegmardos *D. C.* — Peru, Chili) anstatt der Seife in der Industrie. — $2C_{19}H_{30}O_{10}$ $Ba(OH)_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer wässerigen Saponinlösung mit Barytwasser (STÜTZ). Wird durch CO_2 nicht ganz zersetzt, unter Bildung von $BaCO_3$.

Tetracetylsaponin $C_{27}H_{38}O_{14} = C_{19}H_{26}O_{10}(C_2H_3O)_4$. *Darstellung.* Durch halbstündiges Kochen von Saponin mit Essigsäureanhydrid (STÜTZ, *A.* 218, 250). — Pulver.

Schmelzp.: 159—162°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Regenerirt, beim Kochen mit Barytwasser, Saponin.

Pentacetylsaponin $C_{29}H_{40}O_{15} = C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_3O)_5$. *Darstellung.* Durch 2stündiges Kochen von Saponin mit Essigsäureanhydrid (STÜTZ). — Gleicht der Tetracetylverbindung. Schmelzp.: 97—100°.

Eine isomere(?) Verbindung entsteht beim Kochen von Saponin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (STÜTZ). — Schmelzp.: 142—145°.

Verbindung $C_{33}H_{46}O_{18} = C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_3O)_5 + (C_2H_3O)_2O$. *Bildung.* Bei kurzem Behandeln von Saponin mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ (ST.). — Schmelzp.: 135—138°.

Lässt man die Wirkung des Gemenges von Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ länger (8 Min.) andauern, so entsteht eine **Verbindung** $C_{37}H_{52}O_{21} = C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_3O)_5 + 2(C_2H_3O)_2O$ (Schmelzp.: 82—84°).

Tetrabutyrylsaponin $C_{35}H_{54}O_{14} = C_{19}H_{26}O_{10}(C_4H_7O)_4$. *Darstellung.* Durch halbstündiges Kochen von Saponin mit Buttersäureanhydrid (STÜTZ). — Schmelzp.: 68—72°.

Die obigen Angaben über Saponin von STÜTZ beziehen sich auf ein aus Quillajarinde dargestelltes Präparat. Dem Saponin aus Saponariawurzel giebt SCHIAPARELLI (*G.* 13, 423) die Formel $C_{32}H_{54}O_{18}$. Dasselbe ist amorph, reizt zum Niesen. Es löst sich sehr leicht in Wasser und ist unlöslich in Aether, absolutem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Bei 13° lösen 100 Thle. Alkohol (von 94%) — 1,5 Thle. und 100 Thle. Alkohol von 90% — 1,9 Thle. Saponin. Die wässerige Lösung löst unlösliche Salze (frisch gefälltes PbS, $BaCO_3$ u. s. w.). Linksdrehend; für eine 4procentige, wässerige Lösung ist $[\alpha]_D = -7,3°$. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in Saponetin $C_{40}H_{66}O_{15}$ und Glykose. $2C_{32}H_{54}O_{18} + 3H_2O = 4C_6H_{12}O_6 + C_{40}H_{66}O_{15}$. Das **Saponetin** ist mikrokrystallinisch, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. — $Ba_2(C_{32}H_{53}O_{18})_2(C_{32}H_{52}O_{18})$ (bei 100°). Amorph. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt.

Sapogenin $C_{14}H_{22}O_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, löslich in Aether. Löst sich in verdünnter, wässeriger Kalilauge und wird durch stärkere Lauge als Kaliverbindung in Flocken gefällt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, viel Essigsäure, neben etwas Buttersäure und einem mit Sapogenin isomeren, krystallisirten Körper, der bei 128° schmilzt. (Sapogenin schmilzt nicht bei dieser Temperatur) (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 632).

82. Scillaïn. *Vorkommen.* In Urginea Scilla (JARMERSTED, *J.* 1879, 914). — Bitter schmeckendes Pulver. Schwer löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Essigäther, leicht in Alkohol. Wird beim Kochen mit HCl in Zucker und ein in Aether lösliches Harz gespalten. Wirkt auf den thierischen Organismus wie Digitalin

83. Scopolin $C_{24}H_{30}O_{15} + 2H_2O$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Scopolia japonica (EYKMAN, *R.* 3, 177). Wird der Wurzel durch Alkohol entzogen. — Nadeln. Schmelzp.: 218° Unlöslich in Aether und $CHCl_3$, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Wasser und Alkohol. Reducirt, bei Siedehitze, ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in Glykose und Scopoletin. $C_{24}H_{30}O_{15} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{10}O_5$. Die Lösung in verd. H_2SO_4 fluorescirt blau.

Scopoletin $C_{12}H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Scopolia japonica (EYKMAN, *R.* 3, 171). — *Bildung.* Beim Kochen von Scopolin (s. d.) mit verdünntem H_2SO_4 (E.). — Feine Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 198°. Sublimirt in feinen Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, etwas leichter in $CHCl_3$, sehr leicht in heifsem Alkohol und Eisessig, unlöslich in CS_2 und Benzol. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Löslich in Alkalien; reagirt schwach sauer. Reducirt, bei Siedehitze, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

84. Sikimin. *Vorkommen.* Im falschen Sternanis (Sikimi), den Samen von Illicium religiosum *Sieb.*) (EYKMAN, *Fr.* 21, 152). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkalien, leichter in $CHCl_3$ und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig; unlöslich in Ligroïn. Giftig.

85. Sinalbin $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$. *Vorkommen.* Neben Rhodanwasserstoffsinapin, im Samen des weifsen Senfes (WILL, LAUBENHEIMER, *A.* 199, 150). — *Darstellung.* Die Senfsamen werden durch Pressen und dann durch Behandeln mit CS_2 vom fetten Oel befreit, hierauf an der Luft getrocknet und mit 3 Thln. Alkohol (von 85%) ½ Stunde lang gekocht. Man filtrirt heifs und erhält beim Erkalten Sinalbin, während das Sinapinsalz gelöst bleibt. Das Sinalbin wäscht man mit CS_2, löst es in wenig warmem Wasser, fällt die Lösung mit starkem Alkohol und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Kleine, glasglänzende Nadeln. Unlöslich in CS_2 und Aether, fast unlöslich in kaltem,

absolutem Alkohol, löslich in 3,3 Thln. siedendem Alkohol (von 85%). Wird durch die kleinste Spur Alkali intensiv gelb gefärbt und durch HNO_3 vorübergehend blutroth. Reducirt alkalische Kupferlösung. Wird nicht gefällt durch $BaCl_2$. Liefert, beim Kochen mit Natronlauge, Na_2SO_4 und Rhodannatrium. Zerfällt, in wässeriger Lösung, durch Myrosin in Glykose, schwefelsaures Sinapin $C_{16}H_{23}NO_5$ und Sinalbinsenföl C_8H_7NSO. $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16} = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{23}NO_5.H_2SO_4 + C_8H_7NSO$. (Dieselbe Umwandlung erleidet das Sinalbin natürlich sofort, wenn man weiße Senfsamen mit Wasser anrührt). Silberlösung bewirkt in Sinalbinlösung, nach einiger Zeit, einen weißen Niederschlag, bestehend aus den Silberverbindungen von Sinapin und Sinalbinsenföl. Zerlegt man den Niederschlag durch Wasser und H_2S, so erhält man ein Gemenge von Schwefel und Ag_2S, während saures schwefelsaures Sinapin und das Nitril C_8H_7ON einer Säure $C_8H_8O_3$ in Lösung gehen. Beim Versetzen von Sinalbinlösung mit $HgCl_2$ entsteht sehr bald ein krystallinischer, weißer Niederschlag, bestehend aus zwei Quecksilberdoppelsalzen des Sinapins; in Lösung bleibt Glykose.

Sinabinsenföl $C_7H_7O.NCS$. *Bildung.* Bei der Spaltung des Sinalbins durch Myrosin (Will, Laubenheimer, *A.* 199, 163). Wird dem gebildeten Niederschlage (s. o.) durch Alkohol entzogen. — Gelbes Oel. Schmeckt sehr scharf; zieht auf der Haut Blasen, aber lange nicht so energisch wie Allylsenföl. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether Zersetzt sich beim Erhitzen. Wird durch Eisenchlorid nicht geröthet, giebt aber nach dem Erhitzen mit Alkalien Rhodanreaktion.

86. Skimmin $C_{15}H_{16}O_8$. *Vorkommen.* In Skimmia japonica *Thunb.* (Eykman, *R.* 3, 206). Wird der Pflanze durch Alkohol entzogen. — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem und in Alkohol; kaum löslich in $CHCl_3$ und Aether, leicht in Alkalien. Die alkalische Lösung fluorescirt blau. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Zucker und Skimmetin. $C_{15}H_{16}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_3$. Nicht giftig.

Skimmetin $C_9H_6O_3$. *Bildung.* Siehe Skimmin (Eykman, *R.* 3, 208). — Krystalle. Schmelzp.: 223°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem Wasser; löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und sehr leicht in verdünnten Alkalien. Die alkoholische und alkalische Lösung fluoresciren blau. Eisenchlorid bewirkt eine blaue Färbung. Wird durch Bleiessig gefällt.

87. Solanin $C_{42}H_{75}NO_{15}$. *Vorkommen.* In Solanum nigrum und S. Dulcamara (Desfosses, *Berz. Jahresb.* 2, 114), in den Beeren von Solanum verbascifolium (Payen, Chevalier, *Berz. Jahresb.* 6, 259); in den Kartoffelkeimen (Baup, *A. ch.* [2] 31, 109; Otto, *A.* 26, 232; in den Stengeln und Blättern von Solanum Lycopersicum (Kennedy, *J.* 1873, 818). — *Darstellung.* Frische, kurze Kartoffelkeime werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht und die Lösung heiß mit NH_3 gefällt. Man filtrirt nach einigem Stehen und kocht den Niederschlag mit Alkohol aus. Das aus dem Alkohol auskrystallisirte Solanin hält Solanidin beigemengt, von dem man es durch Lösen in kalter, mäßig starker Salzsäure trennt (Zwenger, Kind, *A* 118, 130) oder durch Aether, in welchem sich nur Solanidin löst (Kromayer, *J.* 1863, 450). — Der ausgepresste Saft der Kartoffelkeime wird mit Kalk gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (Kromayer). — Das Solanin findet sich nur in der Schale der gekeimten Kartoffeln und da, wo die Keime sitzen (Bach, *J.* 1873, 817). Während die Kartoffeln selbst kein oder nur äußerst wenig Solanin enthalten sollen, fand Hauf (*J.* 1865, 817) in je 500 g rohen Kartoffeln 0,21 g, geschälten Kartoffeln 0,16, in Kartoffelschalen 0,24 g Solanin. Nach Missaghi (*B.* 9, 83) ist Solanum sodomaeum viel reicher an Solanin als S. tuberosum oder S. Dulcamara. — Aeußerst feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 235°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem, fast unlöslich in Wasser und Aether. Unlöslich in Benzol, Ligroïn, $CHCl_3$, Aether und Essigäther; wird aus einer alkalischen Lösung durch Fuselöl aufgenommen (Rentelen, *Fr.* 21, 620). Wird aus der wässerigen Lösung der Salze, durch Alkalien, als gelatinöser Niederschlag gefällt, der an der Luft hornartig eintrocknet. Reducirt Silberlösung, aber nicht alkalische Kupferlösung. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Solanidin und Zucker; bei der Einwirkung von konzentrirter Salzsäure entstehen Solanicin und Zucker. Reagirt sehr schwach alkalisch. Die Salze sind meist amorph, leicht löslich in Alkohol und Wasser; durch viel Wasser werden sie zersetzt, unter Abscheidung von freiem Solanin. Die farblose Lösung des Solanins in koncentrirter Salpetersäure färbt sich nach einiger Zeit bläulichroth. In einem warmen Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und Alkohol löst sich Solanin mit rosarother Färbung (charakteristische Reaktion) (Helwig; Bach). Eine himbeerrothe Färbung entsteht beim Erwärmen von

Solanin mit $^1/_2$ ccm eines Gemisches aus 0,3 g Na_2SO_4, 8 ccm H_2O und 6 ccm H_2SO_4 (BRANT, RENTELER, *Fr.* 21, 620). — Giftig.

Salze: ZWENGER, KIND. — $C_{42}H_{75}NO_{15}.HCl$. Gummiartige Masse; wird von Wasser nur schwer zersetzt. — $(C_{42}H_{75}NO_{15}.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, durchsichtige, amorphe Masse. Unlöslich in Aether, leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol. — $C_{42}H_{75}NO_{15}.H_2SO_4$. Amorph; reagirt stark sauer, leicht löslich in Wasser. — $(C_{42}H_{45}NO_{15})_2.H_2SO_4$. Gummiartige Masse; reagirt schwach sauer. Wird durch überschüssiges Wasser zersetzt (das saure Salz nicht). — Oxalat $(C_{42}H_{75}NO_{15})_2.C_2H_2O_4 + 7H_2O$. Krystallinische Krusten, leicht löslich in kaltem Wasser. Wird durch kochendes Wasser, nicht durch kaltes, zerlegt.

Diäthylsolanin $C_{42}H_{73}(C_2H_5)_2NO_{15}$ (?). *Bildung.* Das Jodür dieser Base entsteht aus Solanin und Aethyljodid bei 100° (MOITESSIER, *J.* 1856, 547). — Die freie Base bildet mikroskopische Krystalle. Sie löst sich in Alkohol, nicht in Wasser. Die Salze sind gummiartig, leicht löslich; giftig.

Nach O. GMELIN (*A.* 110, 175) wirkt Aethyljodid auf Solanin nicht ein.

Diisoamylsolanin $C_{42}H_{73}(C_5H_{11})_2NO_{15}$ (?) und **Diäthyldiisoamylsolanin** $C_{42}H_{71}(C_2H_5)_2(C_5H_{11})_2NO_{15}$ (?) gleichen dem Diäthylsolanin (MOITESSIER).

Hexacetylsolanin $C_{54}H_{87}NO_{21} = C_{42}H_{69}(C_2H_3O)_6NO_{15}$. *Darstellung.* Aus Solanin und Essigsäureanhydrid bei 160° (HILGER, *A.* 195, 321). — Lange Nadeln (aus Aether). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether,

Solanidin $C_{26}H_{41}NO_2$ (?). *Bildung.* Durch Erhitzen von Solanin mit verdünnter Salzsäure (ZWENGER, KIND, *A.* 118, 140). — Sehr feine; lange Nadeln (aus Alkohol oder Aether); wird aus der wässerigen Lösung der Salze durch Alkalien gelatinös gefällt. Schmilzt bei raschem Erhitzen unzersetzt oberhalb 200°. Sublimirt unter geringer Zersetzung. Kann einer angesäuerten Lösung durch $CHCl_3$ entzogen werden (RENTELEN, *Fr.* 21, 620). Giebt die gleiche Reaktion mit Alkohol und Schwefelsäure wie Solanin. Reducirt weder Silber-, noch Kupfersalze. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in starkem Alkohol, sehr leicht in Aether. Wird durch Vitriolöl roth gefärbt und löst sich allmählich mit dunkelrother Farbe auf, dabei in Solanicin übergehend. — Ziemlich starke Base, deren Salze krystallisiren und sich in Wasser und Säuren wenig lösen.

Salze: ZWENGER, KIND. — $C_{26}H_{41}NO_2.HCl$. Rhombische Säulen (aus Weingeist). Fast unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser und freier Salzsäure, leicht löslich in Alkohol. Sublimirbar. — $(C_{26}H_{41}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbliches, amorphes Pulver. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{26}H_{41}NO_2.H_2SO_4$ (?).

Pentacetylsolanidin $C_{36}H_{51}NO_7 = C_{26}H_{36}(C_2H_3O)_5NO_2$. *Darstellung.* Aus Solanidin und Essigsäureanhydrid bei 150° (HILGER, *A.* 195, 322). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 150°.

Solanicin $C_{26}H_{39}NO$ (?). *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehenlassen von Solanin mit rauchender Salzsäure in der Kälte (ZWENGER, KIND, *A.* 123, 341). — Hellgelbe, amorphe Masse. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 250°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol, löslich in 2000 Thln. kochenden Aethers. Kräftige Base; die Salze sind harzartig, hell- bis rothgelb, leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol. — $C_{26}H_{39}NO.HCl$. Unlöslich in Salzsäure. — $(C_{26}H_{39}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in citronengelben Flocken gefällt.

88. Sophorin. *Vorkommen.* In den chinesichen Gelbbeeren (den getrockneten, unentwickelten Blüthenknospen von Sophora japonica *L.* — Nordchina) (STEIN, *J. pr.* 58, 399; 85, 351; 88, 280; SPIESS, SOSTMANN, *J.* 1865, 587; P. FÖRSTER, *B.* 15, 216). — *Darstellung.* Die Gelbbeeren werden mit Wasser ausgezogen. Das aus der Lösung auskrystallisirende Sophorin krystallisirt man wiederholt aus Wasser um und löst es dann in kochendem Aether, wodurch ein rothes Harz entfernt wird (FÖRSTER). — Löslich in 10941 Thln. kaltem und in 185 Thln. kochendem Wasser, in 358,9 Thln. kaltem und in 14,4 Thln. siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in 57,6 % Isodulcit und in 46,8 % Sophoretin. Liefert mit Brom HBr, Isodulcit und gebromtes Sophoretin.

Sophoretin (Quercetin?). *Bildung.* Siehe Sophorin (FÖRSTER). — Gelb, gleicht dem Quercetin, verhält sich aber anders gegen Brom.

89. Syringin (Methoxylconiferin) $C_{17}H_{24}O_9 + H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_2(OCH_3)_2.C_3H_4.OH + H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Syringa vulgaris (BERNAYS, *A.* 40, 320), namentlich in der Mitte März gesammelten Rinde (KROMAYER, *J.* 1862, 484; KÖRNER, *G.* 18, 210). In der Rinde von Ligustrum vulgare (KROMAYER, *J.* 1863, 592). — *Darstellung.* Die Syringarinde wird mit Wasser ausgekocht, das Dekokt durch Bleiessig

gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und eingedampft. — Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Das wasserhaltige Lyringin schmilzt bei 191—192° (KÖRNER, *G.* 18, 210). Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Geschmacklos. Löst sich in koncentrirter Salpetersäure mit blutrother Farbe. Giebt ähnliche Farbenreaktionen wie Coniferin. Reducirt nicht Silber- oder Kupferlösungen. Die mit dem gleichen Volumen Vitriolöl versetzten Lösungen färben sich dunkelblau, bei mehr Säure violett. Die farblose Lösung des Syringins in koncentrirter Salzsäure scheidet beim Erhitzen blaue Flocken ab. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren (besonders HCl), in gährungsfähigen Zucker und Syringenin. $C_{17}H_{24}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{11}H_{14}O_4$.

Syringenin (Oxyconiferylalkoholdimethyläther) $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(OH).C_3H_4.OH$. *Bildung.* Syringin zerfällt, durch Emulsin oder beim Erhitzen mit verdünnter HCl, in Glykose und Syringenin (KROMAYER; KÖRNER). — Syringin wird von $KMnO_4$ zu Glykosyringasäure $C_{15}H_{20}O_{10}$ oxydirt, während mit CrO_3 der entsprechende Aldehyd $C_{15}H_{20}O_9$ entsteht.

Glykosyringasäure $C_{15}H_{20}O_{10} + 2H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_2(OCH_3)_2.CO_2H + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Syringin durch $KMnO_4$ (KÖRNER, *G.* 18, 214). — Feine Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 208°. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Schwer löslich in kaltem Wasser; leicht in heifsem. Krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Warzen, die bei 214° schmelzen. Wird von Emulsin oder verdünnter H_2SO_4 in Glykose und Syringasäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(OH).CO_2H$ zerlegt.

Glykosyringaaldehyd $C_{15}H_{20}O_9 = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_2(OCH_3)_2.CHO$. *Bildung.* Bei der Oxydation einer wässerigen Lösung von Syringin durch CrO_3 (KÖRNER, *G.* 18, 215). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Wird von Emulsin oder verdünnter H_2SO_4 in Glykose und Syringaaldehyd $(CH_3O)_2.C_6H_2(OH).CHO$ zerlegt. — Das **Phenylhydrazinderivat** krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 156°.

90. Tampicin $C_{34}H_{54}O_{14}$. *Vorkommen.* In der Tampica-Jalape (der Wurzel von Ipomoea simulans *Hanb.* — Mexiko) (SPIRGATIS, *Z.* 1870, 667). — *Darstellung.* Die Wurzel wird erst mit Wasser erschöpft und dann das Tampicin durch Alkohol ausgezogen. — Harzig; leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 130°. Wird von starken Basen in Tampicinsäure übergeführt. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in Glykose und Tampikolsäure. Wird nicht durch Metallsalze gefällt.

Tampicinsäure $C_{34}H_{60}O_{17}$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Tampicin in heifsem Barytwasser (SPIRGATIS). — Amorphe, gelbliche Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Zerlegt Carbonate. Wird durch Bleiessig flockig gefällt, mit Bleizucker entsteht nur eine Trübung.

Tampikolsäure $C_{16}H_{32}O_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Digeriren von Tampicin mit Salzsäure (SPIRGATIS). $C_{34}H_{54}O_{14} + 7H_2O = C_{16}H_{32}O_3 + 3C_6H_{12}O_6$ (Zucker). — Mikroskopische Nadeln (aus wäserigem Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt deutlich sauer. Nur die Alkalisalze lösen sich in Wasser. — $Na.C_{16}H_{31}O_3$. Mikroskopische Nadeln und Blättchen.

Aethylester $C_{18}H_{36}O_3 = C_{16}H_{31}O_3.C_2H_5$. Rhombische Tafeln (SPIRGATIS).

91. Telaescin $C_{18}H_{30}O_7$. *Bildung.* Aescinsäure zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in Telaescin und Zucker (ROCHLEDER, *J.* 1862, 492; 1867, 751). $C_{24}H_{40}O_{12} + H_2O = C_{18}H_{30}O_7 + C_6H_{12}O_6$. — Zerfällt, beim Einleiten von Salzsäuregas in die siedende alkoholische Lösung, in Aescigenin und Zucker. $C_{18}H_{30}O_7 + H_2O = C_{12}H_{20}O_2 + C_6H_{12}O_6$.

Aescigenin $C_{12}H_{20}O_2$. Undeutlich krystallinisches Pulver (ROCHLEDER). Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. Löst sich in Vitriolöl, bei Gegenwart von Zucker, mit blutrother Farbe. Liefert, beim Behandeln mit Acetylchlorid, ein Diacetat $C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_2O_2$.

92. Teucrin $C_{21}H_{24}O_{11}$ (?). *Vorkommen.* In Teucrium fructicans (OGLIALORO, *B.* 12, 296). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 228—230°. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure und Anissäure (O., *G.* 13, 498). Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und eine Säure.

93. Thevetin $C_{54}H_{84}O_{24} + 3H_2O$. *Vorkommen.* In den Samen von Thevetia nereïfolia *Juss.* (BLAS, *J.* 1868, 768). — *Darstellung.* Die vom Oel durch Pressen befreiten Samen werden erst mit Aether, dann mit Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgezogen. Aus dem alkoholischen Auszuge krystallisirt das Thevetin. — Pulver, aus kleinen Blättchen be-

stehend. Schmelzp.: 170°. Schmeckt sehr bitter. Löslich in 122 Thln. Wasser bei 14°, reichlich in heifsem, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend; in essigsaurer Lösung ist $\alpha = -85,5°$. Löslich in Vitriolöl mit rothbrauner Farbe; die Lösung wird bald kirschroth und nach einigen Stunden violett. Verliert bei 110° $1H_2O$. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Theveresin und Glykose. $C_{54}H_{84}O_{24} = C_{48}H_{70}O_{17} + C_6H_{12}O_6 + H_2O$. — Starkes, narkotisches Gift.

Theveresin $C_{48}H_{70}O_{17} + 2H_2O$. Weifses, leicht zusammenklebendes Pulver. Ist bei 110° wasserfrei. Schmelzp.: 140° (BLAS). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kochendem, reichlich in Weingeist, sehr wenig in Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Verhält sich gegen Vitriolöl wie Thevetin. — Starkes Gift.

94. Tujin $C_{20}H_{22}O_{12}$. *Vorkommen.* In den grünen Theilen von Thuja occidentalis (KAWALIER, *J.* 1858, 512). — *Darstellung.* Das Laub wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, filtrirt und das Filtrat erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der erste Niederschlag hält Thujin, der zweite Thujigenin. Den ersten Niederschlag zerlegt man, unter Wasser, mit H_2S, kocht auf, filtrirt und verdunstet das Filtrat im Vakuum. Das ausgeschiedene Thujin wird wiederholt in wässerigem Alkohol gelöst und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. — Citronengelbe, mikroskopische, vierseitige Tafeln. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt; beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird sie vorübergehend grün und dann gelb gefärbt. Bei längerem Erwärmen mit Säuren tritt Spaltung in Zucker und Thujetin ein. $C_{20}H_{22}O_{12} + 2H_2O = C_{14}H_{14}O_8 + C_6H_{12}O_6$. Giebt mit Bleisalzen eine gelbe Fällung. Mit Barytwasser entsteht ein grüner Niederschlag; kocht man mit Baryt, so entstehen Zucker und Thujetinsäure.

Thujetin $C_{14}H_{14}O_8$. Gelb (KAWALIER). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tintenartig gefärbt; sie giebt mit Barytwasser einen grünen und mit Bleisalzen einen rothen Niederschlag. Geht beim Kochen mit Barytwasser in Thujetinsäure über.

Thujetinsäure $C_{28}H_{22}O_{13}$. *Bildung.* Beim Kochen von Thujin oder Thujetin mit Barytwasser (KAWALIER). — Mikroskopische Nadeln; löslich in Alkohol, nicht in Wasser.

Thujigenin $C_{14}H_{12}O_7$. *Vorkommen.* Findet sich, in sehr kleiner Menge, in den grünen Theilen von Thuja occidentalis; scheint auch, unter Umständen, bei der Einwirkung von HCl auf Thujin zu entstehen (KAWALIER). — Mikroskopische Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich; löslich in Weingeist. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von NH_3 grün.

Acetylthujigenin $C_{16}H_{14}O_8 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Thujigenin mit Acetylchlorid (KAWALIER). — Harzartig; leicht löslich in Alkohol.

95. Turpethin $C_{34}H_{56}O_{16}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Ipomoea Turpethum *R. Br.* (Ceylon, Malabar) (SPIRGATIS, *A.* 139, 41). — *Darstellung.* Die mit kaltem Wasser erschöpfte Wurzel wird getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Man destillirt die alkoholischen Auszüge ab und fällt den Rückstand mit Wasser. Das gefällte Harz wird mit Wasser und dann mit Aether gewaschen, wiederholt in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. — Amorphe, bräunlichgelbe Masse. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in Glykose und Turpetholsäure. $C_{34}H_{56}O_{16} + 6H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{32}O_4$. Geht, beim Erwärmen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, in Turpethinsäure über. Die alkoholische Lösung des Turpethins wird durch Metallsalze nicht gefällt.

Turpethinsäure $C_{34}H_{60}O_{18}$. *Bildung.* Man erwärmt Turpethin mit Barytwasser und entfernt den gelösten Baryt durch H_2SO_4 (SPIRGATIS). — Amorphe, gelbliche Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Reagirt stark sauer. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Die Salze sind amorph und fast alle leicht löslich. — $Ba.C_{34}H_{58}O_{18}$ (bei 100°). Gelblich, amorph; löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba(C_{34}H_{59}O_{18})_2$ (bei 100°). Gleicht dem zweibasischen Salze.

Turpetholsäure $C_{16}H_{32}O_4$. *Bildung.* Siehe Turpethin (SPIRGATIS). — Mikroskopische Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 87°. Geht, bei längerem Erhitzen auf 100—110°, in eine zähe, terpentinartige Masse $C_{16}H_{30}O_3$ über (Anhydrid?). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, viel weniger in Aether. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich. — $Na.C_{16}H_{31}O_4$ (bei 100°). Seideglänzende, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Mikroskopische Krystalle, schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in heifsem, wässerigem Weingeist. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher, pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_{18}H_{36}O_4 = C_{16}H_{31}O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Stehenlassen einer mit dem gleichen Volumen Salzsäure (spec. Gew. = 1,128) vermischten, koncentrirten Lösung von Turpethin in Alkohol (SPIRGATIS). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Weingeit und Aether.

96. Urechitin $C_{28}H_{42}O_8 + xH_2O$. *Vorkommen.* Ist, neben Urechitoxin, in den Blättern von Urechitis suberecta enthalten (BOWERY, *J.* 1878, 974). Wird aus den Blättern durch Extraktion mit Alkohol erhalten. — Krystallisirt in Nadeln, schmeckt intensiv bitter und wirkt sehr giftig. Fast unlöslich in Wasser und verdünntem Alkohol, leichter löslich in Aether, heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Die Lösung in Vitriolöl wird auf Zusatz einer Spur eines Oxydationsmittels roth und endlich purpurfarben. Wird durch koncentrirte Säure gespalten.

Urechitoxin $C_{13}H_{20}O_5$. Krystallinisch, leichter löslich als Urechitin (BOWERY). Leicht veränderlich. Schmeckt bitter; ist giftig. Wird durch Säuren gespalten in Zucker und Urechitoxetin.

97. Vincetoxin $C_{16}H_{12}O_6$. *Vorkommen.* Findet sich in einer in Wasser löslichen und in einer darin unlöslichen Modifikation in der Asclepiaswurzel (Vincetoxium) (TANRET, *Bl.* 43, 620). — Beide Modifikationen verhalten sich, im Allgemeinen, gleich. Gelbes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 59°. Löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Linksdrehend. Bei der Einwirkung von Säuren wird ein Zucker abgespalten, der amorph, inaktiv und nicht gährungsfähig ist.

98. Violaquercitrin $C_{42}H_{42}O_{24}$. *Vorkommen.* Im Kraute von Viola tricolor var. arvensis (MANDELIN, *J.* 1883, 1369). — Feine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Wird durch verdünnte Säuren in Quercetin und Glykose gespalten. $C_{42}H_{42}O_{24} + 5H_2O = C_{21}H_{16}O_{11} + 3C_6H_{12}O_6$.

99. Waldivin $C_{18}H_{20}O_{10} + 2\frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* In den Früchten einer Simarubee (Simaba waldivia) (TANRET, *Bl.* 35, 104). — *Darstellung.* Man erschöpft die Früchte mit Alkohol von 70%, verdunstet den Auszug und behandelt den Rückstand mit $CHCl_3$. Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt. — Hexagonale Prismen. Schmilzt unter Färbung bei 230°; spec. Gew. = 1,46. Inaktiv. Schmeckt äufserst bitter. Löslich bei 15° in 600 Thln. Wasser, 6 Thln. Alkohol (von 70%), 190 Thln. absoluten Alkohols; in 30 Thln. kochenden Wassers. Leicht löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Wird von Tannin und ammoniakalischer Bleiacetatlösung gefällt, aber nicht von Bleiessig. Sehr leicht zersetzbar durch Alkalien, unter Abscheidung eines nicht gährungsfähigen Zuckers (?), der rechtsdrehend ist und FEHLING'sche Lösung reducirt.

100. Rother Farbstoff der **Weichselkirschen** (Cerasus acida *Borkh.*) $C_{37}H_{50}O_{25}$ (ROCHLEDER, *J.* 1870, 879). *Darstellung.* Der Kirschensaft wird mit Bleiessig, unter Zusatz von Alkohol, gefällt und der Niederschlag durch H_2SO_4 zerlegt. — Wird durch HCl oder H_2SO_4 in ein Kohlehydrat und einen rothen Farbstoff gespalten, der beim Schmelzen mit Kali viel Essigsäure liefert.

101. Xanthorhamnin (α-Rhamnegin) $C_{48}H_{66}O_{29} + xH_2O$. *Vorkommen.* In den Gelbbeeren — Avignonkörner, graines de Perse —, die Früchte von Rhamnus infectoria *L.* und Rh. tinctoria (KANE, *Berz. Jahresb.* 24, 505; GELATLY, *J.* 1858, 474; SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 774). — *Darstellung.* Man kocht die zerstofsenen Gelbbeeren 10 Stunden lang mit dem dreifachen Gewicht Weingeist (von 85%), filtrirt heifs und presst den Filterinhalt gut aus. Die erhaltenen alkoholischen Lösungen lässt man stehen und giefst sie wiederholt von dem sich abscheidenden, braunen Harze ab, bis gelbe, blumenkohlartige Ausscheidungen erfolgen. Diese werden abfiltrirt, abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute: 12—13% (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 307). — Krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, mikroskopischen Nadeln mit 2 Mol. Krystallalkohol $C_{48}H_{66}O_{29}.2C_2H_6O$. Bei 120° bleibt die alkoholfreie Substanz zurück. Scheidet sich aus wässeriger Lösung harzig ab: versetzt man aber die koncentrirte, wässerige Lösung mit Alkohol und dann mit Aether, so krystallisirt es, bei freiwilligem Verdunsten, in Nadeln. Zerfliefst fast in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$. Reducirt beim Erwärmen Silberlösung (mit Spiegelbildung) und FEHLING'sche Lösung. Bleizucker bewirkt, erst auf Zusatz von NH_3, einen Niederschlag. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelbraune Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Isodulcit und Rhamnetin (LIEBERMANN, HÖRMANN). $C_{48}H_{66}O_{29} + 5H_2O = 4C_6H_{14}O_6 + 2C_{12}H_{10}O_5$. Auch beim Erhitzen auf 130—150° tritt theilweise Spaltung in Zucker und Rhamnetin ein. Färbt gebeizte Zeuge nur sehr schwach; das

Färbende in den Gelbbeeren ist das Rhamnetin. — $K_4.C_{48}H_{62}O_{29}$. Gelber Niederschlag; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (L., H.). — $Pb_2.C_{48}H_{62}O_{29}$. Gelber Niederschlag (GELATLY).

Acetylxanthorhamnin $C_{72}H_{90}O_{41} = C_{48}H_{54}(C_2H_3O)_{12}O_{29}$. *Darstellung.* Aus Xanthorhamnin und Essigsäureanhydrid bei 140° (SCHÜTZENBERGER). — Krystallisirt schwer; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{82}H_{100}O_{46} = C_{48}H_{49}O_{12}(C_2H_3O_2)_{17}$. *Bildung.* Aus Xanthorhamnin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 2245). — Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Rhamnetin (Dimethylquercetin) $C_{12}H_{10}O_5$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 bis 2 Stunden lang eine Lösung von 100 g Xanthorhamnin in 700 g H_2O mit einem Gemisch aus 30 g H_2SO_4 und 60 g H_2O (LIEBERMANN, HÖRMANN). — Intensiv citronengelbes Pulver, krystallisirt am besten aus Phenol, in welchem es in der Wärme reichlich löslich ist. Spurenweise löslich in kochendem Wasser, sehr wenig löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen, Silberlösung sofort schon in der Kälte. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung; Bleiacetat bewirkt darin eine orangefarbene, Kalk- und Barytwasser rothbraune Fällungen. Wird von HJ in CH_3J und Quercetin zerlegt (HERZIG, *M.* 9, 560). Liefert, beim Behandeln mit Natriumamalgam oder beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin und Protokatechusäure (SMORAWSKI, *B.* 12, 1595). Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge glänzend canariengelb und mit Eisensalz gebeizte Zeuge schwarz.

Aethylrhamnetin. *Darstellung.* Aus Rhamnetin, KOH und C_2H_5J (HERZIG, *M.* 9, 556). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—108°.

Acetylrhamnetin. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183—185° (HERZIG, *M.* 9, 550).

Aethylacetylrhamnetin. *Bildung.* Aus Aethylrhamnetin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, *M.* 9, 557). — Schmelzp.: 155—157°.

Dipropionylrhamnetin $C_{18}H_{18}O_7 = C_{12}H_8(C_3H_5O)_2O_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—162° (L., H., *A.* 196, 321).

Dibenzoylrhamnetin $C_{26}H_{18}O_7 = C_{12}H_8(C_7H_5O)_2O_5$. *Darstellung.* Aus Rhamnetin und Benzoësäureanhydrid bei 150° (L., H.). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210—212°.

Dibromrhamnetin $C_{12}H_8Br_2O_5$. *Darstellung.* Man übergiefst 10 Thle. in Eisessig vertheiltes Rhamnetin, unter Abkühlen, mit 14 Thln. Brom (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 321). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Benzol, leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

Diacetyldibromrhamnetin $C_{16}H_{12}Br_2O_7 = C_{12}H_6Br_2(C_2H_3O)_2O_5$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 211—212° (L., H., *A.* 196, 322). Leicht löslich in kochendem Alkohol.

Rhamnin. In den Gelbbeeren ist, aufser dem Xanthorhamnin, noch ein anderes Glykosid (β-Rhamnegin, nach SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 776) enthalten, das wahrscheinlich sehr leicht zersetzbar ist. Zieht man Gelbbeeren mit Wasser von 30—40° aus und lässt den filtrirten, wässerigen Auszug stehen, so scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das in Alkohol und Eisessig viel löslicher ist, als Rhamnetin (LIEBERMANN, HÖRMANN). Dieses Pulver nennt LEFORT (*J.* 1866, 650; 1868, 776) **Rhamnin**, SCHÜTZENBERGER **β-Rhamnetin. Es ist nicht isomer mit Rhamnetin.**

102. Xylosteïn. *Vorkommen.* In den Beeren von Lonicera Xylosteum (HÜBSCHMANN, ENZ, *J.* 1856, 691). — Krystallisirt.

XIV. Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

1. Absinthiin $C_{20}H_{28}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* Im Wermuthkraut (von Artemisia Absinthium) (KROMAYER, *J.* 1861, 745). — *Darstellung.* Man zieht Wermuthkraut wiederholt mit heifsem Wasser aus, behandelt die wässerigen Auszüge mit frisch ausgeglühter Thierkohle und entzieht der Kohle das Absinthiin durch Alkohol. Der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand mit etwas Wasser versetzt, mit Bleiessig gefällt und das Filtrat durch H_2S entbleit. Es liefert dann beim Verdunsten unreines Absinthiin, das man in Alkohol löst und durch Gerbsäure fällt. Den Niederschlag zerlegt man durch PbO. — Gelbliche, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—125°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmeckt intensiv bitter, wermuthartig. Löst sich in Vitriolöl zu einer bräunlichen, dann grünlichblauen Flüssigkeit.

Scheidet, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, ein Harz ab. Löslich in Alkalien mit braunrother Farbe. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Gerbsäure einen pflasterartigen Niederschlag.

Acorin (?) s. S. 323.

2. In Agaricus atrotomentosus (der sich im Herbste in Tannenwaldungen, besonders an alten Strünken, findet) ist ein **chinonartiger Körper** $C_{11}H_8O_4$ enthalten (THÖRNER, *B.* 11, 533). — *Darstellung.* Der getrocknete Schwamm wird mit Aether ausgekocht, der Aether verdunstet, der Rückstand in Alkali gelöst, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann durch HCl gefällt. — Dunkelbraune, metallglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt unter Verkohlung oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, Ligroïn, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig mit weinrother Farbe. Löst sich in Alkalien mit schmutziggelber Farbe, unlöslich in Kalk- und Barytwasser. Absorptionsspektrum der rothen alkoholischen Lösung und der mit einer Spur NH_3 versetzten Lösung: THÖRNER, *B.* 12, 1630. Wird von Oxydationsmitteln (CrO_3, $KMnO_4$, koncentrirter Salpetersäure) total verbrannt; mit verdünnter Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Pikrinsäure und eine kleine Menge eines Nitrokörpers. Mit $NaHSO_3$ entsteht bei 150—160° ein in braunschwarzen Nadeln krystallisirendes Reduktionsprodukt. Zink- und Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure liefern ein gelbgraues, krystallinisches Reduktionsprodukt, das sehr leicht — schon durch längeres Kochen mit Alkohol — wieder in den ursprünglichen Körper übergeht. Mit Zn und HCl entsteht daneben ein farbloser, in Alkohol leicht löslicher Körper, der aus Aether in Nadeln krystallisirt, bei 162—164° schmilzt, sich aber nicht wieder in die Stammsubstanz $C_{11}H_8O_4$ umwandeln lässt. — Verbindet sich mit Basen. — Das Ammoniaksalz ist ein krystallinisches, schmutzig grünes Pulver, das sich in Wasser leicht löst mit violetter Farbe, in kochendem, absolutem Alkohol aber kaum löslich ist. — Das Baryumsalz ist ein schmutzig fleischfarbener, krystallinischer Niederschlag.

Diacetat $C_{15}H_{12}O_6 = C_{11}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. *Darstellung.* Aus dem Körper $C_{11}H_8O_4$ und Essigsäureanhydrid bei 150° (TH., *B.* 11, 534). — Kleine, rothgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 238—240°.

3. **Aloïn** $C_{17}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* Ist der wirksame (abführende) Bestandtheil der Barbadoes-Aloë (SMITH, *J.* 1850, 545; STENHOUSE, *A.* 77, 208); findet sich auch in der Socotrina-Aloë (GROVES, *J.* 1856, 680). Aloë ist der eingedickte Saft aus den Blättern einiger Aloëarten. Auf Curaçao verwendet man Aloë vulgaris, am Cap: Al. africana und Al. plicatilis, in Westindien: Al. socotrina, Al. arborescens, Al. lingua u. a. — In der Medicin wird nur die durchsichtige Aloë (vom Cap, früher von der Insel Socotora) benutzt. Die undurchsichtige Aloë kommt als Barbadoes-Aloë (von Barbadoes, Jamaika), Curaçao-Aloë und Leber-Aloë (Arabien, Bombay) in den Handel. Sie verdankt ihre Undurchsichtigkeit dem gröfserem Gehalte an krystallisirtem Aloïn. Aloë wird auch zum Färben benutzt, indem man sie durch Kochen mit Salpetersäure in Chrysamminsäure u. s. w. überführt. — *Darstellung.* 1 Thl. Leber-Aloë wird in 2 Thln. Wasser von 90—95° gelöst und die abgegossene Lösung 10—12 Tage lang stehen gelassen. Das ausgeschiedene Aloïn löst man in 2 Thln. Wasser von 60—65°, lässt wieder stehen und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Alkohol um. — Barbadoes-Aloë wird in $1\frac{3}{4}$ Thln. Wasser von 90—95° gelöst und der Lösung, nach dem Erkalten, $\frac{1}{4}$ Thl. Wasser zugegeben (ORLOWSKI, *Fr.* 5. 309). — Kleine, blass schwefelgelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Hält, nach dem Trocknen im Vakuum, $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, das bei 100° entweicht. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Schmeckt anfangs süfslich, dann intensiv bitter. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, viel leichter in der Wärme. Sehr leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien zu orangegelben Lösungen, welche an der Luft, durch Sauerstoffabsorption, dunkler werden. Giebt nur mit Bleiessig einen tiefgelben Niederschlag. Sehr leicht veränderlich; zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser. Rohe Aloë liefert bei der Destillation mit Aetzkalk: Xylolalkohol $C_8H_{10}O$, Aceton und Kohlenwasserstoffe (REMBOLD, *A.* 138, 186). Beim Schmelzen von Socotrina-Aloë mit Aetzkali werden Orcin, p-Oxybenzoësäure (HLASIWETZ, *A.* 134, 287) und Alorcinsäure $C_9H_{10}O_3$ gebildet. Aloë liefert, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Paracumarsäure $C_9H_8O_3$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë entsteht zunächst Aloëresinsäure $C_7H_3NO_6$ (bildet braune, nicht krystallisirbare Salze), dann Aloëtinsäure $C_7H_2N_2O_5$ (krystallinisches, orangegelbes Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser) und zuletzt Chrysamminsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$, Oxalsäure und Pikrinsäure (MULDER, *J.* 1849, 330). Das krystallisirte Aloïn liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* 1, 105). Chlor und Brom wirken auf Aloïn sub-

stituirend. Durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische (Cap-) Aloëlösung wird Chloranil C_6Cl_4O gebildet (FINCKH, *A.* 134, 241).

Reaktion auf Aloë. Man schüttelt eine alkoholische Aloëtinktur mit Benzol, gieſst die Benzollösung ab, versetzt sie mit einigen Tropfen NH_3 und erwärmt, unter leichtem Schütteln. Die Ammoniakschicht färbt sich violettroth (BORNTRÄGER, *Fr.* 19, 166). — Reaktionen auf Aloïn: DIETRICH, *Fr.* 26, 270. — Nachweis von Aloë in Liqueuren u. s. w.: BORNTRÄGER, *Fr.* 19, 165; DRAGENDORFF, LENZ, *Fr.* 21, 226.

Trichloraloïn $C_{17}H_{15}Cl_3O_7 + xH_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen einer Lösung von Aloïn in rauchender Salzsäure in ein Gemisch von $KClO_3$ und rauchender Salzsäure (GROVES, *Z.* 1871, 700). — Glänzende, gelbe Prismen (aus Alkohol). Ist bei 120° wasserfrei. Sehr leicht löslich in NH_3. Beständiger als Aloïn. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Oxalsäure und Pikrinsäure, aber weder Chysamminsäure, noch Aolëtinsäure.

Tribromaloïn $C_{17}H_{15}Br_3O_7$. Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). In kaltem Wasser und Alkohol, weniger löslich als Aloïn, sehr leicht löslich in heiſsem Weingeist (STENHOUSE, *A.* 77, 212).

Aloëtinsäure (Tetranitroanthrachinon) $C_7H_2N_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O = C_{14}H_4(NO_2)_4O_2 + H_2O$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Aloë mit Salpetersäure (SCHUNCK, *A.* 39, 1; MULDER, *A.* 72, 286). — *Darstellung.* 1 Thl. Cap-Aloë wird in einer Retorte mit 8 Thln. koncentrirter Salpetersäure übergossen und sobald die heftige Einwirkung vorüber ist, die Säure gröſstentheils abdestillirt und der Rückstand mit 4 Thln. koncentrirter Salpetersäure gekocht, bis ein starker grüngelber Niederschlag entsteht. Man verdünnt hierauf mit Wasser, filtrirt und verdampft den Niederschlag mit einer Lösung von Kaliumacetat im Wasserbade zur Trockne. Dem Rückstande entzieht man, durch kaltes Wasser, aloëtinsaures Kalium, während chrysamminsaures und pikrinsaures Kalium ungelöst bleiben. Aus dem Kaliumsalze wird, durch Baryumacetat, aloëtinsaures Baryum bereitet und dieses mit verdünnter Salpetersäure zerlegt (FINCKH, *A.* 134, 236). — Gelbes, amorphes Pulver. Verliert bei 120° das Krystallwasser. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in kochendem, mit purpurrother Farbe; leicht löslich in Weingeist. Verpufft beim Erhitzen. Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, Chrysamminsäure und dann Pikrinsäure. Schwefelalkalien geben ein blaues Reduktionsprodukt. Kräftige Säure. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser mit Purpurfarbe löslich; die übrigen Salze sind schwer oder unlöslich.

Salze: FINCKH. — $Ba(C_7HN_2O_5)_2$ (bei 120°). Warzige Krusten; in kaltem Wasser weniger löslich als das Kaliumsalz. (Das Kaliumsalz krystallisirt schwer.) — $Ag.\bar{A}$. Schwarzrothes Pulver, unlöslich in Wasser.

Reduktionsprodukt $C_{14}H_8N_2O_7$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Digeriren von Aloëtin mit einer koncentrirten, wässerigen Lösung von K_2S oder $(NH_4)_2S$ (FINCKH, *A.* 134, 240). — Dunkelblaue, kupferglänzende Masse. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe.

Barbaloïn $C_{16}H_{18}O_7$. Während nach STENHOUSE in der Barbadoes-Aloë das Aloïn $C_{17}H_{18}O_7$ vorkommt, giebt TILDEN (*B.* 8, 1600) dem Aloïn aus Barbadoes-Aloë (Zanzibar-Varietät) die Formel $C_{16}H_{18}O_7$, welche auch SCHMIDT (*J.* 1876, 873; vgl. *B.* 8, 1275) bestätigt fand. — Zur Darstellung von Barbaloïn kocht man die Aloë mit 7—8 Thln. Wasser, das mit HCl schwach angesäuert ist, lässt 24 Stunden stehen und dampft dann zum Syrup ein (TILDEN, *J.* 1872, 481). — Das Barbaloïn hält wechselnde Mengen Krystallwasser. Es liefert mit Salpetersäure Chrysamminsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub wird eine sehr kleine Menge Methylanthracen gebildet. Chlor erzeugt Trichloraloïn. Mit Bromwasser wird in gelben Nadeln krystallisirendes Tribromaloïn erhalten (S.).

Cap-Aloë. Nach KOSSMANN (*J.* 1863, 596) soll der in Wasser und Alkohol lösliche Antheil der Cap-Aloë der Formel $C_{17}H_{22}O_{10}$ entsprechen. Der lösliche Antheil soll beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und zwei harzige Säuren $C_{15}H_{16}O_7$ und $C_{30}H_{34}O_{15}$ zerfallen. Auch der unlösliche Antheil soll ein Glykosid sein (?).

Nataloïn $C_{25}H_{28}O_{11}$. *Vorkommen.* In der Natal-Aloë (FLÜCKIGER, *Bl.* 17, 328; TILDEN, *Bl.* 18, 182). — Wasserfreie Krystalle. Fängt bei 160° an, sich zu zersetzen. Die Lösung in Vitriolöl nimmt, auf Zusatz einer Spur Salpeter, eine grüne Färbung an, die bald roth und dann blau wird. (Charakteristisch; Unterschied der Natalaloë von anderen Aloëarten). Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, Oxalsäure und Pikrinsäure, aber keine Chrysamminsäure. Beim Schmelzen mit Kali werden β-Orcin und p-Oxybenzoësäure gebildet (T.).

Hexacetylnatalaloïn $C_{37}H_{40}O_{17} = C_{25}H_{22}(C_2H_3O)_6O_{11}$. *Darstellung.* Aus Natalaloïn und Acetylchlorid (TILDEN). — Rhombische Tafeln.

Socotrinaloïn $C_{15}H_{16}O_7$. *Vorkommen.* In der Socotrinaaloë (SOMMARUGA, *J.* 1874, 899). Daneben ist eine kleine Menge (2%) des gewöhnlichen Aloïns $C_{17}H_{18}O_7$

darin enthalten (CZUMPELIK, *J.* 1865, 572). — Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Aloëtinsäure, Chrysamminsäure und Oxalsäure. Mit Chromsäuregemisch wird Aloëxantin gebildet.

Aloëxantin $C_{15}H_{10}O_6$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Barbaloïn oder Socotrinaloïn mit Chromsäuregemisch (TILDEN, *J.* 1877, 908). Der erhaltene Niederschlag wird aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt und dann sublimirt. — Orangefarbene Nadeln und Körner (aus Essigäther). Schmilzt theilweise bei 260—265°. Leicht löslich in Wasser, und daraus durch Säuren fällbar. Kaum löslich in CS_2 und $CHCl_3$, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in Essigsäure und Essigäther. Löst sich in Aetznatron mit hellkirschrother Farbe, die Lösung zeigt keine Absorptionslinien. Löst sich in kalter, rauchender Salpetersäure unter Bildung von Aloëtinsäure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, eine blaue Masse. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Methylanthracen gebildet.

Acetylaloëxantin $C_{17}H_{12}O_7 = C_{15}H_9(C_2H_3O)O_6$. *Bildung.* Aus Aloëxantin und Essigsäureanhydrid (TILDEN). — Gleicht dem Aloëxantin.

4. Anemonin $C_{15}H_{12}O_6$. *Vorkommen.* In dem Kraute von Anemone pulsatilla, An. pratensis und An. nemorosa; wird durch Destillation des frischen Krautes von An. pulsatilla mit Wasser gewonnen (LOEWIG, WEIDMANN, *A.* 32, 276; FEHLING, *A.* 38, 278; BECKURTS, *Fr.* 25, 286). — Rhombische Krystalle (FRANKENHEIM, *J.* 1850, 509). Schmelzp.: 152° (B.); 156° (HANRIOT, *Bl.* 47, 684). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem; sehr wenig löslich in kochendem Aether oder Wasser; löslich in $CHCl_3$. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe, dabei in Anemonsäure übergehend. Zersetzt sich beim Behandeln mit koncentrirter Salzsäure. — $PbO.C_{15}H_{12}O_6$. Wird durch Kochen von Anemonin mit Bleioxyd erhalten (FEHLING). Löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, aber nicht in Alkohol.

Tetrabromid $C_{15}H_{12}Br_4O_6$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Anemonin in $CHCl_3$ (HANRIOT, *Bl.* 47. 685). — Oktaëder (aus Benzol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Liefert, mit Zn und HCl, Hydroanemonin.

Hydroanemonin $C_{15}H_{20}O_6 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Anemoninbromid mit Zn und HCl (HANRIOT). — Grofse Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 78°. Siedet unzersetzt bei 210—212° bei 10 mm. Wird von Essigsäureanhydrid nicht verändert.

Anemonsäure $C_{15}H_{14}O_7$. Wird am leichtesten erhalten durch Auflösen von Anemonin in warmem Barytwasser. Aus der mit CO_2 behandelten Flüssigkeit fällt Bleizucker ein hellgelbes Salz $Pb_2.C_{15}H_{10}O_7$ (?) (FEHLING). Die freie Säure ist amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether (BECKURTS, *J.* 1885, 1813).

5. Apiol (Petersiliencampher) $C_{12}H_{14}O_4$. *Vorkommen.* In den Petersiliensamen (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 301; GERICHTEN, *B.* 9, 1477). — *Darstellung.* Verflüchtigt sich bei der Destillation des Samens mit Wasser. Oder: man zieht die Samen mit Alkohol aus, destillirt den Alkohol ab und behandelt den Rückstand mit Aether, wobei Apiol in Lösung geht (GERICHTEN). — Sehr lange Nadeln von schwachem Petersiliengeruche. Schmelzp.: 30°; spec. Gew. = 1,015 (G.). Siedep.: 294°; 179° bei 34 mm (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 913). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Liefert, mit Salpetersäure, Oxalsäure. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht Apiolaldehyd. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Apiolsäure und der Körper $C_{12}H_{16}O_6$. Natrium und wässerige Kalilauge sind ohne Einwirkung. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Isapiol.

Tribromapiol $C_{12}H_{11}Br_3O_4$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen einer Lösung von 2 Thln. Brom in CS_2 in eine Lösung von 1 Thl. Apiol in CS_2 (GINSBERG, *B.* 21, 2514). — Flache Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 88—89°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Isapiol $C_3H_5.C_9H_9O_4$. *Bildung.* Bei 10—15stündigem Kochen von 25 g Apiol mit 50 g KOH und 250 ccm absolutem Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 1621; GINSBERG, *B.* 21, 1192; vgl. GERICHTEN, *B.* 9, 1478). Man giefst in 1 l Wasser und krystallisirt den abfiltrirten und abgepressten Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Grofse Blätter oder quadratische Tafeln. Schmelzp.: 55—56°; Siedep.: 303—304°; 189° bei 33 mm (C., S.). Unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, leicht löslich in Aether, Essigäther, Aceton, Benzol und in heifsem Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu Apiolsäure $C_{10}H_{10}O_6$ und Apiolaldehyd $C_{10}H_{10}O_5$ oxydirt; überschüssiges $KMnO_4$ erzeugt nur Oxalsäure und Essigsäure. Mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 entstehen Apiolaldehyd, Acetaldehyd und Essigsäure.

Tribromisapiol $C_{12}H_{11}Br_3O_4$. *Darstellung.* Wie bei Tribromapiol (GINSBERG, *B.* 21, 2515). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 120°.

Verbindung $C_{12}H_{16}O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Apiolsäure, beim allmählichen Eintragen von 24 g $KMnO_4$, gelöst in 950 ccm Wasser, in ein warmes Gemisch aus 6 g Apiol und 600 ccm kalihaltigem Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 1623). Man erwärmt schliefslich 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, lässt dann erkalten und zieht 12—15 Mal mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung und befreit den Rückstand, durch Einleiten von Wasserdampf, von Apiol. — Kleine, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 122°. Schwer löslich in Aether, leichter in heifsem Alkohol, Wasser und Benzol; unlöslich in Alkalien.

Apiolsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3O)_2.C_7H_3O_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Apiol oder Isapiol durch $KMnO_4$ (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 1624). — *Darstellung.* Siehe die Verbindung $C_{12}H_{16}O_6$ (s. o.). Man trägt allmählich 32 g $KMnO_4$, gelöst in 1600 ccm Wasser, in ein heifses Gemisch aus 8 g Isapiol und 800 g kalihaltigem Wasser ein. Die durch Aether von der Verbindung $C_{12}H_{16}O_6$ befreite Lösung wird abfiltrirt, koncentrirt, mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 175°. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Beim Schmelzen mit KOH entstehen Essigsäure und Oxalsäure. Wird von verdünnter H_2SO_4 bei 140° in CO_2 und Apion $C_9H_{10}O_4$ (s. u.) gespalten. Beim Erhitzen mit HJ werden zwei Moleküle CH_3J erhalten (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 2132). Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in eine eisessigsaure Lösung von Apiolsäure entsteht ein bei 118° schmelzender **Körper** $C_8H_8N_2O_7$ (?), der (aus Essigsäure) in langen Nadeln krystallisirt und sich nicht in Alkalien löst (C., S., *B.* 21, 2133). — $Ca.\bar{A}_2$. Glasglänzende Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend.

Methylester $C_{11}H_{12}O_6 = C_{10}H_9O_6.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 71—72° (CIAMICIAN, SILBER).

Apion $C_9H_{10}O_4$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 130—140° von 3 g Apiolsäure mit 45 ccm verdünnter H_2SO_4 (1 : 3) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 1630). — Nadeln. Schmelzp.: 79°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und in siedendem Alkohol.

Dibromapion $C_9H_8Br_2O_4$. *Bildung.* Man erwärmt 2 g Apiolsäure, gelöst in 20 ccm Eisessig, 5 Minuten lang mit überschüssigem Brom (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 2131). Entsteht auch beim Bromiren von Apiolaldehyd (gelöst in CS_2 oder Eisessig) (C., S.). — Säulen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99—100°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in warmem Aether.

Apiolaldehyd $C_{10}H_{10}O_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Apiol oder Isapiol durch CrO_3 (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 1626; vgl. GINSBERG, *B.* 21, 1193). — *Darstellung.* Man giefst die Lösung von 6 g CrO_3 in 100 ccm Essigsäure (spec. Gew. = 1,06) in eine Lösung von 4 g Isapiol in 40 ccm Eisessig (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 2130). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 102°, Siedep.: 315°. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Wird von $KMnO_4$ zu Apiolsäure oxydirt. Liefert, beim Auflösen in (3 Thl.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48), Oxalsäure und ein bei 116° schmelzendes **Nitroderivat,** das in goldglänzenden Nadeln krystallisirt (GINSBERG, *B.* 21, 1193). Beim Erwärmen mit 20 Thln. Brom entsteht aus diesem Nitroderivat ein **Körper** $C_{10}H_8Br_4O_2$, der (aus Alkohol) in silberglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 159° schmilzt (G., *B.* 21, 2516).

Apiolaldoxim $C_{10}H_{11}NO_5 = C_9H_9O_4.CH:N.OH$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—161° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 1628). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Aether und in heifsem Alkohol.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}NO_6 = C_{10}H_{10}O_4.N.OC_2H_3O$. *Bildung.* Aus Apiolaldoxim und Essigsäureanhydrid (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 2130). — Lange, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_7H_7NO_5$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen der Lösung von 1 g Apiolaldehyd in 10 ccm Eisessig in 40 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 1629). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138°.

6. Arnicin $C_{20}H_{30}O_4$. *Vorkommen.* Im Kraut und den Blüthen von Arnica montana (WALZ, *J.* 1860, 544); in kleiner Menge auch in den Wurzeln dieser Pflanze (WALZ, *J.* 1861, 753). — Goldgelbe Masse. Leicht löslich in Alkalien. Ist vielleicht ein Glykosid. — Nach PAVESI (*J.* 1859, 584) ist das Arnicin ein dunkelgelbes, zähes Harz von bitterem Geschmacke. Es ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol und Aether.

7. Asclepion $C_{20}H_{34}O_3$. *Vorkommen.* Im Milchsafte von Asclepias syriaca (LIST, *A.* 69, 125). — *Darstellung.* Man schneidet die Pflanzen zur Zeit der Blüthe dicht über dem Boden ab, sammelt den ausfliefsenden Saft, bringt ihn durch Erhitzen zum Gerinnen und entzieht dem Coagulum das Asclepion durch Aether. — Blumenkohlähnliche Krystall-

masse. Schmelzp.: 104°. Geschmacklos. Unlöslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in Aether. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert. Nicht flüchtig.

8. Asebotoxin (Andromedotoxin) $C_{31}H_{51}O_{10}$ (?). *Vorkommen.* In den Blättern von Andromeda Japonica *Thunb.* (Japan) (Eykman, *R.* 1, 225; vgl. Plugge, *R.* 1, 224, 285), und von Andr. polifolia *L.* (Plugge, *R.* 2, 327; 4, 422). In den Blättern von Rhododendron ponticum *L.* (Zaayer, *R.* 5, 313). Wird den Blättern durch Wasser entzogen. Der wässerige Auszug wird, nach einander, mit Bleizucker und Bleiessig gefällt, die von den Niederschlägen abfiltrirte Lösung durch H_2S entbleit und bei 36—37° im luftverdünnten Raume auf ein kleines Volumen eingeengt. Den Rückstand schüttelt man wiederholt mit $CHCl_3$, verdunstet die Chloroformlösung, wäscht den Rückstand mit Aether, löst ihn dann in Alkohol und fällt mit Aether (Zaayer, *R.* 5, 313). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 229° (Zaayer). Wasser löst bei 12° 2,81%, bei Siedehitze aber nur 0,87%. Bei 12° löst Alkohol (spec. Gew. = 0,821) 11,7%, Fuselöl 1,14%, $CHCl_3$ 0,26%, käuflicher Aether 0,07%, Benzol 0,004%. Unlöslich in Ligroïn. Fast unlöslich in CS_2. Die Lösung in Wasser, Alkohol und Fuselöl ist linksdrehend, (für Wasser und bei p = 2,8%, t = 12°, ist $[\alpha]_D = -9,7°$); jene in $CHCl_3$ rechtsdrehend (bei p = 0,41%, t = 12°, ist $[\alpha]_D = +10,1°$). Reagirt neutral. Indifferent. Färbt sich beim Erhitzen mit verdünnter HCl roth. Mit Phosphorsäure (von 25%) entsteht eine himbeerrothe Färbung. Wirkt heftig brechenerregend. In Natronlauge weniger löslich als in NH_3 oder Eisessig. Wird nicht gefällt durch Bleiessig und Bleizucker. Färbt sich beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 rosenroth. Sehr giftig.

9. Athamantin $C_{24}H_{30}O_7$. *Vorkommen.* In der Wurzel und den halbreifen Samen von Athamanta Oreoselinum *L.* (Schnedermann, Winckler, *A.* 51, 315; Geyger, *A.* 110, 359). — *Darstellung.* Man zieht die Wurzel oder Samen mit 3 Thln. Weingeist (von 80%) bei 50—60° aus, verdunstet den Auszug zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether. Das aus dem Aether geschiedene Athamantin wird wiederholt aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. — Wavellitähnliche Krystallgruppen. Schmelzp.: 79°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in schwachem Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt flüchtig; entwickelt beim Erhitzen Valeriansäure. Absorbirt direkt Salzsäuregas und SO_2, unter Bildung von krystallisirten, sehr unbeständigen Verbindungen, die beim Erwärmen, zersetzt werden, unter Bildung von Oreoselin und Valeriansäure. Beim Erwärmen mit wässerigen Säuren und mit Kalilauge tritt Spaltung in Valeriansäure und Oreoselin ein. $C_{24}H_{30}O_7 + H_2O = C_{14}H_{12}O_4 + 2C_5H_{10}O_2$. — $C_{24}H_{30}O_7.2HCl$. Krystallpulver (S., W.).

Chlorathamantin $C_{24}H_{29}ClO_7$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkoholischen Athamantinlösung mit Chlorwasser (Geyger). — Gelbes Harz.

Trinitroathamantin $C_{24}H_{27}N_3O_{13} = C_{24}H_{27}(NO_2)_3O_7$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Athamantin in kalter, rauchender Salpetersäure (Geyger). — Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Aether und NH_3.

Oreoselin $C_{14}H_{12}O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Athamantin mit Säuren (Schnedermann, Winckler, *A.* 51, 321). Beim Erwärmen von Peucedanin $C_{16}H_{16}O_4$ mit Säuren (Hlasiwetz, Weidel, *A.* 174, 70). $C_{16}H_{16}O_4 + 2HCl = C_{14}H_{12}O_4 + 2CH_3.Cl$. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali zerfällt Peucedanin in Oreoselin (Wagner, *J.* 1854, 639) und Ameisensäure (Heut, *A.* 176, 73).

Es ist noch nicht sicher festgestellt, dass das Oreoselin aus Peucedanin mit jenem aus Athamantin identisch ist. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf Oreoselin aus Peucedanin — Aeufserst feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156° (H.), 170° (Hl., W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Aether und Benzol, etwas weniger in CS_2, löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und durch Bleizucker nicht gefällt. Löst sich, beim Erwärmen, in verdünnter Kalilauge mit gelber Farbe; schwerer in NH_3. Löst sich mit gelber Farbe in Vitriolöl, die Lösung hat eine charakteristische blaugrüne Fluorescenz. Lässt sich im Wasserstoffstrome, unter nur geringer Zersetzung, sublimiren. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Resorcin und Essigsäure. $C_{14}H_{12}O_4 + 2H_2O = 2C_6H_6O_2 + C_2H_4O_2$.

Acetyloreoselin $C_{16}H_{14}O_5 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Oreoselin mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (Hlasiwetz, Weidel). — Feine, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°.

Isovaleryloreoselin $C_{19}H_{20}O_5 = C_{14}H_{11}(C_5H_9O)O_4$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—97° (H., W.). Zerfällt, beim Erwärmen im Salzsäurestrome, in Oreoselin und Isovalerylchlorid.

Oreoselon $C_{14}H_{10}O_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Athamantin mit Salzsäuregas (Schnedermann, Winckler, *A.* 51, 320). $C_{24}H_{30}O_7 = C_{14}H_{10}O_3 + 2C_5H_{10}O_2$ (Valeriansäure). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Das geschmolzene Oreoselon scheidet

sich aus den Lösungen amorph ab. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Wenig löslich in verdünnter Kalilauge.

10. Baphiin $C_{12}H_{10}O_4$. *Vorkommen.* Im Holze von Baphia nitida (ANDERSON, *J.* 1876, 896). — Blätter. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in CS_2 und Benzol, unlöslich in Wasser. Geht durch Kochen mit wässeriger Kalilauge in unlösliches **Baphinitin** $(C_4H_4O)_x$ über; führt man das Kochen bei Luftabschluss aus, so entstehen Baphinitin, **Baphiniton** $C_{26}H_{26}O_6$ und ein bei 164,1° schmelzender Körper. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird **Baphiasäure** $C_{24}H_{22}O_{10}$ (?) gebildet, die sich leicht in Alkohol und Aether löst.

11. Bergenin $C_6H_8O_4$. *Vorkommen.* In Saxifragaarten (GARREAU, MACHELART, *J.* 1880, 1072). — Krystallinisch. Schmeckt bitter. Löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt weder beim Behandeln mit verdünnten Säuren noch mit Fermenten Glykose.

12. Betulin $C_{36}H_{60}O_3$. *Vorkommen.* In der Birkenrinde (LOWITZ, *Crell's Annalen* 2, 312; HÜNEFELD, *J. pr.* 7, 53; HESS, *A.* 29, 135; MASON, *Berz. Jahresb.* 12, 242; STÄHELIN, HOFSTETTER, *A.* 51, 79). — *Darstellung.* Die äufsere, helle Birkenrinde wird durch Auskochen mit Wasser von Gerbstoff u. s. w. befreit, dann getrocknet und wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Man destillirt den Alkohol ab und krystallisirt das ausgeschiedene Betulin zweimal aus $CHCl_3$ und dann aus Alkohol um. — Oder man löst das rohe Betulin in warmer alkoholischer Kalilauge und reinigt es noch einmal durch Umkrystallisiren aus Alkohol (WYLEZINSKY, *Nachrichten vom technologischen Institut in St. Petersburg*, 1877, 351). — Krystallbüschel aus glänzenden, feinen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 251—252° (W.), 258° (kor.) (HAUSMANN, *A.* 182, 369). Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in langen Nadeln. Bei starkem Erhitzen entwickelt es nach Juchten riechende Dämpfe. Löslich in 148,5 Thln. kaltem und in 23,4 Thln. siedendem Alkohol (von 98%), in 250,5 Thln. kaltem und in 32,5 Thln. siedendem Aether, in 20 Thln. siedendem Chloroform, in 417 Thln. kaltem und in 32,3 Thln. siedendem Benzol (H.). Es lösen bei 15° 100 ccm Chloroform 1,38 g, 100 ccm Aether 0,65 g und 100 ccm Alkohol (von 90%) 0,38 g Betulin (W.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroïn, fast gar nicht in CS_2; leicht löslich in Essigäther und in heifsem Eisessig. Das bei 100° getrocknete Betulin geht bei 120—130° in das Anhydrid $C_{36}H_{58}O_2$ über (W.). Betulin wird beim Kochen mit Kalilauge nicht verändert; Natriumamalgam ist darauf ohne Wirkung. Bei der trocknen Destillation entstehen Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt von 160° bis oberhalb 300° steigt. Sie absorbiren an der Luft Sauerstoff und verharzen; sie entsprechen der Formel $(C_{10}H_{16})_x$, die sehr nahe übereinstimmend mit der Formel $C_{36}H_{54} = C_{36}H_{60}O_3 - 3H_2O$ (W.). Bei der Destillation von Betulin mit P_2O_5 entstehen bei 140° bis über 300° siedende Oele, von denen der bei 245—250° übergehende Antheil der Formel $C_{11}H_{16}$ entspricht (PATERNÒ, SPICA, *B.* 11, 153). Auch beim Behandeln mit P_2S_5 resultirt ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen; das Hauptprodukt siedet bei 250—255° und entspricht vielleicht der Formel $C_{12}H_{18}$ (FRANCHIMONT, *B.* 12, 8). Von Salpetersäure wird Betulin zu Betulinamarsäure oxydirt, von CrO_3 zu Betulinsäure.

Diacetat $C_{40}H_{64}O_5 = C_{36}H_{58}(C_2H_3O)_2O_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Betulin mit Essigsäureanhydrid auf 125° (HAUSMANN; WYLEZINSKY). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 217° (H.). Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in Betulin und Essigsäure.

Betulinamarsäure $C_{36}H_{52}O_{16}$. *Darstellung.* Man löst Betulin in 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) und verdunstet die Lösung zur Trockne (HAUSMANN). — Scheidet sich aus der Lösung in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) krystallinisch ab. Sehr schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Erhitzen auf 110° in das **Anhydrid** $C_{36}H_{48}O_{14}$ über, welches der Säure ähnelt und bei 181° schmilzt. — $K_4.C_{36}H_{40}O_{12}$. *Darstellung.* Man verdampft die Lösung von Betulinamarsäure in K_2CO_3 zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol (von 95%) aus. — Gelbbraune, hygroskopische Masse. Mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ giebt es gelblichweifse Niederschläge: $Ca_2.C_{36}H_{40}O_{12} + Ba_2.C_{36}H_{40}O_{12}$. — Durch Behandeln von Betulinamarsäure mit $CaCO_3$ und Wasser und Verdampfen der Lösung scheidet sich ein flockiges Salz $Ca_2.C_{36}H_{48}O_{16}$ ab. — Aus einer alkoholischen Betulinamarsäurelösung wird durch alkoholisches Bleiacetat ein gelblichweifser Niederschlag $Pb_2.C_{36}H_{48}O_{16}$ gefällt. — $Cu_2.C_{36}H_{48}O_{16}$. Grüner Niederschlag.

Aethylester $C_{44}H_{68}O_{14} = C_{36}H_{48}O_{16}(C_2H_5)_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen der Säure mit Alkohol und HCl auf 120° (H.). — Hellbraune Masse. Schmelzp.: 117°. Löslich in Alkalien.

Betulinsäure $C_{36}H_{54}O_6$. *Darstellung.* Durch Eintragen von CrO_3 in eine eisessigsaure Betulinlösung (HAUSMANN). — Weißes Pulver. Schmelzp.: 195°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Pb_3(C_{36}H_{51}O_6)_2$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleiacetat.

13. Calycin $C_{18}H_{12}O_5$ *Vorkommen.* In der auf Birken, Eichen, Kiefern u. s. w. wachsenden, gelben Flechte Calycium chrysocephalum (HESSE, *B.* 13, 1816). Wird aus der Flechte durch Auskochen mit Ligroïn gewonnen. — Rothgelbe Prismen. Schmelzp.: 240°. Sublimirt unverändert. Sehr wenig löslich in kaltem Ligroïn, Aether, Alkohol, Eisessig, etwas besser in $CHCl_3$, und namentlich in heißem Eisessig. Geht beim Erwärmen mit Alkalikarbonaten, auch bei längerem Kochen mit $BaCO_3$ und Wasser, unter Wasseraufnahme, in Calycinsäure über, die goldgelb, in Wasser ziemlich leicht und in Aether leicht löslich ist. Beim Erwärmen der Lösungen zerfällt die Säure wieder in Calycin und Wasser. Calycin zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Kalilauge, in Oxalsäure und α-Toluylsäure. $C_{18}H_{12}O_5 + 3H_2O = C_2H_2O_4 + 2C_8H_8O_2$. Essigsäureanhydrid wirkt auf Calycin nicht ein.

14. Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$. *Vorkommen.* In den spanischen Fliegen (Lytta vesicatoria) (ROBIQUET; THIERRY, *A.* 15, 315) und einigen anderen Käfern (Mylabris cichorii u. a. zu etwa 0,4% (WARNER, *J.* 1857, 566; FERRER, *J.* 1860, 597). BLUHM (*Z.* 1865, 676) fand in den spanischen Fliegen 0,26% und in Mylabris quatuordecimpustulata 0,49% Cantharidin. — Nach warmen Tagen, Ende Mai und im Juni, werden die erstarrten Thierchen bei Sonnenaufgang von den Bäumen (Eschen, Hollunder, Jasmin) abgeschüttelt und durch Aetherdämpfe oder CS_2 in Flaschen getödtet. — *Darstellung.* Man rührt pulverisirte Canthariden mit $^1/_3$ Thl. gebrannter Magnesia zum Brei an, den man im Wasserbade zur Trockne bringt. Den Rückstand übersättigt man mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und das zurückgebliebene Cantharidin mit CS_2 gewaschen und aus $CHCl_3$ oder Alkohol umkrystallisirt (BLUHM). Darstellung nach DIETRICH, *J.* 1880, 1004. — Trimetrische Tafeln (MARIGNAC, *J.* 1855, 755; HAUSHOFER, *J.* 1882, 366). Schmelzp.: 218° (korr.) (PICCARD, *B.* 10, 1504); Dampfdichte = 6,5 (gef.) (PICCARD). Löslich in 30000 Thln. kaltem und in 15000 Thln. heißem Wasser, dem 1% Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,84) zugesetzt ist; leicht löslich in Ameisensäure, namentlich in starker (DIETERICH, *Fr.* 23, 283; 25, 251). Es lösen bei 18° 100 Thle. Alkohol (92%) — 0,03 Thle.; 100 Thle. CS_2 — 0,06 Thle.; 100 Thle. Aether — 0,11 Thle.; 100 Thle. Benzol — 0,20 Thle; 100 Thle. $CHCl_3$ — 1,20 Thle. Cantharidin (BLUHM). Zieht auf der Haut Blasen. Liefert mit NH_3O Cantharidoxim $C_{10}H_{13}NO_4$. Bei längerem Kochen mit Alkalien geht das Cantharidin, unter Wasseraufnahme, in Cantharidinsäure $C_{10}H_{14}O_5$ über. Beim Erhitzen mit P_2S_5 liefert Cantharidin glatt o-Xylol. $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_{10} + CO + CO_2 + H_2O$. Von HJ wird Cantharidin in Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$ umgewandelt; gleichzeitig entsteht ein jodhaltiger Körper $C_{10}H_{12}J_2O_3$.

Cantharidinsäure $C_{10}H_{14}O_5 = C_8H_{13}O_2.CO.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cantharidin mit Alkalien. — Die freie Säure ist sehr unbeständig: erwärmt man ihre wässerige Lösung auf 60—70°, so zerfällt sie in Cantharidin und Wasser. Erhitzt man das cantharidinsaure Alkali mit Natronkalk, so entweichen Cantharen C_8H_{12}, o-Xylol und acetonartige Körper (PICCARD, *B.* 12, 580). Beim Versetzen der cantharidinsauren Salze mit Säuren scheidet sich wieder Cantharidin aus.

Cantharidinsaure Salze: MASING, DRAGENDORFF, *Z.* 1868, 308. Die von MASING und DRAGENDORFF früher (*Z.* 1867, 464) beschriebenen Salze haben wahrscheinlich meist freies Cantharidin beigemengt erhalten. — $NH_4.C_{10}H_{13}O_5$. *Darstellung.* Durch Verdampfen einer Lösung von Cantharidin in NH_3 im Vakuum (MASING, *J.* 1872, 841). — $(NH_4)_2.C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$. — $K_2.C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$. — $Cd.C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$. — $Cu.C_{10}H_{12}O_5 + K_2.C_{10}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Wird durch Versetzen des Kaliumsalzes mit Kupferacetat in kleinen, blauen Krystallen erhalten. — $Ag_2.C_{10}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Das im Vakuum getrocknete Salz hält $1H_2O$ (HOMOLKA, *B.* 19, 1083).

Dimethylester $C_{12}H_{18}O_5 = C_{10}H_{12}O_5(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem (bei 100° entwässerten) Silbersalz und CH_3J bei 100° (HOMOLKA, *B.* 19, 1083). — Große, glänzende, flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Alkohol und in kochendem Aether.

Chantharidoxim $C_{10}H_{13}NO_4$. *Bildung.* Bei 8—10stündigem Erhitzen auf 160 bis 180° von (1 Mol.) Cantharidin mit (etwas mehr als 1 Mol.) $NH_3O.HCl$ und (10 Thln.) Alkohol (HOMOLKA, *B.* 19, 1084). Man verdunstet die Lösung, nimmt den Rückstand in 20 Thln. Wasser auf und schüttelt mit Aether aus. — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 166°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von konc. HCl bei 150° glatt in NH_3O und Cantharidin zerlegt. — $Ag.C_{10}H_{12}NO_4$. Vierseitige Prismen.

Methyläther $C_{11}H_{15}NO_4 = C_{10}H_{12}NO_4 . CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (HOMOLKA). — Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 134°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Cantharidoximsäure $C_{12}H_{15}NO_5$. Wenn man cantharidinsaures Natrium mit überschüssigem $NH_3O.HCl$ und der (entsprechenden Menge) Soda 24 Stunden bei 30—40° stehen lässt, so entsteht cantharidoximsaures Natrium (HOMOLKA). Säuert man die Lösung an, so fällt sofort Cantharidoxim aus.

Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_{11}O.CO.CO_2H$. *Bildung.* Bei 4 stündigem Erhitzen von fein zertheiltem Cantharidin mit 4 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) auf 85° (PICCARD, *B.* 10, 1505; 11, 2121). Man verdunstet das Gemisch möglichst rasch auf dem Wasserbade, wäscht den Rückstand mit wenig kaltem Alkohol und verdunstet die alkoholische Lösung. Aus dem Rückstande derselben scheidet sich, bei 2—3 wöchentlichem Stehen, Cantharsäure aus, die man in wenig kaltem Alkohol löst; gleichzeitig bleibt der Körper $C_{10}H_{12}J_2O_3$ ungelöst zurück. Die Lösung der Cantharsäure wird mit viel Toluol gekocht, bis aller Alkohol entweicht (PICCARD, *B.* 19, 1405). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. möglichst fein vertheiltes Cantharidin mit 4 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) $2^1/_2$ Stunden lang auf 100°, verdünnt dann mit Wasser und übersättigt schwach mit NH_3. Man filtrirt, säuert das Filtrat mit verdünnter HCl schwach an und schüttelt kräftig um. Die abermals filtrirte Lösung wird auf 50—60° erwärmt und mit 6 Thln. Bleizucker gefällt. Das Filtrat vom PbJ_2 wird durch H_2S entbleit und eingedampft. Die auskrystallisirte Cantharsäure kocht man mit Benzol aus und krystallisirt sie aus Wasser um (HOMOLKA, *B.* 19, 1086). — Grofse, orthorhombische Krystalle (bei langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung). Schmelzp.: 278° (kor.). Löslich in 120 Thln. kalten und in 12 Thln. siedenden Wassers; äufserst leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether, CS_2, Benzol. Wirkt nicht blasenziehend. Zerfällt beim Glühen mit CaO in CO_2 und Cantharen. $C_{10}H_{12}O_4 = 2CO_2 + C_8H_{12}$. Beim Erhitzen des Baryumsalzes für sich entweichen CO_2, Cantharen und wenig Xylol; im Rückstande bleiben Buttersäure und Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Cantharoximsäure $C_{10}H_{13}NO_4$. Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ auf 140° entsteht eine Base $C_{25}H_{32}N_2O$, die sich an der Luft grünlich färbt (HOMOLKA). Verhalten der Cantharsäure gegen PCl_5: PICCARD, *B.* 19, 1407. — Starke, einbasische Säure. — $K.C_{10}H_{11}O_4$. Feine Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + xH_2O$. Krystallisirt aus essigsäurehaltigem Wasser in langen Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 110°). Kleine, blaue, schwerlösliche Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (H.).

Methylester. Flüssig. Siedep.: 210—220° bei 50 mm (HOMOLKA).

Der **Aethylester** siedet unzersetzt bei etwa 300° (P.)

Cantharoximsäure $C_{10}H_{13}NO_4$. *Bildung.* Bei 3—4 tägigem Erwärmen auf 80° von cantharsaurem Natrium mit überschüssigem $NH_3O.HCl$ und (der berechneten Menge) Soda (HOMOLKA, *B.* 19, 1087). Man übersättigt das Produkt mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Vierseitige Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 175—180°.

Verbindung $C_{10}H_{12}J_2O_3$. *Bildung.* Aus Cantharidin und HJ (PICCARD, *B.* 12, 577). — Feine Nadeln (aus Alkohol); grofse trikline (?) Krystalle (aus Benzol oder $CHCl_3$). Schmelzp.: 131°. Sehr leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwer löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Kalilauge (Trennung von Cantharsäure). Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in CO_2, HJ und Cantharen. $C_{10}H_{12}J_2O_3 + H_2O = C_8H_{12} + 2CO_2 + 2HJ$.

15. Capsaicin $C_9H_{14}O_2$. *Vorkommen.* Im spanischen Pfeffer (die Früchte von Capsicum annuum) (THRESH, *J.* 1878, 958.) Wird daraus durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen, man reinigt es durch Lösen in Kalilauge, Fällen der Lösung mit CO_2 und Behandeln des Niederschlages mit Ligroïn. Das in das Ligroïn übergegangene Capsicin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 59°; verdampft unzersetzt bei 115,5° (THRESH, *J.* 1876, 894). Liefert bei der Oxydation Oxalsäure, Bernsteinsäure, eine fast unlösliche, krystallinische Säure und ein Oel. Chlor wirkt substituirend. Verbindet sich mit Metalloxyden.

16. Cardol $C_{21}H_{30}O_2$. *Vorkommen.* In dem Pericarpium der Früchte von Anacardium occidentale (STAEDELER, *A.* 63, 141). — *Darstellung.* Man befreit Anacardiumnüsse von ihren Kernen und zieht die Fruchthüllen mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und dann, nach dem Lösen in 15—20 Thln. Alkohol, mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt, wobei Anacardsäure abgeschieden wird, und Cardol in Lösung bleibt. — Farbloses Oel; spec. Gew. = 0,978 bei 23°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Neutral. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Vitriolöl mit intensiv rother Farbe. Wirkt blasenziehend.

— $Pb(C_2H_3O_2).C_{21}H_{29}O_2.PbO$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Cardollösung mit Bleiessig.

17. Carotin $C_{26}H_{38}$. *Vorkommen.* In der rothen Mohrrübenwurzel (Daucus carota) (WACKENRODER, *Berz. Jahresb.* 12, 277; ZEISE, *A.* 62, 380). In den Blättern verschiedener Pflanzen (ARNAUD, *Bl.* 48, 67). — *Darstellung.* Die zerriebenen Mohrrüben werden ausgepresst, der Rückstand mit Wasser angerührt und wieder gepresst und die erhaltenen Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Gallustinktur gefällt. Den Niederschlag presst man aus, kocht ihn sechs- bis siebenmal mit dem 5—6fachen Volumen Alkohol (von 80%) (wodurch Hydrocarotin ausgezogen wird), trocknet und behandelt ihn mit CS_2. Der Schwefelkohlenstoff wird gröfstentheils abdestillirt und zum Rückstande das gleiche Volumen absoluten Alkohols gesetzt. Dadurch fällt Carotin aus, das man mit heifsem Alkohol (von 80%) auswäscht (HUSEMANN, *A.* 117, 202). Man kann nur Mohrrüben verarbeiten, welche einen Winter hindurch gelagert haben (ARNAUD, *Bl.* 48, 65). — Rothbraune, goldgrünglänzende, quadratische Krystalle. Schmelzp.: 167,8°. Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol, schwer in Alkohol, Aether, Ligroïn und $CHCl_3$. Riecht in der Wärme stark nach Veilchenwurzel. Wird an der Sonne sehr bald farblos, ist dann amorph, in Benzol und CS_2 sehr schwer löslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Carotin absorbirt, an der Luft, Sauerstoff. Nimmt direkt Jod auf. Carotin löst sich langsam in Vitriolöl mit indigblauer Farbe; aus der Lösung wird, durch Wasser, amorphes Carotin in grünen Flocken gefällt, das sich, wie das krystallisirte, in CS_2 mit dunkelrother Farbe löst. Wird in alkoholischer Lösung durch Metallsalze nicht gefällt. Färbt sich durch Schwefligsäuregas dunkel indigblau.

Jodid $C_{26}H_{38}J_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in eine Benzollösung von Carotin (ARNAUD, *Bl.* 48, 65). — Dunkelgrüne, kupferglänzende Krystalle. Fast unlöslich in Aether.

Tetrachlorcarotin $C_{18}H_{20}Cl_4O$ (?). *Darstellung.* Durch Ueberleiten von trockenem Chlorgase über Carotin (HUSEMANN). — Farbloses Pulver, leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol und in kochendem Alkohol. Schmelzp.: 120°.

Hydrocarotin $C_{18}H_{30}O$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in sehr kleiner Menge in der Möhre (HUSEMANN, *A.* 117, 206); in der Angelikawurzel (BRIMMER, *A.* 180, 272). — *Darstellung.* Siehe Carotin. Das aus den alkoholischen Auszügen der Möhre sich ausscheidende Hydrocarotin wird aus Alkohol (von 80%) umkrystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus Aceton kann Hydrocarotin von Carotin getrennt werden (REINITZER, *M.* 7, 598) — Monokline Blätter. Hält $1H_2O$ (REINITZER). Schmelzp.: 137,4° (R.). Für die Lösung von 4,1312 g Substanz in 100 ccm Chloroformlösung ist $[\alpha]_D = -37,4°$ (R.). Giebt mit $CHCl_3$ und H_2SO_4, NHO_3 und NH_3, Essigsäureanhydrid und H_2SO_4, HCl und $FeCl_3$ dieselben Reaktionen wie Cholesterin. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, sehr leicht in CS_2, $CHCl_3$, Aether, Benzol. Das amorphe Hydrocarotin ist in CS_2 viel schwerer löslich als das krystallisirte und scheidet sich aus Lösungen immer amorph ab. Wird von Metallsalzen nicht gefällt. Sehr beständig; Säuren, Alkalien und Oxydationsmittel wirken kaum ein.

Ist nach ARNAUD (*Bl.* 46, 488) identisch mit dem Cholesterin der Pflanzen (siehe Bd. II, S. 680), was REINITZER bestreitet.

Acetylderivat. Kleine Schuppen. Schmelzp.: 127,6° (REINITZER, *M.* 7, 601). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Tetrachlorhydrocarotin $C_{18}H_{26}Cl_4O$. *Darstellung.* Man leitet trockenes Chlorgas anhaltend über Hydrocarotin (HUSEMANN). — Weifses Pulver, leicht löslich in Benzol und CS_2. Verliert beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge Chlor.

Tribromhydrocarotin $C_{18}H_{27}Br_3O$. Hellgelbes Pulver (HUSEMANN). Leicht löslich in CS_2 und Benzol, sehr schwer in Aether, gar nicht in Alkohol. Giebt an alkoholisches Kali leicht alles Brom ab.

Jodhydrocarotin $C_{18}H_{29}JO$. *Darstellung.* Man setzt Hydrocarotin, an der Sonne, Joddämpfen aus (HUSEMANN). — Gelblichweifses Pulver. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Benzol.

18. Caryophyllin $C_{20}H_{32}O_2$. *Vorkommen.* In den (ostindischen) Gewürznelken (die geschlossenen Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus *L.*). — *Darstellung.* Die Gewürznelken werden mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und das ausgeschiedene Caryophyllin aus Alkohol umkrystallisirt (MYLIUS, *Berz. Jahresb.* 22, 452). Man reinigt es durch Behandeln mit Ammoniak (MUSPRATT, *J.* 1850, 510). — Krystalle. Fängt bei 280° zu sublimiren an, ohne zu schmelzen. Geruch- und geschmacklos. Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether. Wird von Salpetersäure zu Caryophyllinsäure oxydirt. Giebt, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid

auf 100°, ein **Acetylderivat**, das monokline Krystalle bildet und bei 184° schmilzt (HJELT, *B.* 13, 800). Mit PCl_5 entstehen zwei Chloride $C_{40}H_{63}O_3.Cl$ und $C_{40}H_{63}O_2.Cl_3$; vielleicht ist daher die Formel des Caryophyllins zu verdoppeln (HJELT).

Caryophyllinsäure $C_{20}H_{32}O_6$. *Darstellung.* Man trägt Caryophyllin in rauchende Salpetersäure ein, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), löst sie in NH_3, fällt die Lösung mit HCl und reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser (E. MYLIUS, *B.* 6, 1053). — Kann nur aus Salpetersäure in Krystallen erhalten werden; scheidet sich aus anderen Lösungsmitteln amorph aus. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. — $Na_2.C_{20}H_{30}O_6$. Pulver; die wässerige Lösung schäumt wie Seifenwasser. — $Ba.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher, gelber, pulveriger Niederschlag.

19. Cascarillin $C_{12}H_{18}O_4$. *Vorkommen.* In der Cascarillrinde (von Croton Eluteria) (E. und C. MYLIUS, *B.* 6, 1051). Wird der Rinde durch Auskochen mit Wasser entzogen. — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Schmeckt sehr bitter. Nicht flüchtig. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 0,127 Thle.; 100 Thle. Alkohol lösen bei 8° 3,33 Thle. Löst sich mit dunkelrother Farbe in Vitriolöl; Wasser fällt aus der Lösung grüne Flocken. Verändert sich nicht beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Brom und Salpetersäure wirken substituirend ein.

20. Castorin siehe Bd. II, S. 681.

21. Ceratophyllin. *Vorkommen.* In der Flechte Parmelia ceratophylla var. physodes (HESSE, *A.* 119, 365). — *Darstellung.* Die mit kaltem Wasser abgewaschene Flechte wird mit klarem Kalkwasser extrahirt, die Lösung mit HCl gefällt, der Niederschlag mit Alkokol (von 75 %) und dann mit Sodalösung ausgekocht. Das aus der Sodalösung auskrystallisirte Ceratophyllin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Dicke Prismen. Schmelzp.: 147°. In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette, mit wenig Chlorkalk eine blutrothe Färbung. Wird durch Metallsalze nicht gefällt.

22. Cerin $C_{29}H_{48}O_4$ (?). *Vorkommen.* In der Rinde der Korkeiche (Quercus suber *L.*) (CHEVREUL; DOEPPING, *A.* 45, 286). — *Darstellung.* Man zieht die zerkleinerte Rinde mit Aether oder starkem Weingeist aus und krystallisirt das ausgeschiedene Cerin wiederholt aus Weingeist um (DOEPPING). — Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen Unlöslich in Wasser und Kalilauge; wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Salpetersäure oxydirt zu

Cerinsäure $C_{13}H_{20}O_4$ (?). Gelbbraune, wachsartige Masse (DOEPPING). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien. Wird durch Bleisalze nicht gefällt.

Nach KRÜGER (*J.* 1884, 1461) zieht $CHCl_3$ aus dem Kork ein Cerin $C_{20}H_{32}O$ aus, das in Nadeln krystallisirt, bei 250° schmilzt und sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 löst. Aus dem mit $CHCl_3$ erschöpften Korke nimmt alkoholisches Kali, aufser anderen Stoffen, noch **Phellonsäure** $C_{22}H_{42}O_3$ auf, die bei 96° schmilzt, sich nicht in Wasser löst, wohl aber in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

23. Characin. *Vorkommen.* In Algen (Chara foetida u. a.) (PHIPSON, *J.* 1879, 578). — *Darstellung.* Man lässt Palmella cruenta 36 Stunden in Wasser liegen und schüttelt dann das Wasser mit Aether aus. — Amorph, fettig. Riecht intensiv sumpfig. Verflüchtigt sich an der Luft. Schwimmt auf Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Nicht verseifbar, liefert aber beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, eine bei 83° schmelzende, wachsartige Substanz.

24. Chimaphilin. *Vorkommen.* In Blättern und besonders in Stengeln von Pyrola (Chimaphila) umbellata (FAIRBANK, *J.* 1860, 547). Kann der Pflanze durch Extraktion mit verdünntem Alkohol oder durch Destillation mit Wasser entzogen werden. — Lange, goldgelbe Nadeln. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird durch koncentrirte Salpetersäure und Salzsäure nicht angegriffen.

25. Chrysin $C_{15}H_{10}O_4$. *Vorkommen.* In den Knospen verschiedener Pappelarten, besonders in den frischen Winter- und Herbstknospen der nordamerikanischen Art Populus monolifera s. balsamifera (PICCARD, *B.* 6, 884). — *Darstellung.* Der alkoholische Auszug von 100 Thln. frischer Knospen wird mit der alkoholischen Lösung von 12 Thln. krystallisirtem Bleizucker bei 70° versetzt, nach 24 Stunden filtrirt, das Filtrat durch H_2S entbleit und abdestillirt. Das ausgeschiedene Harz löst man in wenig kochendem Alkohol und reinigt das auskrystallisirte Chrysin durch Auskochen erst mit wenig absolutem

Alkohol, dann mit Aether, CS_2 und Benzol. Man erhitzt es nun zum Schmelzen, löst in Alkohol und entfernt einige Beimengungen durch einige Tropfen Bleiessig. — Hellgelbe, dünne, glänzende Tafeln. Schmelzp.: 275°. Sublimirt unzersetzt in feinen Nadeln. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn; ziemlich reichlich in kochendem Eisessig und Anilin, weniger in Aether; löslich in 180 Thln. kalten und in 50 Thln. heifsen Alkohols. Leicht löslich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzig violett gefärbt; sie giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels und ebenso in wenig Essigsäure leicht löslich ist. Bildet leicht Substitutionsprodukte. Mit HNO_3 entstehen, aufser Nitrochrysin, Oxalsäure und Benzoësäure. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Acetophenon, Essigsäure, Benzoësäure und Phloroglucin (PICCARD, *B.* 7, 888). $C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O = C_2H_4O_2 + C_7H_6O_2 + C_6H_6O_3$ und $C_{15}H_{10}O_4 + 2H_2O = CO_2 + C_6H_6O_3 + CH_3.CO.C_6H_5$.

Dibromchrysin $C_{15}H_8Br_2O_4$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer Chrysinlösung mit überschüssigem Brom (PICCARD, *B.* 6, 886). — Glänzende, hellgelbe, verfilzte Masse.

Dijodchrysin $C_{15}H_8J_2O_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkoholischen Chrysinlösung mit Jod und einigen Tropfen Jodsäure (PICCARD). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich schon bei 100°.

Nitrochrysin $C_{15}H_9(NO_2)O_4$. *Darstellung.* Man verdampft Chrysin mehrmals mit verdünnter Salpetersäure, kocht den Rückstand erst mit Wasser, dann mit Alkohol aus, löst ihn in NH_3 und verdampft die Lösung (PICCARD). — Krystalle (aus Eisessig oder Anilin). Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, reichlicher löslich in kochendem Eisessig und Anilin. — Das basische Ammoniaksalz ist orangeroth und sehr leicht löslich in Wasser; es geht beim Verdampfen in das hellgelbe, saure Salz über, das in Wasser schwer löslich ist.

Methyläther (Tectochrysin) $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3O.C_{15}H_9O_3$. *Vorkommen.* In den Pappelknospen (PICCARD, *B.* 6, 890). — *Bildung.* Beim Behandeln von Chrysin mit Aetzkali und Methyljodid (PICCARD, *B.* 10, 176). — Schwefelgelbe, dicke, monokline Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 163—164° (PICCARD, *B*, 7, 891). In Alkohol viel weniger löslich als Chrysin, leicht löslich in Benzol und äufserst leicht in $CHCl_3$ (Trennung von Chrysin). Leicht löslich in Benzol und CS_2, unlöslich in Alkalien. Wird von Kali viel schwerer zerlegt als Chrysin. Dabei entstehen Acetophenon, Essigsäure und Benzoësäure.

Dibromtectochrysin $C_{16}H_{10}Br_2O_4$ (P., *B.* 6, 892).

Aethyläther $C_{17}H_{14}O_4 = C_2H_5O.C_{15}H_9O_3$. Lange, seideglänzende, dünne Nadeln. Schmelzp.: 146° (PICCARD, *B.* 10, 177).

Isoamyläther $C_{20}H_{20}O_4 = C_5H_{11}O.C_{15}H_9O_3$. Dünne Nadeln. Schmelzp.: 125° (P.).

Dibromchrysinisoamyläther $C_5H_{11}O.C_{15}H_7Br_2O_3$. Nadeln (P.).

26. Chrysophanin. *Vorkommen.* In den Sennesblättern (BOURGOIN, *J.* 1871, 821). — *Darstellung.* Das wässerige, koncentrirte Dekokt der Blätter wird erst mit Alkohol und dann mit Bleizucker gefällt. Man filtrirt, behandelt das Filtrat mit H_2S, dampft zum Syrup ein und vermischt denselben mit Alkohol von 90%, wobei Chrysophanin zurückbleibt. — Weifs.

27. Cnicin $C_{42}H_{56}O_{15}$. *Vorkommen.* In den Blättern von Centaurea benedicta und von C. Calcitrapa (SCRIBE, *A.* 44, 298). — Atlasglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Schmeckt sehr bitter. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe; koncentrirte Salzsäure färbt sich damit grün. Nicht flüchtig.

28. Coccognin $C_{20}H_{22}O_8$. *Vorkommen.* In den Samen von Daphne Mezereum (CASSELMANN, *Z.* 1870, 681). — *Darstellung.* Die Samen werden durch Pressen von Oel befreit, dann mit Aether und hierauf mit starkem Alkohol ausgezogen. In den letzteren geht das Coccognin über. — Farblose Krystalle, die beim Erhitzen nach Cumarin riechen. Sublimirbar. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

29. Columbin $C_{21}H_{22}O_7$. *Vorkommen.* In der Columbowurzel (von Menispermum palmatum *L.*) (WITTSTOCK, *Berz. Jahresb.* 11, 288), neben Berberin, Columbosäure (BOEDEKER, *A.* 69, 37) und einer in Alkohol weniger als Columbin löslichen Substanz, die aus Eisessig in, bei 218—220° schmelzenden, Prismen krystallisirt (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 12, 685). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Alkohol (von 75%) ausgekocht, der alkoholische Auszug zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Wasser angerührt und wiederholt mit Aether geschüttelt. Man verdunstet den Aether und krystallisirt das ausgeschiedene Columbin aus Aether um (BOEDEKER). — Rhombische Säulen und Nadeln

(G. ROSE, *P.* 19, 441). Schmelzp.: 182° (P., O.). Schmeckt sehr bitter. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in 30—40 Thln. kochenden Alkohols (W.); reichlich löslich in Essigsäure. Löslich in Kalilauge; beim Kochen mit Kali entsteht eine Säure. Wird nicht gefällt durch Metallsalze.

Columbosäure $C_{21}H_{22}O_5 + H_2O$ (?). *Darstellung.* Das trockene alkoholische Extrakt der Columbowurzel wird mit Kalkwasser behandelt und die Lösung mit HCl gefällt (BOEDEKER). — Amorphes Pulver. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Essigsäure, leicht in Alkohol. In der alkoholischen Lösung bewirkt Bleizucker einen gelben Niederschlag.

30. Cornin. *Vorkommen.* In der Wurzelrinde von Cornus florida (GEIGER, *A.* 14, 206). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit kaltem Wasser erschöpft, die Lösung mit feuchtem Bleioxydhydrat zur Trockne verdampft und der Rückstand erst mit Aetheralkohol und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. — Atlasglänzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Schmeckt bitter. Wird nur durch Bleiessig gefällt.

31. Bestandtheile der **Cotorinde** (JOBST, HESSE, *A.* 199, 17). Die echte Cotorinde kommt aus Bolivia und stammt von einer Rubiacee; man wendet sie innerlich gegen Kolik, cholera nostras u. s. w. an, wegen ihres Gehaltes an Cotoïn. Sie enthält daneben Dicotoïn und Piperonylsäure. — Die Paracotorinde wird an den Ufern des Flusses Mapiri in Bolivia gesammelt; sie wirkt ähnlich wie die echte Cotorinde, aber schwächer. Sie enthält Paracotoïn, Hydrocoton, Dibenzoylhydrocoton, Leucotin, Oxyleucotin, Piperonylsäure, viel Harz und ein Oel, das aus sehr wenig α-Paracoten $C_{12}H_{18}$ (Siedep.: 160°), β-Paracoten $C_{11}H_{18}$ (Siedep.: 170—172°), viel α-Paracotol $C_{15}H_{24}O$ (Siedep.: 220—222°), β-Paracotol $C_{28}H_{40}O_2$ (Siedep.: 236°) und γ-Paracotol $C_{28}H_{40}O_2$ (Siedep.: 240—242°) besteht. — Das Hydrocoton ist ein sechssäuriger Alkohol, der sich mit koncentrirter Salpetersäure blau färbt. Vom Hydrocoton leiten sich das Dibenzoylhydrocoton, Leucotin und Oxyleucotin ab; diese drei Körper geben, beim Schmelzen mit Kali, Cotogenin und dann Protokatechusäure. — Cotoïn, Dicotoïn und Hydrocotoïn geben, in alkoholischer Lösung, mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung. Paracotoïn und Paracotoïnsäure färben sich mit koncentrirter Salpetersäure gelb bis braungelb und liefern, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure.

1. **Cotoïn** $C_{22}H_{18}O_6$. *Darstellung.* Echte Cotorinde wird mit kaltem Aether erschöpft, der Aether gröfstentheils abdestillirt und der Rückstand mit Ligroïn vermischt. Man giefst vom gefällten Harze ab und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Das ausgeschiedene Cotoïn krystallisirt man aus Wasser um. Das im Harze befindliche Cotoïn zieht man, durch Kochen mit Kalkmilch und Fällen der Lösung mit Essigsäure, aus. — Blassgelbe, gekrümmte Prismen (aus Wasser); gröfsere Prismen oder Tafeln werden aus Alkohol oder $CHCl_3$ erhalten. Schmelzp.: 130°. Nicht flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Aceton, unlöslich in Ligroïn. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien und in Erden; wird aus den Lösungen durch CO_2 allmählich ausgefällt. Reagirt neutral. Inaktiv. Reducirt, in der Kälte, Silberlösung und beim Erwärmen FEHLING'sche Lösung. Eisenchlorid erzeugt in der verdünnten, wässerigen Lösung eine braunschwarze Färbung und in der koncentrirten Lösung einen schwarzbraunen Niederschlag; in der alkoholischen Lösung eine tiefbraunrothe Färbung. Beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140° wird Benzoësäure abgespalten. — Der Staub erregt Niesen. — $Pb_3.C_{22}H_{12}O_6$. Gelber, amorpher Niederschlag. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Cotoïnlösung mit Bleizucker erhalten.

Triacetylcotoïn $C_{28}H_{24}O_9 = C_{22}H_{15}(C_2H_3O)_3O_6$. *Darstellung.* Aus Cotoïn und Essigsäureanhydrid bei 160—170°. — Grofse Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, schwerer in kaltem Alkohol. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Tribromcotoïn $C_{22}H_{15}Br_3O_6$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von Cotoïn. — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid intensiv dunkelbraun gefärbt.

2. **Dicotoïn** $C_{44}H_{34}O_{11}$. *Darstellung.* Scheidet sich aus den Mutterlaugen, beim Auskochen des rohen Cotoïns mit Wasser, in Blättern ab und wird durch Absieben vom Cotoïn getrennt (JOBST, HESSE, *A.* 199, 29). — Glänzende, fast weifse Blättchen. Schmelzp.: 74—77°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Alkalien. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefbraunrothe Färbung. Geht beim Erwärmen mit Kali oder beim Kochen mit Wasser in Cotoïn über.

3. **Paracotoïn** $C_{19}H_{12}O_6$. *Darstellung.* Paracotorinde wird mit Aether ausgezogen und der Aether verdunstet. Die auskrystallisirte Masse wird abgepresst und in heifsem Alkohol gelöst; beim Erkalten krystallisirt zunächst Paracotoïn (J., H., *A.* 199, 31). — Blassgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 152°. Sublimirt unzersetzt. Etwas löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Aceton, Benzol und kochendem Alkohol. Inaktiv. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Essigsäureanhydrid wirkt nicht ein. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° wird etwas Protokatechusäure gebildet. Löst sich unzersetzt in warmem Ammoniak, geht aber beim Erwärmen mit Kalilauge in Paracotoïnsäure über. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Paracumarhydrin und eine Säure $C_9H_8O_4$ (?), die krystallisirt, oberhalb 200° schmilzt, sich ziemlich schwer in Aether und sehr schwer in kochendem Alkohol löst und von Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Beim Schmelzen von Paracotoïn mit Kali erhält man Protokatechusäure. Brom, in eine Chloroformlösung von Paracotoïn getropft, scheidet einen krystallinischen, scharlachrothen Niederschlag $C_{38}H_{21}Br_3O_{12}$ ab, der, beim Erwärmen mit Kalilauge, Paracumarhydrin (?) entwickelt.

Paracumarhydrin $C_9H_8O_3$. *Darstellung.* Man kocht Paracotoïn mit Kalilauge. Ein Theil des Paracumarhydrins verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, der Rest wird dem Destilllationsrückstande durch Aether entzogen. — Nach Cumarin riechende Blättchen. Schmelzp.: 82—83°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von $ZnCl_2$ bei 100° nicht angegriffen.

Paracotoïnsäure $C_{19}H_{14}O_7$. *Darstellung.* Man erwärmt Paracotoïn mit Kalilauge, schüttelt die Lösung mit Aether und fällt dann mit HCl. Der Niederschlag wird in NH_3 gelöst und mit HCl gefällt. — Gelbes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 108°. Zersetzt sich bei anhaltendem Erhitzen auf 100°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Die Salze sind amorph. — $Ca(C_{19}H_{13}O_7)_2$ (bei 110°) und $Ba.\bar{A}_2$ sind gelbe, amorphe Niederschläge, die sich ziemlich gut in reinem Wasser lösen. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 110°). Gelber, amorpher Niederschlag.

4. **Leucotin** $C_{34}H_{32}O_{10}$. Ist der Hauptbestandtheil in der Cotorinde. Wird durch Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des Cotoïns erhalten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Eisessig befeuchtet, die Eisessiglösung abgesogen, verdunstet und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (Jobst, Hesse, *A.* 199, 40). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 97°. Wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, äufserst leicht in $CHCl_3$, Eisessig und Aceton. Nicht flüchtig. Inaktiv. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und von Bleisalzen nicht gefällt. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Giebt mit koncentrirter Salpetersäure ein blaugrünes Harz und eine blaugrüne Lösung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Benzoësäure, Ameisensäure, Protokatechusäure, Protokatechualdehyd $C_7H_6O_3$, Cotogenin und Hydrocoton.

Dibromleucotin $C_{34}H_{30}Br_2O_{10}$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Chloroformlösung von Leucotin mit Brom, in der Kälte (J., H.). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, fast gar nicht in kaltem; etwas leichter löslich in $CHCl_3$, Aether und Eisessig. Färbt sich nicht mit koncentrirter Salpetersäure.

Tribromleucotin $C_{34}H_{29}Br_3O_{10}$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Leucotin mit Brom (Jobst, Hesse). — Gleicht dem Dibromleucotin. Schmelzp.: 157°.

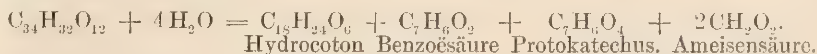
Cotogenin $C_{14}H_{14}O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Protokatechualdehyd u. s. w., beim Schmelzen von Leucotin mit Kali. $C_{34}H_{32}O_{10} + 5H_2O = C_{14}H_{14}O_5 + C_{18}H_{24}O_6$ (Hydrocoton) $+ 2CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Schmelzen von Oxyleucotin mit Kali (J., H.). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Leucotin mit 4 Thln. KOH und etwas Wasser, bis sich die Schmelze in Wasser löst. Man übersättigt dann die Schmelze mit HCl, schüttelt mit Aether aus, behandelt die Aetherlösung mit Soda und verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Alkohol behandelt, der Protokatechualdehyd löst und Cotogenin zurück lässt. — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 210°. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen Brenzkatechin. Aeufserst schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aether, leichter in heifsem Eisessig. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen bräunen sich an der Luft. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt.

Hydrocoton $C_{18}H_{24}O_6$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Leucotin mit Kali (siehe Cotogenin). $C_{34}H_{32}O_{10} + 4H_2O = C_{18}H_{24}O_6 + 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) $+ 2CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Schmelzen von Oxyleucotin, Dibenzoylhydrocoton und Hydrocotoïn mit Kali (J., H.). — *Darstellung.* Man schmilzt Leucotin mit Kali in einer Retorte. Ein Theil des Hydrocotons destillirt über, der Rest scheidet sich ab beim Lösen der Schmelze in Wasser. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 48—49°; Siedep.: 243°. Dampfdichte

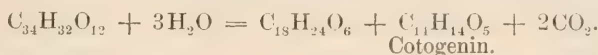
= 11,2 (ber. = 11,2). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; fast unlöslich in Kalilauge. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

Dinitrocoton $C_{18}H_{20}(NO_2)_2O_6$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Hydrocoton mit koncentrirter Salpetersäure (J., H.). — Kupferfarbene, metallglänzende Blättchen. Löst sich mit königsblauer Farbe in Wasser, Alkohol, koncentrirter Salz- und Salpetersäure. Explodirt beim Erhitzen.

5. **Oxyleucotin** $C_{34}H_{32}O_{12}$. *Darstellung.* Begleitet das Paracotoïn. Wird dieses mit Kalilauge erwärmt, so löst es sich als Paracotoïnsäure auf, während Oxyleucotin zurück bleibt (J., H., *A.* 199, 48). — Grofse Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 133,5°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol oder Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Aether, $CHCl_3$, Benzol. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht eine blaugrüne Lösung und ein blaugrünes Harz. Nicht flüchtig. Inaktiv. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° wird Protokatechusäure gebildet. Beim Schmelzen mit Kali entstehen CO_2, Protokatechusäure, Protokatechualdehyd, Ameisensäure, Benzoësäure und Cotogenin.



$$C_{34}H_{32}O_{12} + 4H_2O = \underset{\text{Hydrocoton}}{C_{18}H_{24}O_6} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Protokatechus.}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{2CH_2O_2}.$$



$$C_{34}H_{32}O_{12} + 3H_2O = C_{18}H_{24}O_6 + \underset{\text{Cotogenin.}}{C_{11}H_{14}O_5} + 2CO_2.$$

Dibromoxyleucotin $C_{34}H_{30}Br_2O_{12}$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Oxyleucotin in $CHCl_3$ oder Eisessig mit Brom, bei gewöhnlicher Temperatur (J., H.). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—192°. Aeufserst schwer löslich in kochendem Alkohol, etwas besser in kochendem Eisessig; sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Tetrabromoxyleucotin $C_{34}H_{28}Br_4O_{12}$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Oxyleucotin in der Wärme (J., H.). — Gleicht dem Dibromoxyleucotin. Schmelzp.: 159°.

6. **Dibenzoylhydrocoton** $C_{32}H_{32}O_8$. *Vorkommen.* Findet sich im Rohleucotin. — *Darstellung* Durch Eisessig wird das Leucotin weggeschafft und das Ungelöste aus Eisessig umkrystallisirt (J., H., *A.* 199, 53). — Wetzsteinförmig gekrümmte Prismen. Schmelzp.: 113°. Destillirt nahezu unverändert. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol und in $CHCl_3$, leicht in Aether und Aceton, fast gar nicht in Ligroïn, sehr wenig in kaltem Eisessig, leicht in heifsem. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Essigsäureanhydrid wirkt nicht ein. Beim Erwärmen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht ein blaugrünes Harz und eine blaugrüne Lösung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Benzoësäure, Hydrocoton und Protokatechusäure. $C_{32}H_{32}O_8 + 2H_2O = C_{18}H_{24}O_6$ (Hydrocoton) $+ 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140° wird Benzoësäure abgespalten.

Dibromdibenzoylhydrocoton $C_{32}H_{30}Br_2O_8$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Dibenzoylhydrocoton in der Kälte (J., H.). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, Aceton oder Aether, schwer in der Kälte; mäfsig löslich in $CHCl_3$ und Eisessig.

Tetrabromdibenzoylhydrocoton $C_{32}H_{28}Br_4O_8$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Dibenzoylhydrocoton in der Wärme (J., H.). — Grofse oktaëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol, wenig in kaltem.

7. **Hydrocotoïn** $C_{15}H_{14}O_4$. *Darstellung.* Bleibt in der harzigen Mutterlauge von der Darstellung des Oxyleucotins, Dibenzoylhydrocoton u. s. w. Wird der harzigen Masse durch verdünnte Natronlauge entzogen. Man fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Blassgelbe, grofse Prismen oder lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 98°. Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Aether und besonders in Aceton und $CHCl_3$. Löst sich in verdünnter Natronlauge, aber nicht in koncentrirter. Krystallisirt unverändert aus der Lösung in heifsem Ammoniak aus. Löst sich in warmer, koncentrirter Salpetersäure mit blutrother Farbe. Inaktiv. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung. Bleizucker erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen gelben, amorphen Niederschlag. Beim Schmelzen mit Kali wird Benzoësäure, neben wenig Hydrocoton, gebildet. Auch beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140° entsteht Benzoësäure und zugleich Methylchlorid (?).

Acetylhydrocotoïn $C_{17}H_{16}O_5 = C_{15}H_{13}(C_2H_3O)O_4$. *Darstellung.* Aus Hydrocotoïn und Essigsäureanhydrid bei 150° (J., H.). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, wenig in Eisessig, fast gar nicht in Ligroïn. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Bromhydrocotoïn $C_{15}H_{13}BrO_4$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Hydrocotoïn in der Kälte (J., H.). — Blassgelbe Nadeln und körnige, monokline Krystalle. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Aether, leichter in $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraunroth gefärbt.

Acetylbromhydrocotoïn $C_{17}H_{15}BrO_5 = C_{15}H_{12}Br(C_2H_3O)O_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Acetylhydrocotoïn mit Brom (J., H.). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol, fast gar nicht in Ligroïn. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

Dibromhydrocotoïn $C_{15}H_{12}Br_2O_4$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Hydrocotoïn in gelinder Wärme (J., H.). — Schwefelgelbe, sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether. Eisessig und in heifsem Alkohol. wenig in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid dunkelbraunroth gefärbt.

32. Cubebin $C_{10}H_{10}O_3 = CH_2\left\langle {O \atop O} \right\rangle C_6H_3.C_3H_4.OH$ ($C_3H_4 : O : O = 1 : 3 : 4$). *Vorkommen.* In den Cubeben (den nicht völlig reifen Früchten von Piper cubeba) (CAPITAINE, SOUBEIRAN, *A.* 31, 190; SCHMIDT, *B.* 10, 191). — *Darstellung.* Die Cubeben werden durch Destillation mit Wasser vom ätherischen Oele befreit, dann getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug wird abdestillirt, der Rückstand stehen gelassen, bis er krystallinisch wird, dann abgetropft und wiederholt aus Alkohol (spec. Gew. = 0,90) umkrystallisirt (STEER, *A.* 36, 331). — Die mit $^1/_6$ Aetzkalk gemischten Cubeben werden mit Alkohol ausgezogen, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit verdünntem Kali gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt (SCHUNCK, *J.* 1852, 670). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 125° (WEIDEL, *J.* 1877, 931). Nicht flüchtig, geschmacklos. Kaum löslich in Wasser. Bei 12° lösen 100 Thle. absoluter Alkohol 1,31 Thle. und Alkohol von 82° 0,7 Thle.; 100 Thle. Aether lösen 3,75 Thle. Cubebin (C., S.). Löslich in $CHCl_3$ und Benzol; löslich in Vitriolöl mit purpurvioletter Farbe. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure und Pikrinsäure oxydirt. Wird in alkalischer Lösung, von $KMnO_4$ zu Oxalsäure und Piperonylsäure oxydirt. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht der Körper $C_{20}H_{18}O_5$. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, CO_2, Essigsäure und Protokatechusäure (W.). Durch Einwirkung von Brom auf eine Chloroformlösung des Cubebins entsteht ein krystallinisches Produkt $C_{10}H_7Br_3O_3$.

Benzoylester $C_{17}H_{14}O_3 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_3H_4.O.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Cubebin und Benzoylchlorid (POMERANZ, *M.* 9, 324). — Feine, seideglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 147,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol.

Nitrocubebin $C_{10}H_9(NO_2)O_3$. *Darstellung.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Cubebinlösung (WEIDEL). — Hellgelbe Nadeln. Löst sich in Kalilauge mit purpurvioletter Farbe. Liefert mit Sn und HCl ein braunes, schmieriges Produkt.

Verbindung $C_{20}H_{18}O_5$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 140° von 10 g Cubebin mit 10 g Natriumacetat (wasserfrei) und 20 g Essigsäureanhydrid (POMERANZ, *M.* 8, 469). Man fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in möglichst wenig siedendem Alkohol und filtrirt, sobald die Temperatur der Lösung auf 40° gesunken ist. — Krystalle. Schmelzp.: 78°.

Cubebensäure. *Vorkommen.* In den Cubeben (BERNATZIK, *J.* 1864, 411). — *Darstellung.* Das vom flüchtigen Oele befreite ätherische Extrakt der Cubeben wird in verdünntem Weingeist, unter Zusatz von etwas Kali, gelöst, die Lösung mit $BaCl_2$ gefällt, der Niederschlag aus heifsem Wasser umkrystallisirt und durch H_2SO_4 zerlegt. — Amorph. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich. Nach SCHULZE (*J.* 1873, 863) kann das Natriumsalz in Krystallen erhalten werden. Er giebt der Säure die Formel $C_{28}H_{30}O_7.H_2O$. Nach SCHMIDT (*J.* 1870, 881) ist Cubebensäure $C_{13}H_{14}O_7$ zweibasisch.

33. Bestandtheile von **Cyclopia-Arten,** aus denen der Cap-Thee, Buch-Thee, Honigthee (am Cap der guten Hoffnung) bereitet wird (GREENISH, *J.* 1881, 1019). 1. **Cyclopin** $C_{25}H_{28}O_{13} + H_2O$. Wird durch verdünnte Säuren gespalten in Zucker und **Cyclopiaroth.** $C_{25}H_{28}O_{13} + 3H_2O = C_{19}H_{22}O_{10} + C_6H_{12}O_6$.

2. **Cyclopiofluorescin** $C_{14}H_{18}O_{12}$. Krystallinisch. Fluorescirt in alkalischer Lösung grün.

3. **Oxycyclopin** $C_{25}H_{30}O_{16}$. Wird durch verdünnte Säuren gespalten in Zucker und **Oxycyclopiaroth.** $C_{25}H_{30}O_{16} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{19}H_{22}O_{12}$.

34. Cynanchol s. Bd. II, S. 504.

35. Bestandtheile der **Ditarinde** (von Echites scholaris *L.*) (Jobst, Hesse, *A.* 178, 58).

1. **Echikautschin** $C_{25}H_{40}O_2$. *Darstellung.* Die Ditarinde wird mit Ligroïn ausgezogen, das Ligroïn abdestillirt und der Rückstand so oft mit Alkohol ausgekocht, bis aus der alkoholischen Lösung, beim Erkalten, keine Krystalle sich mehr abscheiden. Das ungelöste Echikautschin wäscht man mit kaltem Ligroïn. — Bernsteingelbe, zähe Masse. Wird unter 0° spröde. Spurenweise löslich in heifsem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Aether, Ligroïn und Benzol. Unlöslich in Kalilauge; wird von schmelzendem Kali wenig angegriffen.

2. **Echicerin** $C_{30}H_{48}O_2$. *Darstellung.* Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung, welche bei der Darstellung des Echikautschins gewonnen wird, gemischt mit Echitin aus. Durch wenig Ligroïn wird dem Gemische vorzugsweise Echicerin entzogen. Man krystallisirt dasselbe wiederholt aus Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 157°. Aeufserst leicht löslich in Aether, Ligroïn, $CHCl_3$, Benzol; löslich bei 15° in 1990 Thln. Alkohol (von 80%). Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether (spec. Gew. = 0,72) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +63,75°$. Wird weder von alkoholischem, noch schmelzendem Kali angegriffen. Brom wirkt substituirend. Natrium, in die warme Lösung von Echicerin in Ligroïn eingetragen, erzeugt allmählich Echicerinsäure.

Aus der Milch des amerikanischen Kuhbaumes (Galactodendron americanum *Kth.*, Palo de vaca) isolirte Heintz (*P.* 65, 240) ein Harz, das die Zusammensetzung und auch die Eigenschaften des Echicerins besitzt. — Für ein Harz aus dem Milchsafte der in Guyana wachsenden Tabernaemontana utilis fand Heintz genau dieselbe Formel wie für das Echicerin und auch ganz dessen Eigenschaften.

Bromechicerin $C_{30}H_{47}BrO_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen einer Chloroformlösung von Brom in eine Lösung von Echicerin in $CHCl_3$ (J., H.). — Scheidet sich aus kochendem Alkohol in mattweifsen Kügelchen ab, die allmählich krystallinisch werden. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Echicerinsäure $C_{30}H_{46}O_4$. *Darstellung.* Man lässt eine Lösung von Echicerin in Ligroïn längere Zeit bei 60° mit Natrium stehen (J., H.). — Amorph, geruchlos. Leicht löslich in Kalilauge, quillt in Ammoniak auf und löst sich allmählich. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen flockigen Niederschlag.

3. **Echitin** $C_{32}H_{52}O_2$. *Darstellung.* Siehe Echicerin. Man löst das rohe Echitin in kochendem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt zunächst Echitin und erst später das noch beigemengte Echicerin (J., H.). — Blättchen. Schmelzp.: 170°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, viel weniger in Aether, Aceton und Ligroïn; sehr leicht in $CHCl_3$. Löslich bei 15° in 1430 Thln. Alkohol (von 80%). Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = 72,72°$. Indifferent. Wird von schmelzendem Kali kaum angegriffen.

Bromechitin $C_{32}H_{51}BrO_2$. Scheidet sich aus heifsem Alkohol in gallertartigen, kugeligen Massen ab, die allmählich krystallinisch werden. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

4. **Echiteïn** $C_{42}H_{70}O_2$. *Darstellung.* Bleibt zum Theil in der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des Echicerins und scheidet sich theilweise auch mit diesem aus. Durch Lösen des Gemenges in Aceton und langsames Verdunsten werden erst schwere, warzenförmige Krystalle von Echicerin und Echitin und dann leichte Nadeln von Echiteïn erhalten. Man kann diese Krystalle durch Schlämmen trennen. Man wäscht sie mit wenig Ligroïn und krystallisirt sie aus Alkohol um (J., H.). — Nadeln oder Prismen (aus starkem Alkohol). Schmelzp.: 195°. Sehr leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, schwerer in Ligroïn und Aceton. Löslich bei 15° in 960 Thln. Alkohol (von 80%). Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +88°$. Indifferent. Wird von schmelzendem Kali kaum angegriffen.

Tribromechiteïn $C_{42}H_{67}Br_3O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von Echiteïn. — Scheidet sich aus kochendem Alkohol als Gallerte ab und ist getrocknet ein gelbes Pulver. Schmelzp.: 150°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether. Wird von Kalilauge nicht angegriffen.

5. **Echiretin** $C_{35}H_{56}O_2$. Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Echiteïns u. s. w. und scheidet sich, beim Verdampfen derselben, ölig ab. Man löst es in Aceton, lässt die Lösung an der Luft stehen und filtrirt, sobald sich, aufser dem Oele, Krystalle (Echiteïn) abzuscheiden beginnen (J., H.). — Trocknet zu einer amorphen Masse ein. Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn, kochendem Aceton und heifsem Alkohol. Rechtsdrehend; in Aether gelöst und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +54,82°$.

Aus der Milch des Kuhbaumes isolirte Heintz (s. oben) ein Harz, welches dieselbe Zusammensetzung und auch die gleichen Eigenschaften wie Echiretin besafs.

36. Elaterin $C_{20}H_{28}O_5$. *Vorkommen.* In den Früchten von Ecbalium Elaterium *Rich.* (PARIS; MORRIS, *A.* 2, 366). — *Darstellung.* Elaterin (Elaterium nigrum, der ausgepresste und eingedickte Saft der Früchte) wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung — um Harze zu entfernen — mit Ligroïn geschüttelt und dann verdampft (POWER, *J.* 1875, 829). — Sechsseitige Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 200° (ZWENGER, *A.* 43, 360). Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol. Wird nicht gefällt durch Metallsalze. Versetzt man die Lösung einiger Elaterinkrystalle in 1—2 Tropfen flüssiger Carbolsäure mit 2—3 Tropfen Vitriolöl, so entsteht eine intensiv karminrothe Färbung, die sich in Orange und nach einiger Zeit in Scharlach verwandelt (LINDO, *Fr.* 17, 500). Reaktionen des Elaterins: JOHANNSON, *Fr.* 24, 156.

37. Erythrocentaurin $C_{27}H_{24}O_8$. *Vorkommen.* Im Tausendgüldenkraut (Erythraea centaurium) (MÉHU, *Z.* 1866, 336) und in Er. chilensis (MÉHU, *J.* 1870, 877). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung zum Syrup verdunstet und dieser mit dem 4—5fachen Gewicht an Alkohol behandelt. Man verdunstet die alkoholische Lösung und schüttelt den Rückstand wiederholt mit 4 Vol. Aether. Die aus dem Aether ausgeschiedenen Krystalle löst man in 40 Thln. siedenden Wassers und krystallisirt sie noch einmal aus Aether um. — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 136°. Nicht flüchtig. Inaktiv; geruch- und geschmacklos. In säurehaltigem Wasser leichter löslich als in reinem. Löslich in 35 Thln. siedendem und in 1630 Thln. kaltem Wasser; in 48 Thln. Alkohol (von 86%) bei 15°; in 245 Thln. Aether, in 13 Thln. $CHCl_3$; leicht löslich in Benzol und CS_2. Färbt sich am Sonnenlichte bald roth; durch Schmelzen oder Umkrystallisiren verschwindet die Rothfärbung. Wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

38. Euphorbon $C_{15}H_{24}O$. *Vorkommen.* Im Euphorbiumharz (FLÜCKIGER, *J.* 1868, 809). — *Darstellung.* Gröblich gepulvertes Euphorbium wird in der Kälte mit Ligroïn behandelt, die Lösung an der Luft verdunstet und die ausgeschiedenen Krystalle in heifsem Alkohol gelöst. Die erkaltete Lösung wird vom ausgeschiedenen Harze abgegossen und das später auskrystallisirte Euphorbon zweimal aus Aceton umkrystallisirt (HESSE, *A.* 192, 193). — Krystalle. Schmelzp.: 113—114° (H.). Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, Aceton und Eisessig. Fast unlöslich in Wasser; löst sich bei 17,5° in 59 Thln. Alkohol von 87% (F.). Nicht flüchtig. Rechtsdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = +18,8°$ (H.). Bleibt beim Schmelzen mit Kali unverändert. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Brom wirkt heftig ein.

39. Excretin $C_{20}H_{36}O$. *Vorkommen.* In den Fäces der Menschen (und Thiere) (MARCET, *J.* 1854, 713). — *Darstellung.* Je 214 g der frischen Exkremente werden mit 350 ccm und dann nochmals mit 175 ccm Alkohol (von 90%) ausgekocht und die alkoholischen Lösungen, nach 8tägigem Stehen, abfiltrirt. Der Niederschlag besteht aus Excretin und einem Salze $Mg.C_{56}H_{113}NO_{11}$. Zum Filtrate giebt man 20 ccm Kalkmilch (1,5 g CaO enthaltend) und 500 ccm Wasser und filtrirt nach 24 Stunden das gefällte Excretin ab. Je 35 g des trockenen Kalkniederschlages werden zweimal mit einem Gemisch von 75 ccm Alkohol (90%) und 75 ccm Aether ausgekocht, die Lösung 8 Tage lang bei 0° stehen gelassen und dann das Excretin wiederholt aus Alkohol (von 95%) umkrystallisirt (HINTERBERGER, *A.* 166, 213). Ausbeute: 0,016% vom Gewicht des Fäces. — Gelbe, halbkugelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 95—96° (M.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Dibromexcretin $C_{20}H_{34}Br_2O$. *Darstellung.* Man übergiefst Excretin mit Brom (HINTERBERGER). — Kugelförmige Krystallaggregate (aus Aetheralkohol). Schwer löslich in Alkohol, leicht in alkoholhaltigem Aether. Schmilzt im Wasserbade.

40. Bestandtheile der **Galgantwurzel.** 1. **Kämpferid** $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$. *Vorkommen.* Neben Galangin und Alpinin in der Galgantwurzel, Radix Galangae (von Alpinia officinarum *Hanc.*) (China) (JAHNS, *B.* 14, 2385). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Alkohol (von 90%) ausgezogen, der alkoholische Auszug verdunstet und der Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Man destillirt die ätherische Lösung ab und giebt zum Rückstand etwas Wasser. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit $CHCl_3$, presst, wäscht sie mit 50-procentigem Weingeist, presst sie wieder ab und trocknet. Man krystallisirt sie nun zweimal aus Alkohol (von 90%) um und löst sie dann in 30—40 Thln. heifsem Weingeist (von 75%). Beim Erkalten krystallisirt Kämpferid; das Filtrat, mit $^1/_5$ des Gewichts heifsen Wassers versetzt, giebt eine Ausscheidung von Galangin und Alpinin; gelöst bleibt nur noch Galangin. Das Kämpferid

wird wiederholt aus Alkohol (von 90%) umkrystallisirt und von einem hoch schmelzenden Körper, durch Lösen in möglichst wenig kaltem, absolutem Alkohol, befreit. Galangin und Alpinin werden durch fraktionirtes Krystallisiren aus absolutem Alkohol geschieden. — Schwefelgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 221—222°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Eisessig, wenig löslich in siedendem Chloroform und Benzol. Löst sich in 400 Thln. kaltem Alkohol (von 90%), leichter in siedendem. Löst sich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien, wenig in Soda. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die beim Stehen eine blaue Fluorescenz annimmt. Löst sich in rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz überschüssiger Säure in roth übergeht. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid olivengrün gefärbt. Reducirt Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Liefert mit Brom Substitutionsprodukte; bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Anissäure und Oxalsäure. Beim Schmelzen mit Kali werden Phloroglucin, Oxalsäure und Ameisensäure gebildet. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht verändert. Mit Natriumamalgam entsteht eine purpurrothe Säure. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 120° wird eine Sulfonsäure gebildet, die in gelben Nadeln krystallisirt, sich leicht in Wasser, aber wenig in verdünnter Schwefelsäure löst. Kämpferid verbindet sich mit Basen. — $(C_{16}H_{12}O_6)_2.Ca(OH)_2$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Kämpferidlösung mit NH_3 und $CaCl_2$ erhalten. — $C_{16}H_{12}O_6.Ba(OH)_2$ (bei 120°). Orangegelber, bald braun werdender Niederschlag. — $Pb.C_{16}H_{10}O_6$ (bei 120°). Orangegelber, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Kämpferidlösung mit alkoholischem Bleiacetat.

Diacetylderivat $C_{20}H_{16}O_8 = C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$. *Darstellung.* Durch Kochen von Kämpferid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (JAHNS). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist.

Dibenzoylderivat $C_{30}H_{20}O_8 = C_{16}H_{10}(C_7H_5O)_2O_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Kämpferid mit Benzoësäureanhydrid (JAHNS). — Gelbliche Nadeln (aus einem Gemisch von Benzol und absolutem Alkohol). Schmelzp.: 185—186°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol.

Dibromkämpferid $C_{16}H_{10}Br_2O_6$. *Darstellung.* Durch Zutröpfeln von 1 Thl. Brom zu einer Lösung von 2 Thln. Kämpferid in Eisessig (JAHNS). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 224—225°. Schwer löslich in Weingeist.

2. **Galangin** $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Siehe Kämpferid. Man trennt das Galangin vom Alpinin durch Krystallisation aus absolutem Alkohol, in welchem Alpinin leichter löslich ist (JAHNS, *B.* 14, 2807). — Krystallisirt aus absolutem Alkohol in hellgelben, schmalen, sechsseitigen Tafeln, oder bei langsamer Abscheidung, mit $^1/_2$ Mol. Krystallalkohol, in flachen Säulen, die an der Luft bald verwittern. Krystallisirt aus Weingeist (von 60—80%) mit H_2O, in gelblichweifsen Nadeln. Schmelzp.: 214—215° Sublimirt theilweise unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, wenig in siedendem Chloroform, schwer in Benzol. 1 Thl. $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$ löst sich in 68 Thln. kaltem Alkohol (von 90%) und in 34 Thln. absolutem Alkohol. Gleicht dem Kämpferid. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien, in geringem Mafse auch in Soda. Verhält sich gegen Eisenchlorid, Blei-, Kupfer- und Silberlösung wie Kämpferid. Löst sich in Vitriolöl und in rauchender Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung fluorescirt nicht. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam, in alkalischer Lösung, einen amorphen, rothen Farbstoff, der aus der Lösung, durch Säuren, gefällt wird. Beim Kochen von Galangin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18) und ebenso beim Schmelzen mit Kali entstehen Benzoësäure und Oxalsäure. Verbindet sich mit Basen. — $Pb.C_{15}H_8O_5$ (bei 120—130°. Orangegelber, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer heifsen, alkoholischen Galanginlösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Galangin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (J.). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 140—142°. Unlöslich in Wasser und verdünnter, kalter Kalilauge; leicht löslich in Alkohol. Wird beim Kochen mit Kalilauge verseift.

Dibromgalangin $C_{15}H_8Br_2O_5$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von 1 Thl. Brom in eine eisessigsaure Lösung von (2 Thln.) Galangin (JAHNS). — Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Kalilauge mit gelber Farbe.

3. **Alpinin** $C_{17}H_{12}O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Siehe Kämpferid. Wird vom beigemengten Galangin durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Alkohol (von 70—80%) getrennt (JAHNS, *B.* 14, 2810). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 172—174°. Wird bei 130—140° wasserfrei. Gleicht sehr dem Kämpferid und verhält sich namentlich gegen Schwefelsäure wie dieses.

41. Gardenin $C_{14}H_{12}O_6$. *Vorkommen.* Im Dekamali- (Decamalee) Gummi, der harzigen Aussonderung der Gardenia lucida *Roxb.* (STENHOUSE, GROVES, *A.* 200, 311; vgl. STENHOUSE, *A.* 98, 316). — *Darstellung.* 8 Thle. des Gummis werden mit 15 Thln. und dann noch dreimal mit je 10 Thln. Alkohol ausgekocht. Der dritte und vierte Auszug scheiden schon beim Erkalten, die beiden ersten Auszüge erst nach 2—3 Wochen, Gardenin ab. Dasselbe wird zweimal mit je 5 Thln. Weingeist angerührt, abgepresst und mit 8 Thln. verdünntem Ammoniak (2% Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gew. = 0,88 enthaltend) gekocht. Das nunmehr abfiltrirte Gardenin wird erst aus Benzol (12 Thle.) und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das aus den Mutterlaugen gewonnene, stark fetthaltige Gardenin wird in dem 6-fachen Gewicht kochenden Benzols gelöst, die Lösung, nach dem Erkalten, filtrirt und eingedampft, der Rückstand mit kochendem Ligroïn gewaschen und nach einander aus Benzol (12 Thle.) und Alkohol (60 Thle.) umkrystallisirt. — Glänzende, tiefgelbe Krystalle. Schmelzp.: 163—164°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Unlöslich in Alkalien, löslich in heifser Salzsäure. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Gardeniasäure.

Gardeniasäure $C_{14}H_{10}O_6$ (?) *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. feinvertheiltes Gardenin mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25), lässt 10 Minuten in kaltem Wasser stehen, filtrirt dann die gebildete Säure ab, wäscht sie mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser und krystallisirt sie aus Chloroform um (STENHOUSE, GROVES). — Tief carmoisinrothe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 223°. Unlöslich in Wasser, Ligroïn und CS_2, fast unlöslich in Aether und Benzol; leicht löslich in verdünnten Alkalien mit tiefgelber Farbe. Wird von Salpetersäure leicht oxydirt. SO_2 reducirt zu Hydrogardeniasäure.

Acetylgardeniasäure $C_{18}H_{14}O_8 = C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_6$. *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Gardeniasäure 2 Stunden lang mit 20 Thln. Eisessig und krystallisirt die gebildete Verbindung aus 32 Thln. Eisessig um (ST., G.). — Hellorangerothe, lange, dünne Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 244°. Unlöslich in Ligroïn, CS_2, fast unlöslich in Aether und Benzol; sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Löst sich in verdünnter Sodalösung mit Purpurfarbe; die Lösung zersetzt sich beim Kochen.

Hydrogardeniasäure $C_{14}H_{14}O_6$. *Darstellung.* Man lässt frisch gefällte Gardeniasäure 24 Stunden lang mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von SO_2 stehen und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (ST., G.) — Glänzende, platte, dem Jodblei ähnelnde Nadeln. Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, CS_2, Ligroïn, wenig löslich in Aether, leicht in heifsem Benzol, Weingeist oder Eisessig. Löslich in verdünnter Sodalösung mit blass orangerother Farbe; die Lösung zersetzt sich beim Kochen. Geht bei vorsichtiger Oxydation wieder in Gardeniasäure über.

42. Gentisin (Gentianin) $C_{14}H_{10}O_5 = (OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_2(CH_3)\langle{}^{O}_{O}$. *Vorkommen.* In der Enzianwurzel (von Gentiana lutea) (TROMMSDORFF, *A.* 21, 134; LECONTE, *A.* 25, 202; BAUMERT, *A.* 62, 106). — *Darstellung.* Die gepulverte Wurzel wird einige Tage lang mit kaltem Wasser behandelt, dann abgepresst, getrocknet und mit starkem Alkohol ausgekocht. Der alkoholische Auszug wird bis zum Syrup verdampft, hierauf mit Wasser vermischt und der Niederschlag, nach dem Waschen mit Aether, aus Alkohol umkrystallisirt (BAUMERT). Zur Reinigung kocht man das Gentisin mit viel Alkohol (von 94%) auf, setzt Kalilauge bis zur Lösung hinzu, filtrirt und fügt zum Filtrat etwas Essigsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 175, 63). — Lange, blassgelbe, seideglänzende Nadeln. Fängt bei 200° an sich zu bräunen; sublimirt bei 300—400° unter beträchtlicher Zersetzung. Löslich in 3630 Thln. Wasser von 16° (B.). 100 Thle. Alkohol (von 40°) lösen in der Kälte 0,22 Thle., bei Siedehitze 1,6 Thle.; 100 Thle. Aether lösen $^1/_{20}$ Thl. (L.). Leicht löslich in Alkalien mit goldgelber Farbe. Schmekt nicht bitter. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure, Phloroglucin und Oxysalicylsäure. Wird von Natriumamalgam in einen Körper $C_{13}H_{10}O_4$ übergeführt. Beim Erhitzen von Gentisin im Salzsäurestrome entweicht Methylchlorid (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 180, 348). Reducirt Silberlösung. Verbindet sich mit Basen, die Salze werden zum Theil schon durch CO_2 zerlegt.

Salze: BAUMERT; HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 175, 73. — $Na.C_{14}H_9O_5 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man löst Gentisin in Alkohol und Natron und fällt mit Aether (H., H.). — Seideglänzende, goldgelbe Nadeln oder kleine Prismen. Wird erst bei 180° wasserfrei. — $Na_2O.3C_{14}H_{10}O_5$ und $2Na_2O.7C_{14}H_{10}O_5$ wurden von BAUMERT in Nadeln erhalten, durch Kochen von Gentisin mit Soda und Alkohol. — $K.C_{14}H_9O_5 + H_2O$. Gleicht dem Natriumsalz (H., H.). BAUMERT beschreibt die Salze: $K.C_{14}H_9O_5.C_{14}H_{10}O_5 + 2H_2O$. — goldgelbe Nadeln, und $K_2O.5C_{14}H_{10}O_5 + 16H_2O$ — goldgelbe Nadeln. — $Ba.C_{14}H_8O_5 + H_2O$. Orangefarbener, flockiger Niederschlag; zieht an der Luft begierig CO_2 an (B.). — $Pb.C_{14}H_8O_5.Pb(OH)_2$. Orangefarbener Niederschlag (B.).

Diacetat $C_{18}H_{14}O_7 = C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Gentisin mit Acetylchlorid (H., H., *A.* 175, 74) — Haarfeine Krystallfäden (aus Alkohol). Schmelzp.: 196—196,5°.

Dinitrogentisin $C_{14}H_8N_2O_9 + H_2O = C_{14}H_8(NO_2)_2O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Gentisin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) (BAUMERT). — Grünes Pulver.

Trinitrogentisin $C_{14}H_7N_3O_{11} = C_{14}H_7(NO_2)_3O_5$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Gentisin in Salpetersäure (BAUMERT). — Hellgelb.

Verbindung $C_{13}H_{10}O_4$. *Darstellung.* Man behandelt Gentisin mit Natriumamalgam, bis die anfangs tiefgrüne Lösung braun geworden ist, und fällt dann mit verdünnter Schwefelsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 180, 347). — Kirschrother, amorpher Niederschlag; löst sich in NH_3 mit rother Farbe.

43. Glycyphyllin $C_{21}H_{24}O_9 + 3H_2O$ und $4^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In den Blättern von Smilax glycyphylla (Australien) (WRIGHT, RENNIE, *Soc.* 39, 237; RENNIE, *Soc.* 49, 857). — *Darstellung.* Man zieht die Blätter und Zweige mit starkem Alkohol aus, verdampft die alkoholische Lösung und zieht den Rückstand wiederholt mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdampft und der Rückstand aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt. — Krystallisirt aus wasserhaltigem Aether mit $3H_2O$ und aus Wasser mit $4^1/_2H_2O$ in grofsen Prismen. Fängt bei 110—115° an sich zu zersetzen und schmilzt bei 175—180°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol, etwas löslich in Aether, unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Löslich in Alkalien. Wird durch Bleiessig gefällt, aber nicht durch Bleizucker. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Phloretin $C_{15}H_{14}O_5$ und Isodulcit $C_6H_{14}O_6$.

44. Hartin $C_{10}H_{16}O$. *Vorkommen.* In der Braunkohle von Oberhart bei Gloggnitz (SCHRÖTER, *Berz. Jahresb.* 24, 588). Wird aus der Braunkohle durch Aether ausgezogen. — Glänzende Krystallflitter. Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Spec. Gew. = 1,120. Schwer löslich in siedendem, absosutem Alkohol, etwas mehr in Aether, leichter in Petroleum.

45. Helenin C_6H_8O. *Vorkommen.* In der Wurzel von Inula Helenium (GERHARDT, *A.* 34, 192; 52, 389). — *Darstellung.* Man zieht die Wurzel mit heifsem Alkohol aus und krystallisirt das ausgeschiedene Helenin wiederholt aus absolutem Alkohol um (KALLEN, *B.* 6, 1507. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 109—110° (K.). Nicht unzersetzt flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Wird von koncentrirter Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

46. Heraclin $C_{22}H_{22}O_{10}$. *Vorkommen.* In den Samen von Heracleum giganteum (GUTZEIT, *J.* 1879, 905). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), die am Lichte allmählich gelb werden. Schmelzp.: 185°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Aether; in 1200 Thln. kaltem und 400 Thln. siedendem CS_2; in 700 Thln. kaltem und 60 Thln. siedendem, absolutem Alkohol. Indifferent.

47. Idrialin $C_{80}H_{54}O_2$ s. Bd. II, S. 205.

48. Ilixanthin $C_{17}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* In den Blättern von Ilex aquifolium (MOLDENHAUER, *A.* 102, 346). — *Darstellung.* Die im August gesammelten Blätter werden mit Alkohol (von 80%) ausgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt und das nach einigen Tagen ausgeschiedene Ilixanthin, nach dem Waschen mit Aether, aus Alkohol umkrystallisirt. Das in den Mutterlaugen enthaltene Ilixanthin gewinnt man durch Fällen mit Bleiessig und Zerlegen des Niederschlages mit H_2S. — Strohgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 198°. Nicht sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem; löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine chlorophyllgrüne Färbung. Wird durch Bleisalze gelb gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unverändert. Färbt ähnlich wie Quercitrin.

In den Blättern von Ilex aquifolium fand MOLDENHAUER aufserdem

Ilexsäure und Ilicin. Die Ilexsäure ist, an Kalk gebunden, in den Blättern enthalten. Ihr Calciumsalz bildet mikroskopische Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol lösen. Es wird durch Bleisalze gefällt. — Das Ilicin kann aus der Lösung durch Bleiessig gefällt werden; es schmeckt bitter.

Buchweizengelb $C_{15}H_{20}O_{11}$. *Vorkommen.* In den Blättern des Buchweizens (Polygonum fagopyrum) (SCHUNCK, *J.* 1859, 527). — *Darstellung.* Man kocht die Blätter mit Wasser, giebt zum Dekokt etwas Bleizucker, kocht auf, filtrirt und setzt zum Filtrat etwas Essigsäure. Die sich ausscheidenden Nadeln krystallisirt man aus Wasser oder Alkohol um. Ausbeute: 0,1% (SCHUNCK, *J.* 1857, 489). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich

in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in Alkalien und Erden. Giebt mit Eisenchlorid eine olivenbraune Färbung und mit Bleizucker einen chromgelben Niederschlag. Liefert, beim Kochen mit HNO_3, Oxalsäure. — $Pb.C_{15}H_{18}O_{10}$.

Buchweizengelb hat dieselbe Zusammensetzung wie Ilixanthin und ist vielleicht mit diesem identisch.

49. Iriscampher $C_8H_{16}O_2$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Iris florentina (DUMAS, *A.* 15, 158). Wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. — Perlmutterglänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser.

50. Ivaïn $C_{24}H_{42}O_3$. *Vorkommen.* In der Iva, dem vor der Blüthe gesammelten Kraut (ohne Wurzeln) der Achillea moschata (PLANTA, *A.* 155, 150). — *Darstellung.* Das durch Destillation mit Wasser von flüchtigem Oele befreite Kraut wird getrocknet und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und eingedampft. Dem Rückstande entzieht man, durch verdünnte Essigsäure, Achilleïn und Moschatin. — Dunkelgelbe, terpentinartige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung schmeckt äufserst bitter.

51. Karakin. *Vorkommen.* In den Kernen der Beeren des Karakabaumes (Corynocarpus laevigata) (SKEY, *J.* 1873, 860). — *Darstellung.* Die zerquetschten Kerne werden mit kaltem Wasser erschöpft, die wässerige Lösung mit Essigsäure angesäuert und, nach dem Filtriren, mit Thierkohle behandelt. Aus der Thierkohle zieht kochender Alkohol das Karakin aus. — Weifs, perlglänzend. Schmelzp.: 90°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem; löslich in Alkohol, Säuren und Alkalien, unlöslich in $CHCl_3$ und Aether. Wird nicht durch Gerbsäure gefällt.

52. Kawaïn. *Vorkommen.* Findet sich, neben Methysticin, in der Kawawurzel (von Piper methysticum) (O. RORKE, *J.* 1860, 551; NÖLTING, KOPP, *J.* 1874, 912). — Krystallisirt. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure.

Methysticin $C_{16}H_{18}O_5$. *Darstellung.* Wird der Kawawurzel durch Alkohol (von 80%) entzogen (GOBLEY, *J.* 1860, 550; DAWYDOW, *Ж.* 19, 522). — Seidenartige, kleine Nadeln. Schmelzp.: 138—139° (D.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Geschmacklos. Mit kaltem alkoholischem Kali entsteht das Hydrat $C_8H_{10}O_3$. Alkoholisches NH_3 erzeugt ebenfalls das Hydrat, neben einem Körper $C_8H_{11}NO_2$, der aus Wasser in gelben Nadeln krystalliirt.

Diacetylderivat $C_{20}H_{22}O_7 = C_{16}H_{16}O_5(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Methysticin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (DAWYDOW, *Ж.* 19, 522). — Rhombische Okatëder. Schmelzp.: 122—123°.

Dibenzoylderivat $C_{30}H_{26}O_7 = C_{16}H_{16}O_5(C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Methysticin und Benzoësäureanhydrid (DAWYDOW). — Prismen. Schmelzp.: 148°.

Methysticinhydrat $C_8H_{10}O_3$. *Bildung.* Aus Methysticin und kaltem, alkoholischem Kali (DAWYDOW, *Ж.* 19, 522). Man fällt die Lösung durch HCl. — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 158—159°. — $K.C_8H_9O_3$. Goldgelbe Krystalle. — $Ba(C_8H_9O_3)_2$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Aethyläther $C_{10}H_{14}O_3 = C_8H_9O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz des Methysticinhydrates und C_2H_5J (DAWYDOW). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 99—100°.

Benzoylderivat $C_{15}H_{14}O_4 = C_7H_5O_2.C_8H_9O_2$. *Bildung* Aus Dibenzoylmethysticin und kaltem, alkoholischem Kali (DAWYDOW). — Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 122°.

Ein in der Kawawurzel, neben Kawaïn, enthaltener, stickstofffreier, neutraler Körper (O. RORKE's Methysticin?) giebt bei der Oxydation Benzoësäure (NÖLTING, KOPP).

53. Kosin $C_{31}H_{38}O_{10}$. *Vorkommen.* Im Kosso (Kusso, die weiblichen, getrockneten Blüthenrispen von Brayera anthelminthica *Kunth.* = Hagenia Abyssinica *Willd.*) (FLÜCKIGER, BURI, *J.* 1874, 900; vgl. PAVESI, *J.* 1859, 585; BEDALL, *J.* 1859, 586; 1862, 513). — Schwefelgelbe, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 142°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Eisessig, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid geröthet. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht ein; mit koncentrirter Säure entstehen rothe, amorphe Körper $C_{22}H_{21}O_{10}$ und $C_{23}H_{22}O_{10}$. Natriumamalgam erzeugt ein flüchtiges Oel $C_{23}H_{46}O_2$ und eine amorphe Substanz $(C_5H_5O_2)_x$, von der Farbe des Goldschwefels. Beim Schmelzen mit Kali werden Ameisensäure, Buttersäure und Oxalsäure gebildet. — Scheint der wirksame Bestandtheil des als Bandwurmmittel benutzten Kosso's zu sein.

Acetylkosin $C_{43}H_{50}O_{16} = C_{31}H_{32}(C_2H_3O)_6O_{10}$. *Darstellung.* Aus Kosin und Essigsäureanhydrid (F., B.).

54. Lactucerin $C_{20}H_{32}O_2$. *Vorkommen.* Das Lactucerin aus (deutschem) Lactucarium (dem eingetrockneten Milchsafte aus den Stengeln von Lactuca virosa) (THIEME, LUDWIG, *J.* 1847/48, 824) besteht aus den Essigsäureestern von α- und β-Lactucerol (siehe Bd. II, S. 675) (HESSE, *A.* 234, 243).

Lactucerin (Lactucon) $C_{28}H_{44}O_2$ (?). Findet sich nach LENOIR (*A.* 60, 83) und KASSNER (*A.* 238, 220) im deutschen Lactucarium. Man wäscht dasselbe mit Benzol und kocht es dann wiederholt mit Alkohol aus. Die aus dem Alkohol sich ausscheidenden Krystalle löst man in Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit Kalilauge, vermischt hierauf die filtrirte, ätherische Lösung mit Weingeist und fällt durch Zusatz von Wasser (K.). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 210°. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Lactucol $C_{13}H_{20}O$. Rechtsdrehend.

Lactucol $C_{13}H_{20}O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Lactucerin mit Kali (KASSNER, *A.* 238, 224). $C_{28}H_{44}O_2 + 2H_2O = 2C_{13}H_{20}O + C_2H_4O_2 + H_4$. — Nadeln. Schmelzp.: 160—162°. Rechtsdrehend.

Acetat $C_{15}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_{19}$. *Bildung.* Aus Lactucol und Essigsäureanhydrid (KASSNER). — Krystalle. Schmelzp.: 198—200°. Rechtsdrehend. Ziemlich löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

Gallactucon $C_{14}H_{24}O$. *Vorkommen.* Im französischen Lactucarium aus Lactuca altissima (FRANCHIMONT, *B.* 12, 10). — *Darstellung.* Französisches Lactucarium wird nach einander mit Wasser, verdünntem Alkohol und Alkohol von 90% ausgezogen. In den Letzteren geht das Gallactucon über und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (FRANCHIMONT). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 296°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Ligroïn. Lässt sich im Kohlensäurestrome gröfstentheils unzersetzt sublimiren. Geschmacklos; nicht giftig. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Wird von Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen. Essigsäureanhydrid wirkt selbst bei 200° nicht ein. Liefert, beim Behandeln mit P_2S_5, einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$.

Lactucin. *Vorkommen.* Im Lactucarium von Lactuca sativa (AUBERGIER, *Berz. Jahresb.* 24, 522) und besonders von L. altissima (AUBERGIER, *A.* 44, 299; vgl. WALZ, *A.* 32, 85). — *Darstellung.* Man rührt Lactucarium mit 1½ Thln. heifsen Wassers an, filtrirt nach vier Tagen ab, behandelt den Rückstand nochmals mit kaltem Wasser und kocht ihn dann fünfmal mit erneuten Wassermengen aus. Die wässerigen Auszüge werden auf die Hälfte des Volumens verdampft, die beim Stehen sich ausscheidende terpentinartige Masse in heifsem Wasser gelöst und heifs mit Bleiessig gefällt. Man entbleit das Filtrat mit H_2S, dampft ein und reinigt das ausgeschiedene Lactucin durch Umkrystallisiren aus Weingeist (LUDWIG, KROMAYER, *J.* 1862, 493). — Perlmutterglänzende Blättchen oder rhombische Tafeln (KROMAYER, *J.* 1861, 744). Schmeckt rein bitter. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und Wasser. Nicht flüchtig.

55. Laserpitin $C_{24}H_{36}O_7$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Laserpitium latifolium (FELDMANN, *A.* 135, 236). — *Darstellung.* Die trockene Wurzel wird zweimal mit dem doppelten Gewicht Alkohol (von 80%) bei 60° ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und vom Rückstande die harzige, obere Schicht abgegossen. Dieselbe scheidet nach mehrtägigem Stehen Laserpitin ab, das man mit schwachem Weingeist wäscht, dann in Alkohol löst und mit alkoholischem Bleiacetat fällt. Es werden hierdurch harzige Beimengungen entfernt. — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 114°. Sublimirt unzersetzt. Geruch- und geschmacklos. 1 Thl. Laserpitin löst sich bei 17,5° in 3,59 Thln. Aether; in 8,99 Thln. absolutem Alkohol; in 12,34 Thln. CS_2; in 21,73 Thln. Alkohol (von 85°); sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Verdünnte Mineralsäuren wirken nicht ein. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge, in Laserol und Angelikasäure. $C_{24}H_{36}O_7 + H_2O = C_{14}H_{22}O_4 + 2C_5H_8O_2$.

KÜLZ (*J.* 1883, 1361) giebt dem Laserpitin die Formel $C_{15}H_{22}O_4$. Er stellt es dar durch Ausziehen der Wurzel von Laserpitium latifolium mit Ligroïn. — Monokline Prismen. Schmelzp.: 118°. Durch koncentrirte Kalilauge oder Vitriolöl wird Angelikasäure abgespalten; beim Schmelzen mit Kali entsteht Methylcrotonsäure. Brom liefert das Derivat $C_{30}H_{39}Br_5O_5$. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt ein Dinitroderivat. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen CO_2, HCN und Oxalsäure.

Acetat $C_{15}H_{22}O_4.C_2H_4O_2$. Feine, seideglänzende Nadeln oder Prismen (KÜLZ). Verliert an der Luft einen Theil der Säure.

Acetyllaserpitin $C_{17}H_{24}O_5 = C_{15}H_{21}O_4.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Laserpitin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KÜLZ, *J.* 1883, 1361). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 113°. Unlöslich in Wasser.

Dinitrolaserpitin $C_{15}H_{20}N_2O_8 + H_2O = C_{15}H_{20}(NO_2)_2O_4 + H_2O$. *Bildung.* Beim

Lösen von Laserpitin in gekühlter Salpetersäure (KÜLZ, *J.* 1883, 1361). — Amorph. Schmelzp.: 100—115°.

Laserol $C_{14}H_{22}O_4$. Bräunliche, harzige Masse, die bei längerem Stehen krystallinisch wird (FELDMANN). Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

56. Laurin (Lorbeercampher) $C_{22}H_{30}O_3$. *Vorkommen.* In den Lorbeeren (BONASTRE, *Berz. Jahresb.* 5, 263; DELFFS, *A.* 88, 354). MARSSON (*A.* 41, 329) fand kein Laurin in den Lorbeeren, und ist daher das Vorkommen desselben vielleicht vom Alter u. s. w. der Lorbeeren abhängig. — *Darstellung.* Die entschälten und zerstofsenen Lorbeeren werden zwei- bis dreimal mit Alkohol (von 85—90 %) ausgekocht und die Auszüge heifs filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt Laurostearin aus, und das Filtrat von diesem giebt bei freiwilligem Verdunsten Laurin, das man abpresst und aus Alkohol umkrystallisirt (DELFFS). — Prismatische Krystalle. Geschmack- und geruchlos. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Weingeist. Indifferent.

57. Ligustron. *Vorkommen.* In der Rinde von Ligustrum vulgare (REINSCH, *J.* 1847/48, 787). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit heifsem Wasser ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt und das Filtrat, nach dem Behandeln mit H_2S, zum Syrup verdunstet. Durch Kohle entzieht man dem Syrup Ligustropikrin und dann durch Aether Ligustron (KROMAYER, *Gm.* 7, 1095). — Nadeln. Schmilzt etwas über 100° und destillirt bei 260—280°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmeckt bitter. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

58. Limonin $C_{22}H_{26}O_7$. *Vorkommen.* In den Apfelsinen- und Citronenkernen (BERNAYS, *A.* 40, 317; SCHMIDT, *A.* 51, 338). — *Darstellung.* Die zerschlagenen Kerne werden mit kaltem Wasser ausgezogen und die alkoholische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 275° (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 12, 685). Sehr schwer löslich in Wasser, Aether und Ammoniak, etwas leichter in Mineralsäuren, viel leichter in Alkohol und Essigsäure, am leichtesten in Kalilauge und daraus durch Säuren unverändert fällbar. Schmeckt bitter. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Wird nicht durch Metallsalze, wohl aber durch Pikrinsäure gefällt. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Zerlegt nicht $BaCO_3$ (SCHM.), bildet aber mit Aetzbaryt eine Verbindung, welche nicht durch CO_2 zerlegt wird (P., O.).

59. Linin. *Vorkommen.* In Linum catharticum (SCHRÖDER, *J.* 1860, 546; vgl. PAGENSTECHER, *Berz. Jahresb.* 21, 389; 23, 504; 24, 528). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit verdünnter Kalkmilch digerirt, die Lösung mit HCl gefällt, das Ganze mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. — Seideglänzende Kryställchen. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas weniger in Essigsäure und $CHCl_3$. Schmeckt intensiv bitter.

60. Lycostearon $C_{15}H_{30}O_2$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Lycopodienbitter und Lycoresin, in Lycopodium Chamaecyparissus (KAMP, *A.* 100, 300). — *Darstellung.* Das Kraut wird mit Alkohol ausgezogen, der meiste Alkohol verdunstet, die ausgeschiedene Masse erst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und hierauf wiederholt in kochendem Alkohol gelöst. — Amorphe, stärkemehlartige Masse. Geschmacklos. Fängt bei 75—76° zu schmelzen an und ist bei 100° geschmolzen. Unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in kochendem und scheidet sich beim Erkalten gallertartig ab. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Alkalien.

Lycoresin $C_9H_{16}O$. Findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Lycostearons (KAMP). — Miskroskopische Nadeln und Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 170°. Aeufserst wenig löslich in kochendem Wasser, reichlich löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kalten Alkalien. Beim Erhitzen mit Alkalien tritt Zersetzung ein. Wird von CrO_3 sofort oxydirt.

Lycopodienbitter. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether. Schmeckt äufserst bitter. Färbt sich mit Jodtinktur ponceauroth; in koncentrirten Lösungen entsteht ein bräunlichrother, flockiger Niederschlag. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und ist daher wahrscheinlich ein Glykosid.

61. Mangostin $C_{20}H_{22}O_5$. *Vorkommen.* In den Fruchtschalen von Garcinia mangostana (Ostindien) (SCHMID, *A.* 93, 83). — *Darstellung.* Die Fruchtschalen werden erst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgekocht. Aus den alkoholischen Auszügen scheidet sich, beim Stehen, Mangostin ab, das man in heifsem Alkohol löst und mit Wasser bis

zur Trübung versetzt. Dann scheidet sich zunächst ein Harz und später Mangostin ab. — Dünne, goldgelbe Blättchen. Geschmacklos. Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrünschwarze Färbung. Löslich in Alkalien. Reducirt die Lösungen edler Metalle. Wird von koncentrirter Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Wird nur durch Bleiessig gefällt; versetzt man eine alkoholische Mangostinlösung mit alkoholischem Bleiacetat und etwas NH_3, so entsteht ein gelber, gelatinöser Niederschlag $5PbO.4C_{20}H_{22}O_5 + H_2O$, der sich nicht in Wasser, aber etwas in Alkohol löst.

62. Marrubiin. *Vorkommen.* In Marrubium vulgare (Kromayer, *J.* 1861, 747). — *Darstellung.* Man erschöpft das Kraut dreimal mit heifsem Wasser, behandelt die zum Syrup verdampften Auszüge wiederholt mit Alkohol und schüttelt die alkoholische Lösung, nach Zusatz von viel NaCl, mit $^1/_3$ Volumen Aether, der bei freiwilligem Verdunsten das Marrubiin hinterlässt (Harms, *J.* 1863, 593). — Grofse Tafeln (aus Aether), Nadeln (aus Alkohol). Scheidet sich aus heifsen Lösungen zum Theil amorph ab; durch freiweiliges Verdunsten der alkoholischen Lösungen geht das amorphe Marrubiin aber wieder in den krystallinischen Zustand über. Schmelzp.: 160° (K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in heifsem; leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Alkalien nicht verändert. Wird von Metallsalzen nicht gefällt.

63. Masopin $C_{22}H_{18}O$. *Vorkommen.* Im Harze eines in Mexiko Dschilte genannten Baumes (Genth, *A.* 46, 124). Wird dem Harze durch absoluten Alkohol entzogen. — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Liefert, bei der trockenen Destillation, ein Terpen (?) und eine krystallisirte Säure.

64. Myroxocarpin $C_{24}H_{34}O_3$. *Vorkommen.* Im weifsen Perubalsam (Stenhouse, *A.* 77, 306). — *Darstellung.* Man digerirt den Balsam mit Alkohol, lässt die alkoholische Lösung 12 Stunden stehen und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol. — Lange, breite, dünne, rhombische Prismen. Schmelzp.: 115°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Sublimirt unter starker Zersetzung und Bildung von Essigsäure und Harz. Sehr beständig; wird von Säuren und Alkalien wenig angegriffen. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt allmählich Oxalsäure.

65. Olivil $C_{14}H_{18}O_5 + H_2O$. *Vorkommen.* Im Gummi des Olivenbaumes (Pelletier, *A.* 6, 31; Sobrero, *A.* 54, 67). — *Darstellung.* Man erschöpft das Gummi mit Aether und entzieht dem Rückstande das Olivil durch kochenden Alkohol. — Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei; aus Wasser mit 1 Mol. H_2O. Verliert im Vakuum $^1/_2$ Mol. H_2O. Schmelzp.: 118—120°; die erstarrte Masse schmilzt wieder bei 70°; krystallisirt man sie aber aus Alkohol um, so nimmt sie wieder den Schmelzpunkt 118—120° an (S.). Löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether, leicht in Alkalien. Liefert bei der Destillation ein Oel (Pyrolivilsäure), identisch mit Nelkensäure (?). Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen; mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Reducirt sehr leicht Kupfer- und Silbersalze. Beim Erwärmen im Salzsäurestrome oder beim Uebergiefsen mit Vitriolöl entsteht ein rother, amorpher Körper (Olivirutin), der in Alkalien löslich ist. Beim Erhitzen mit 25 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) entstehen Methyljodid, Aethyljodid und eine schwarze, amorphe Substanz (Amato, *B.* 11, 1251). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Vanillin oxydirt.

66. Onocerin $C_{12}H_{20}O$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Ononis spinosa (Hlasiwetz, *J.* 1855, 717). — *Darstellung.* Man verdampft das alkoholische Dekokt der Wurzel zum dünnen Syrup und krystallisirt die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol um. — Verfilzte Krystallhärchen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, löslich in kochendem Alkohol. Wird von Alkalien und Säuren nicht verändert. Durch Chlor entsteht

Dichloronocerin $C_{12}H_{18}Cl_2O$, ein in Wasser und Alkohol unlösliches, in Aether leicht lösliches Harz.

67. Ostruthin $(C_{14}H_{17}O_2)_x$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Imperatoria Ostruthium (Gorup, *A.* 183, 321). — *Darstellung.* Ein- bis zweijährige Imperatoriawurzel wird mit Alkohol von 85—90 % bei 50—60° digerirt; die alkoholischen Auszüge verdampft man zum Syrup und behandelt diesen mit einem Gemisch aus 3 Thln. Aether und 1 Thl. Ligroïn. Die ätherische Lösung wird mit Ligroïn versetzt, so lange noch Harz ausfällt, und dann die Lösung an der Luft verdunstet. Das ausgeschiedene Ostruthin wird noch einmal mit Aether und Ligroïn gereinigt und dann aus Aether umkrystallisirt. Aus-

beute: 0,6 %. — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 115°. Fast geschmacklos. Kaum löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung in wässerigem Alkohol fluorescirt blau. Inaktiv. Löst sich in kalihaltigem Wasser mit gelber Farbe und stark blauer Fluorescenz; wird aus dieser Lösung durch CO_2 gefällt. Wird von Metallsalzen nicht gefällt. Verbindet sich mit Salzsäure. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Styphninsäure. Chlor und Brom wirken substituirend. Beim Schmelzen mit Kali werden Resorcin, Essigsäure und wenig Buttersäure gebildet. — $C_{14}H_{17}O_2.HCl$. *Darstellung.* Man leitet trockenes Salzsäuregas in eine alkoholische Ostruthinlösung. — Blumenkohlartige Krystalldrusen (aus Aether). Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser; wird beim Kochen mit Wasser partiell zersetzt; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, wenig löslich in Ligroïn. Die Lösungen reagiren neutral. Scheidet sich aus der Lösung in Benzol, $CHCl_3$ oder in kochendem Alkohol harzig aus und wird dann nicht wieder krystallinisch. Alkalien scheiden sofort Ostruthin ab. — Die Verbindung mit HBr bildet kugelige Aggregate und ist viel zersetzbarer, als die salzsaure Verbindung. — HJ scheidet mit Ostruthin sofort Jod ab.

Acetylostruthin $(C_{16}H_{19}O_3)_x = C_{14}H_{16}(C_2H_3O)O_2$. *Darstellung.* Aus Ostruthin und Essigsäureanhydrid (GORUP). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 78°. Unlöslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol, in jedem Verhältniss löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Tetrabromostruthin $C_{14}H_{13}Br_4O_2$. *Darstellung.* Man leitet kalte Bromdämpfe durch eine alkoholische Ostruthinlösung (GORUP). — Gelbliche Flocken und Körner. Löslich in Alkohol und sehr leicht in Eisessig.

68. Otobit $C_{24}H_{26}O_5$. *Vorkommen.* In der Otoba, dem Fette aus den Früchten von Myristica Otoba (URICOECHEA, *A.* 91, 370). Scheidet sich mit der Myristinsäure ab, beim Darstellen dieser Säure aus dem Otobafett und wird von der Säure durch Alkohol getrennt, in welchem es viel weniger löslich ist als Myristinsäure. — Groſse, glasglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 133°. Geschmacklos. Unlöslich in Wasser.

69. Oxycannabin $C_{20}H_{20}N_2O_7$. *Bildung.* Durch Behandeln des Extraktes von Cannabis indica erst mit Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,32 und dann vom spec. Gew. = 1,42 (BOLAS, FRANCIS, *Z.* 1870, 86; *J.* 1871, 786). — Lange, flache Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 175—176°. Sublimirt in langen, asbestähnlichen Nadeln. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, löslich in Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether und CS_2. Wird von Alkalien nicht verändert. Löst sich unzersetzt in Salpetersäure.

70. Pachymose $C_{10}H_{24}O_{14}$. *Vorkommen.* In Pachyma pinctorum, einem chinesischen Schwamme (CHAMPION, *J.* 1872, 789). — Unlöslich in Wasser. Die Lösung in Kalilauge giebt mit Kalk- und Bleisalzen unlösliche Verbindungen. Reducirt, nach dem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, alkalische Kupferlösung und ist daher vielleicht ein Glykosid.

71. Panaquilon $C_{20}H_{42}O_{15}$. *Vorkommen.* In der amerikanischen Ginsangwurzel (von Panax quinquefolius) (GARRIGUES, *A.* 90, 231). — *Darstellung.* Man erhitzt den kaltbereiteten, wässerigen Auszug der Wurzel, filtrirt, dunstet das Filtrat stark ein und fällt es mit Glaubersalz. Der Niederschlag wird in absolutem Alkohol gelöst. — Amorphes, gelbes Pulver. Schmeckt bittersüſs. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird nicht durch Metallsalze, wohl aber durch Tannin gefällt. Löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe; aus der Lösung wird durch Wasser Panakon gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salz- oder Salpetersäure, in CO_2 und Panakon. $C_{20}H_{42}O_{15} = CO_2 + C_{19}H_{30}O_7 + 6H_2O$.

Panakon $C_{19}H_{30}O_7$ (?). Mikroskopisches Krystallpulver (GARRIGUES). Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit Purpurfarbe. Giebt mit heiſser, koncentrirter Salpetersäure Oxalsäure.

72. Peucedanin (Imperatorin) $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3O.C_6H_4.O.C_6H_4.O.CH_2.CO.CH_3$ (?). *Vorkommen.* In der Wurzel von Peucedanum officinale (SCHLATTER, *A.* 5, 201; BOTHE, *J.* 1849, 475) und von Imperatoria Ostruthium (WACKENRODER, WAGNER, *J.* 1854, 638). — *Darstellung.* 1 Thl. der zerkleinerten Wurzel von Peucedanum officinale wird sechs Tage lang mit 3 Thln. Alkohol (von 90 %) in gelinder Wärme digerirt und die alkoholische Lösung verdunstet. Das ausgeschiedene Peucedanin wird in Aether gelöst, die Lösung mit Ligroïn versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet (HEUT, *A.* 176, 71). — Kleine, sechsseitige, rhombische Prismen. Schmelzp.: 76° (HEUT); schmilzt bei 81—82° und nach dem Erstarren wieder bei 74—75° (HLASIWETZ, WEIDEL, *A.* 174, 69). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heiſsem, sehr leicht in CS_2 und $CHCl_3$, weniger leicht in heiſsem Eisessig; löslich in Aether.

Geschmacklos. Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, Nitropeucedanin, Oxalsäure und Styphninsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, sehr leicht in Oroselon $C_{14}H_{12}O_4$ und Methylchlorid. $C_{16}H_{16}O_4 + 2HCl = C_{14}H_{12}O_4 + 2CH_3Cl$. Auch beim Kochen mit verdünnter Schwefeläure wird Oroselon abgespalten. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Ameisensäure und Oroselon; beim Schmelzen mit Kali wird wenig Resorcin gebildet.

Nitropeucedanin $C_{12}H_{11}NO_5$ (?). *Darstellung.* Man lässt Peucedanin mit wenig Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) 12 Stunden lang kalt stehen und trägt dann das Gemenge allmählich in erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,21) ein, bis jedesmal völlige Lösung erfolgt (HEUT; BOTHE). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 100°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitropeucedaninamid $C_{12}H_{12}N_2O_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitropeucedanin in einem Strome Ammoniakgas auf 100° (BOTHE). — Glänzende, rhombische Prismen (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, löslich in Aether. Zerfällt mit Säuren in NH_3 und Nitropeucedanin.

Das von BOTHE in der Peucedanumwurzel aufgefundene **Oxypeucedanin** $C_{14}H_{22}O_7$ ist nach HLASIWETZ und WEIDEL ein Gemenge von Peucedanin und Oroselon. — HEUT will in der Wurzel von Imperatoria Ostruthium Oxypeucedanin aufgefunden haben, identisch mit dem von BOTHE.

73. Physalin $C_{14}H_{16}O_5$. *Vorkommen.* In den Blättern von Physalis Alkekengi (DESSAIGNES, CHAUTARD, 1852, 670). — *Darstellung.* Man zieht die Blätter mit Wasser aus und schüttelt den wässerigen Auszug mit Chloroform, welches das Physalin auflöst. Es wird in Alkohol gelöst und mit Wasser niedergeschlagen. — Gelbliche, amorphe Masse. Erweicht gegen 180° und kommt bei 190° in teigiges Schmelzen. Schmeckt bitter. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in siedendem, wenig in Aether, leicht in $CHCl_3$, Alkohol und Ammoniak. — Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat und NH_3 einen gelblichflockigen Niederschlag $Pb(C_{14}H_{15}O_5)_2 . 2PbO$.

74. Physodin $C_{10}H_{10}O_7$ (?). *Vorkommen.* In der Flechte Parmelia physodes (GERDING, *J.* 1856, 686). — Krystallinisch. Geht beim Behandeln mit Vitriolöl oder durch Erwärmen auf 125° in rothes Physodeïn $C_{10}H_8O_6$ über.

75. Pikrolichenin $C_{12}H_{20}O_6$. *Vorkommen.* In der Flechte Variolaria amara (ALMS, *A.* 1, 61; VOGEL, *J.* 1857, 515). — *Darstellung.* Man zieht die Flechte rasch mit Alkohol, bei gelinder Wärme, aus, verdunstet das alkoholische Extrakt und krystallisirt das nach einiger Zeit ausgeschiedene Pikrolichenin aus Alkohol um. — Kleine, glänzende, rhombische Pyramiden. Spec. Gew. = 1,176. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Löslich in Alkalien, wenig in Pottasche. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft roth. Schmeckt intensiv bitter.

76. Pikrotoxin $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$ oder $C_{30}H_{34}O_{13}$. *Vorkommen.* In den Kokkelskörnern (den Samenkörnern von Menispermum cocculus) (BOULLAY; PELLETIER, COUERBE, *A.* 10, 181), neben Pikrotin und Anamirtin (BARTH, KRETSCHY, *M.* 1, 98) (s. u.). — *Darstellung.* Die Kokkelskörner werden zweimal mit siedendem Alkohol ausgezogen, die alkoholischen Lösungen verdunstet, der Rückstand mit Wasser gekocht und die wässerige Lösung mit etwas Bleizucker gefällt. Das mit H_2S entbleite Filtrat wird eingedampft und das ausgeschiedene Pikrotoxin zunächst aus Wasser, dann aus Benzol und endlich wieder aus Wasser wiederholt umkrystallirt (BARTH, *J.* 1863, 586; BARTH, KRETSCHY). — Durch wiederholtes 6stündiges Aufkochen mit der 50fachen Menge Benzol lässt sich aus käuflichem Material das reine, in Benzol leichter lösliche Pikrotoxin ausziehen. Ungelöst bleibt Pikrotin (SCHMIDT, LÖWENHARDT, *B.* 14, 818). — Stark glänzende, rhombische Prismen. Schmelzp.: 201° (B., K.). Wird von Vitriolöl allmählich intensiv orangeroth gefärbt. Schmeckt ausnehmend bitter; sehr giftig. Reducirt, beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Wandelt sich, beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung, in isomeres Pikrotoxid um. Beim Einleiten von HCl in eine siedende alkoholische Lösung entsteht ein klebriger Körper. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Wasser oder Benzol, in Pikrotoxinin um. Zersetzt sich, in verdünnter Kalilauge gelöst, schon nach 2 Stunden völlig. Verhalten von Pikrotoxin gegen Salpeterschwefelsäure: BARTH, KRETSCHY, *M.* 2, 803.

Pikrotoxin $C_{30}H_{34}O_{13}$. Nach PATERNÒ und OGLIALORO (*G.* 11, 41), SCHMIDT (*A.* 222, 322) sind Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6$ und Pikrotin nur Spaltungsprodukte des in den Kokkelskörnern vorkommenden Pikrotoxins. $C_{30}H_{34}O_{13} = C_{15}H_{16}O_6 + C_{15}H_{18}O_7$ (P., O., *G.* 11, 49). — Das „Pikrotoxin" $C_{36}H_{40}O_{16}$ hält kein Krystallwasser. Schmelzp.: 199 bis 200°. 1 Thl. Pikrotoxin löst sich bei 15° in 400 Thln. und bei 20° in 350 Thln. Wasser; 100 Thle. Benzol (Siedep.: 80°) lösen bei 21—22° 0,346 Thle. (SCHMIDT, *A.* 222, 317, 322).

Wenig löslich in $CHCl_3$ und Aether; reichlich in Alkalien, kochendem Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen mit Natronkalk und Zinkstaub entsteht Aceton (?). Schmeckt ausnehmend bitter. Sehr giftig. Verhält sich gegen Vitriolöl, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung wie oben bei Pikrotoxin angegeben. Zersetzt sich, schon beim Kochen mit Benzol, in Pikrotoxinin und Pikrotin. Noch rascher, und sogar schon in der Kälte, erfolgt die Spaltung durch Chloroform. Mit Acetylchlorid, in der Kälte, in Berührung entstehen Pikrotoxid und acetylirtes Pikrotin; beim Kochen mit Acetylchlorid wird kein Pikrotoxid gebildet, sondern ein bei 182—185° schmelzendes, fein krystallinisches Acetylderivat u. a. Körper (SCHMIDT, *A.* 222, 333). Liefert mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einen bei 227° schmelzenden Körper $C_{19}H_{22}O_9$ (P., O., *G.* 11, 51). Auf dieselbe Weise entsteht aus Pikrotoxinin die bei 245° schmelzende Verbindung $C_{19}H_{20}O_8$, welche mit Brom ein bei 180° schmelzendes Produkt $C_{19}H_{20}O_8Br_2$ liefert (P., O.). Salzsäuregas, in eine ätherische Pikrotoxinlösung geleitet, liefert Pikrotoxid und Pikrotin. Mit Brom entstehen sofort Brompikrotoxinin und Pikrotin (SCH.). Beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder Schmelzen mit Kali werden Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Harze gebildet. Eine trockene Mischung von 1 Thl. Pikrotoxin und 3—4 Thln. KNO_3 wird mit Vitriolöl durchfeuchtet und dann mit starker Kalilauge übersättigt; Niederschlag und Lösung färben sich hierbei lebhaft rothgelb (LANGLEY, *J.* 1862, 628).

Nachweis von Pikrotoxin (im Bier): LANGLEY; SCHMIDT, *J.* 1862, 629; KÖHLER, *J.* 1868, 796 und 893; BLAS, *J.* 1872, 936; DEPAIRE, *J.* 1872, 946; PALM, *Fr.* 24, 556; 27, 99. Weil die chemischen Reaktionen auf Pikrotoxin unsicher sind, wird allgemein anempfohlen, mit dem durch Aether u. s. w. ausgezogenen Pikrotoxin physiologische Versuche anzustellen.

Pikrotoxid $C_{15}H_{16}O_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Pikrotoxin mit Acetylchlorid oder beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Pikrotoxinlösung (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 10, 83, 1100). — Krystallinisch. Schmilzt oberhalb 310°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Nach SCHMIDT (*A.* 222, 333) entsteht bei 10tägigem Stehen von 1 Thl. Pikrotoxin mit 5 Thln. Acetylchlorid, in der Kälte, Pikrotoxid, neben acetylirtem Pikrotin. Beide Produkte können durch Alkohol getrennt werden, in welchem Pikrotoxid viel weniger löslich ist. Pikrotoxid bildet feine Nadeln, die sich bei 210° bräunen und bei 225° schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Beim Einleiten von HCl in eine ätherische Pikrotoxinlösung entstehen Pikrotin und verschiedene andere Körper; darunter eine Verbindung von den Eigenschaften des Pikrotoxids von PATERNÒ und OGLIALORO, aber von anderer Zusammensetzung (SCH.).

Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Pikrotin, beim Kochen von Pikrotoxin mit Benzol oder $CHCl_3$ (BARTH, KRETSCHY) und bei der Einwirkung von HCl, Brom oder Acetylchlorid auf Pikrotoxin (SCHMIDT, *A.* 222, 340). — Krystallisirt aus Wasser mit $1 H_2O$ in rhombischen Tafeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 200—201° (SCH.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15—18° 0,138—0,148 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 21—22° 0,316—0,359 Thle. Leicht löslich in heifsem Wasser, siedendem Benzol, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Färbt Vitriolöl orangeroth. Giebt mit KNO_3, H_2SO_4 und KOH die LANGLEY'sche Reaktion. Liefert mit Benzoylchlorid einen aus Alkohol in Nadeln krystallisirenden Körper $(C_{15}H_{15}O_6)_2(C_7H_5O)_2O$ (?), der bei 237 bis 238° schmilzt (SCH.). Pikrotoxinin ist sehr giftig.

Brompikrotoxinin $C_{15}H_{15}BrO_6$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Pikrotoxin oder Pikrotoxinin (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 10, 1100; SCHMIDT, *A.* 222, 331, 341). — Starkglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 250—255° (SCHM.). In Wasser fast unlöslich. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether.

Pikrotin $C_{25}H_{30}O_{12}$ oder $C_{15}H_{18}O_7$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in den Kokkelskörnern in doppelt so grofser Menge wie Pikrotoxin (BARTH, KRETSCHY). — *Bildung.* Beim Kochen von Pikrotoxin mit $CHCl_3$ oder mit viel Benzol (PATERNÒ, OGLIALORO; SCHMIDT, *A.* 222, 344). Bei der Einwirkung von HCl auf eine ätherische Lösung von Pikrotoxin; bei der Einwirkung von Brom auf Pikrotoxin (SCHMIDT). — Krystallisirt mit $3^1/_2 H_2O$ in rhombischen Krystallen; krystallisirt auch mit $2^1/_2 H_2O$ und mit $5^1/_2 H_2O$. Beginnt unter starker Gelbfärbung bei 245° zu schmelzen und ist bei 250—251° völlig geschmolzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15—18° 0,156 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 21—22° 0,0226 Thle. (SCHMIDT). Schmeckt sehr bitter. Nicht giftig. Färbt Vitriolöl, in der Kälte, blassgelb, beim Erwärmen aber orangeroth. Wird von Brom, in der Kälte, kaum angegriffen. Liefert mit Benzoylchlorid bei 230° schmelzendes Benzoylpikrotin $C_{15}H_{17}O_7(C_7H_5O)$ (P., O.). Nach SCHMIDT entsteht mit Benzoylchlorid die Verbindung $C_{15}H_{15}O_6(C_7H_5O)$, welche aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und bei 245° schmilzt.

Reducirt, in der Hitze, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Bleibt beim Kochen mit Wasser oder Benzol unverändert. Auch beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Pikrotinlösung tritt keine Umwandlung ein. Zersetzt sich, in verdünnter Kalilauge gelöst, langsamer als Pikrotoxin (erst nach 24 Stunden). Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure: BARTH, KRETSCHY, *M.* 2, 802.

Das von PATERNÒ und OGLIALORO (*B.* 10, 1100) beschriebene Pikrotoxidhydrat ist durch Pikrotoxin verunreinigtes Pikrotin (BARTH, KRETSCHY). Es liefert, beim Behandeln mit Acetylchlorid, Acetylpikrotid $C_{15}H_{17}(C_2H_3O)O_7$, das aus Alkohol in, bei 202° schmelzenden, Blättchen krystallisirt (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 12, 685; *G.* 11, 51).

Anamirtin $C_{18}H_{24}O_{16}$. Findet sich in sehr kleiner Menge in den Kokkelskörnern und sammelt sich in den wässerigen Mutterlaugen von der Darstellung des Pikrotoxins und Pikrotins an. Es ist durch seine Schwerlöslichkeit in $CHCl_3$ und Benzol ausgezeichnet. Schmeckt nicht bitter. Nicht giftig. Reducirt weder Kupfer- noch Silberlösung. Bräunt sich bei 260°, schwärzt sich vollständig, ohne zu schmelzen, bei 280° (BARTH, KRETSCHY).

Die früheren Untersuchungen über Pikrotoxin sind mit dem Gemenge der drei angeführten Körper angestellt und dürften sich wesentlich auf das in gröfserer Menge vorkommende Pikrotin beziehen. „Pikrotoxin" löst sich in 25 Thln. siedenden Wassers und in 150 Thln. Wasser von 14° (PELLETIER, COUERBE); leichter löslich in Alkalien; beim Erwärmen der alkalischen Lösung tritt Zersetzung ein. Wird der alkalischen Lösung nicht durch Aether entzogen, dies geschieht erst nach dem Ansäuern. Linksdrehend; $\alpha_j = -28,1°$ (BOUCHARDAT, BOUDET, *J.* 1853, 194); spec. Rotationsvermögen (in alkoholischer Lösung) für eine Säule von 1 mm Länge = $-0,3827°$ (PFAUNDLER, *J.* 1863, 587). — Nach BARTH (*J.* 1863, 586) liefert Pikrotoxin, beim Behandeln mit HNO_3, Oxalsäure. Mit Brom entsteht ein leicht zersetzbarer Körper $C_{12}H_{12}Br_2O_5$ (?). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht eine Säure $C_{12}H_{16}O_6$. Durch Salpeterschwefelsäure wird Nitropikrotoxin $C_{12}H_{13}(NO_2)O_5$ gebildet, das aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt. Verhalten von Pikrotoxin (Pikrotin?) gegen Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid: PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 12, 685.

Cocculin $C_{19}H_{26}O_{10}$. *Vorkommen.* In kleiner Menge in den Kokkelskörnern (LÖWENHARDT, *A.* 222, 353). — *Darstellung.* Findet sich in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Pikrotoxins und wird durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser gereinigt. — Feine Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Färbt Vitriolöl nur schwach gelb. Giebt nicht die LANGLEY'sche Reaktion mit Salpeter.

Identisch mit dem von BARTH (*J. pr.* 91, 155) in den Kokkelskörnern aufgefundenen Körper $C_9H_{12}O_5$ (?).

77. Piscidin $C_{29}H_{24}O_8$. *Vorkommen.* In der Rinde von Piscidia Erythrina (Jamaika) (HART, *Am.* 5, 39). — *Darstellung.* Das Extrakt der Rinde wird mit etwas Kalkhydrat und Wasser zum dicken Brei angerührt, auf $^1/_2$ Stunde in die Wärme gestellt und dann filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich, nach dem Zusatz von Wasser und Stehen, Piscidin aus. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich unzersetzt in koncentrirter HCl und wird daraus durch Wasser gefällt. Wird nicht gefällt durch alkoholische Bleilösung. Giftig.

78. Primulacampher $C_{11}H_{12}O_5$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Primula veris. Wird durch Destillation der Wurzel mit Wasser erhalten (MUTSCHLER, *A.* 185, 222). — Sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 49°. Siedet oberhalb 200° unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Riecht anisartig. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge oder beim Behandeln mit Chromsäuregemisch, Salicylsäure.

79. Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation des Guajakharzes (PELLETIER, DEVILLE, *A.* 52, 402; EBERMAYER, *J.* 1854, 612; HLASIWETZ, *A.* 106, 381) und der Guajakharzsäure (HLASIWETZ, *A.* 119, 277). — *Darstellung.* Man destillirt gröblich zerstofsenes und mit Bimssteinstücken gemischtes Guajakharz aus einer gusseisernen Retorte und unterwirft die Oelschicht des Destillates der Destillation mit gespannten Wasserdämpfen. Hierbei geht zunächst Guajol, dann Guajakol und zuletzt Pyroguajacin über. Aus dem Guajakol scheidet sich, nach mehrmonatlichem Stehen, noch Pyroguajacin ab. Es wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (WIESER, *M.* 1, 595). — Rhombische Krystallblättchen. Schmelzp.: 180,5°; Siedep.: 258° bei 80—90° mm; Dampfdichte = 9,53 (ber. = 9,76) (WIESER). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, schwer in Alkohol, nicht sehr leicht in Aether. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Löst sich in Vitriolöl mit dunkelblauer Farbe; aus der Lösung werden durch Wasser dunkelblaue Flocken gefällt. Liefert, beim Erhitzen mit Zinkstaub, Guajen $C_{12}H_{12}$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht zunächst ein Körper $C_{12}H_{12}O_2$ und bei längerer Einwirkung eine kleine Menge einer in Nadeln krystallisirenden Säure, die in siedendem Wasser ziemlich schwer löslich ist und mit Eisenchlorid eine intensive rothviolette Färbung erzeugt. — $K_2.C_{18}H_{16}O_3$. Scheidet sich als Pulver ab, beim Eintragen von Kalium in eine Lösung von Pyroguajacin in absolutem Aether (W.).

Diacetylpyroguajacin $C_{22}H_{22}O_5 = C_{18}H_{16}(C_2H_3O)_2O_3$. *Darstellung.* Aus Pyroguajacin und Acetylchlorid (WIESER). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

Dibenzoylpyroguajacin $C_{32}H_{26}O_5 = C_{18}H_{16}(C_7H_5O)_2O_3$. Krystallisirt schwer und undeutlich (aus Eisessig). Schmelzp.: 179° (W.).

Tribrompyroguajacin $C_{18}H_{15}Br_3O_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Pyroguajacin (WIESER). — Röthlichgelbe, kugelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 172°. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol.

Verbindung $C_{12}H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Pyroguajacin mit Kali (WIESER). — Krystalle. Schmelzp.: 202°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sowie in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau; nach einiger Zeit entsteht ein blaugrauer Niederschlag, und die Lösung wird farblos. Geht beim Erhitzen mit Zinkstaub in Guajen $C_{12}H_{12}$ über. Liefert mit Acetylchlorid ein krystallisirtes Acetylderivat.

80. Pyrokresole $C_{15}H_{14}O$. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer. Wird bei der Darstellung von Phenol und Kresol als Nebenprodukt gewonnen (H. SCHWARZ, *B.* 15, 2201; 16, 2141). — *Darstellung.* Die bei der Destillation von Rohphenol bei 320—350° überdestillirenden Antheile werden zwischen warmen Pressen gepresst, wodurch das niedrig schmelzende γ-Pyrokresol abgeschieden wird. Die höherschmelzenden Antheile krystallisirt man wiederholt aus Benzol um. Dabei scheidet sich zunächst α-Pyrokresol ab.

α-Pyrokresol. Silberweifse, atlasglänzende, dünne Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 195°. Sublimirt äufserst leicht.

β-Pyrokresol. Erstarrt bei 124°.

γ-Pyrokresol. Nadeln. Erstarrt bei 104—105°. In Benzol u. s. w. löslicher als α-Pyrokresol; sublimirt auch nicht so leicht wie dieses.

Beim Glühen mit Zinkstaub werden die drei Pyrokresole nicht verändert. Durch CrO_3 und Essigsäure werden sie in Pyrokresoloxyde übergeführt. Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung mit überschüssigem Brom fallen braungelbe, mikroskopische Nadeln von Additionsprodukten $C_{15}H_{13}BrO.Br_2$ heraus, die sehr unbeständig sind und schon beim Erwärmen mit Wasser in HBr und Dibrompyrokresole $C_{15}H_{12}Br_2O$ zerfallen. Das Dibromderivat aus dem α- und γ-Pyrokresol krystallisiren in rhombischen Blättchen; Schmelzp.: 215°. Salpetersäure wandelt die Pyrokresole in Pyrokresoloxyde um; mit Salpeterschwefelsäure entstehen Tetranitropyrokresoloxyde. Mit Schwefelsäure liefern die Pyrokresole Sulfonsäuren.

Pyrokresoloxyde $C_{15}H_{12}O_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von CrO_3 in eine eisessigsaure Lösung der Pyrokresole (SCHWARZ).

α-Oxyd. Lange Nadeln. Erstarrt bei 168°. In Alkohol viel löslicher als α-Pyrokresol. Destillirt ohne Verkohlung. Giebt, in essigsaurer Lösung, mit Brom ein Additionsprodukt, das beim Kochen mit Kali in das in Nadeln krystallisirende Oxyd $C_{15}H_{12}O_3$ (?) übergeht, welches in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. α-Pyrokresoloxyd liefert keine Sulfonsäure. Wird durch Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 180° in α-Pyrokresol zurückverwandelt.

β-Oxyd. Krystalle. Erstarrt bei 95°.

γ-Oxyd. Rhombische Täfelchen (aus Ligroïn). Erstarrt bei 77°.

Tetranitropyrokresoloxyde $C_{15}H_8N_4O_{10} = C_{15}H_8(NO_2)_4O_2$. *Darstellung.* Man kocht die Pyrokresole mit einem Gemisch aus 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. koncentrirter Salpetersäure bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure. Dann wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag erst aus Nitrobenzol und dann aus Salpetersäure umkrystallisirt (SCHWARZ).

α-Derivat. Feine, hellgelbe Blättchen. Sehr schwer löslich in Eisessig, konc. HNO_3 u. s. w. Unlöslich in Kalilauge.

β-Derivat. Gleicht dem α-Derivat. In Lösungsmitteln löslicher als das α-Derivat.

γ-Derivat. Gelbe Wärzchen (aus Alkohol).

81. Pyroxanthin $C_{15}H_{12}O_3$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation des Holzes (SCANLAN, *J. pr.* 7, 94; GREGORY, *A.* 21, 143), selbst wenn das Holz nur auf 200° erhitzt wird (HILL, *B.* 10, 936; *J.* 1880, 702); findet sich daher im rohen Holzgeiste. — *Darstellung.* Die

bei 160—175° siedenden Antheile des rohen Holzgeistes werden mit $^1/_4$ Vol. koncentrirter Natronlauge (1:4) geschüttelt und dann für sich mit Wasserdämpfen destillirt. Der nicht flüchtige Rückstand wird beim Erkalten fest; man wäscht ihn mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus siedendem Alkohol um (HILL; vgl. SCHWEIZER, *J.* 1847/48, 669). — Lange, orangegelbe Nadeln mit bläulichem Schimmer (aus Alkohol); monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 162° (H.). Unlöslich in Wasser und Alkalien. Löslich in koncentrirter Schwefelsäure mit Purpurfarbe, in Eisessig mit gelber Farbe. Ziemlich schwer löslich in CS_2 und Aether, sehr wenig in kaltem Alkohol, leicht in kochendem. Nicht unzersetzt flüchtig; im Luftstrome sublimirbar. Geht, beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure, in farbloses Hydropyroxanthin über, das bis jetzt nicht in Pyroxanthin zurückverwandelt werden konnte (HILL, *B.* 11, 459). Trockenes Brom erzeugt Dibrompyroxanthintetrabromid; mit wässerigem Brom entsteht ein bromhaltiges Oxydationsprodukt.

Nach SCHWEIZER entsteht das Pyroxanthin durch die Einwirkung von Alkali auf, im rohen Holzgeiste enthaltenes, **Pyroxanthogen.** Dieses ist ölig, wird bei —28° fettartig fest; destillirt unter starker Zersetzung. Es ist schwerer als Wasser und darin schwer löslich; es löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Dibrompyroxanthintetrabromid $C_{15}H_{10}Br_2O_3.Br_4$. *Darstellung.* In ein Gemisch von 1 Thl. Pyroxanthin und 10 Thln. CS_2 giebt man die Lösung von $3^1/_2$ Thln. Brom in $3^1/_2$ Thln. CS_2 und krystallisirt die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle aus $CHCl_3$ um (HILL). — Kleine, trikline Nadeln (HILL, *J.* 1880, 703). Sehr schwer löslich in CS_2 und Aether, wenig in kaltem Chloroform und Benzol, sehr wenig in Alkohol und Eisessig. Zersetzt sich schon unter 100°, unter Bildung von HBr. Geht beim Erwärmen mit Phenol oder besser mit absolutem Alkohol und fein gepulvertem Antimon über in

Dibrompyroxanthin $C_{15}H_{10}Br_2O_3$. Hochgelbe, monokline Nadeln (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich beim Schmelzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, ziemlich löslich in Aether und CS_2, sehr leicht in Benzol, Eisessig und $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Liefert, in CS_2 gelöst, mit Brom das Tetrabromid.

82. Quassiin $C_{32}H_{42}O_{10}$ (?). *Vorkommen.* In dem Holze von Quassia amara und Q. excelsa (WIGGERS, *A.* 21, 41). — *Darstellung.* 1 Thl. fein geraspeltes Quassiaholz wird in $4^1/_2$ Thln. kochendes Wasser eingetragen, das Gemisch 6 Stunden lang warm gehalten, dann dekantirt und der Rückstand ein zweites Mal in der gleichen Weise behandelt. Die gesammten wässerigen Auszüge werden, in gelinder Wärme, bis auf 10 l verdunstet und dann mit Tannin gefällt. Der gewaschene Niederschlag wird mit Wasser angerührt und mit $PbCO_3$ im Wasserbade verdunstet. Den Rückstand kocht man wiederholt mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung und krystallisirt das ausgeschiedene Quassiin wiederholt aus wässerigem Alkohol um (OLIVERI, DENARO, *G.* 14, 1). Ausbeute: 0,03% vom Quassiaholze. — Perlmutterglänzende, feine Nadeln; monokline Krystalle. Schmilzt bei 210—211° und erstarrt amorph (O., D.). 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,2529 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, $CHCl_3$ und Essigsäureanhydrid; wenig in Aether. Nach CHRISTENSEN (*J.* 1882, 1116) löst sich Quassiin bei 15° in 1530 Thln. Wasser, in 30 Thln. Weingeist (von 80%), in 2,1 Thln. $CHCl_3$; für die Chloroformlösung ist $[\alpha]_D = + 37,8°$. Löslich in freien Alkalien und koncentrirten Säuren, aber nicht in Alkalicarbonaten. Wird durch Alkalien verharzt. Die wässerige Lösung reducirt FEHLING'sche Lösung; wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird durch Tannin gefällt. Geht, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Quassid über. Essigsäureanhydrid ist ohne Wirkung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Anhydrid $C_{32}H_{38}O_8$. Mit PCl_5 wird HCl entwickelt; behandelt man das Produkt mit Wasser, so resultirt ein Pulver $C_{32}H_{39}Cl_3O_8$, das bei 119—120° unter Zersetzung schmilzt (OLIVERI, DENARO, *G.* 15, 8). Mit Brom entsteht Tribromquassid. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 100°, in CH_3Cl und Quassiasäure. Beim Erhitzen von Quassiin mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor auf 150—280° entstehen β-Durol $C_{10}H_{14}$, ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$ (Siedep.: 220—240°) u. a. Körper (OLIVERI, *G.* 17, 575).

Das Harz, welches bei der Darstellung von Quassiin als Nebenprodukt gewonnen wird und wahrscheinlich von einer Zersetzung des Quassiins herrührt, liefert beim Glühen mit Zinkstaub: Naphtalin, einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ (Siedep.: 173—178°), neben kleinen Mengen anderer Kohlenwasserstoffe (O., D.).

Phenylhydrazinderivat $C_{42}H_{52}N_4O_8$. *Bildung.* Kanariengelbes, amorphes Pulver (OLIVERI, *G.* 18, 169). Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen.

Quassid $C_{32}H_{40}O_9$. *Bildung.* Bei 24stündigem Erwärmen von 5 Thln. Quassiin mit 50 Thln. H_2O und 2 Thln. H_2SO_4 auf 90° (OLIVERI, DENARO, *G.* 14, 4). Man filtrirt die warme Flüssigkeit: aus dem Filtrate scheidet sich, beim Stehen, das Quassiin aus. —

Amorph. Schmelzp.: 192—194°. Schmeckt sehr bitter. Löslich in Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wandelt sich, beim Kochen mit wässerigem Alkohol, in Quassiin um.

Tribromquassid $C_{32}H_{37}Br_3O_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Quassiinlösung mit einer Lösung von Brom in Eisessig (OLIVERI, DENARO, *G.* 14, 6). — Gelbliches Pulver. Schmilzt unter Zersetzung gegen 155°. Löslich in kochendem Alkohol.

Anhydrid $C_{32}H_{38}O_8$. *Bildung.* Bei $^1/_4$ stündigem Kochen von 8 g Quassiin mit 15 g Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat (OLIVERI, DENARO, *G.* 15, 6). — Pulver. Schmilzt gegen 150—158°. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Quassiasäure $C_{30}H_{38}O_{10} + H_2O$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von je 5 g Quassiin mit 40 ccm Salzsäure (gleiche Volume rauchende Salzsäure und Wasser) (OLIVERI, DENARO, *G.* 14, 7; OLIVERI, *G.* 17, 570). Versetzt man das Produkt mit Wasser, so fällt erst ein Harz aus und dann Quassiasäure, welche man aus Alkohol umkrystallisirt . — Kleine, seideglänzende, monokline Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 244—245°. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0,0043 Thle.; wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit röthlichgelber Farbe. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ grünlichgelb gefärbt. Reducirt FEHLING'sche Lösung; reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Salze: OLIVERI, *G.* 17, 573. — $Ba.C_{30}H_{36}O_{10} + 7H_2O$. Gelblichrothe, krystallinische Masse. — $Pb.C_{30}H_{36}O_{10} + 6H_2O$. Gelber Niederschlag. — $Fe_2(C_{30}H_{36}O_{10})_3$. Braungrüner, amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Hydroxylaminderivat $C_{30}H_{38}N_2O_{10}$. Gelbliche Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 228—230° (OLIVERI, *G.* 17, 575).

83. Quercetagetin $C_{27}H_{22}O_{13} + 4H_2O$. *Vorkommen.* In den Blüthen verschiedener Tagetesarten, namentlich Tagetes patula (LATOUR, MAGNIER, *Bl.* 28, 337). — *Darstellung.* Die Blüthen werden mit Alkohol (von 85 $^0/_0$) erschöpft, die Lösung mit $^1/_5$ Vol. Wasser versetzt, dann $^4/_5$ des Alkohols abdestillrt, der Rückstand abfiltrirt und an der Luft getrocknet. Er wird dann mit dem vierfachen Gewicht Sand vermengt, mit CS_2 (oder $CHCl_3$) extrahirt und hierauf mit Alkohol ausgekocht. Aus der mit Thierkohle behandelten, alkoholischen Lösung fällt man, durch Wasser, Quercetagetin und krystallisirt dieses wiederholt aus wässerigem Alkohol um. — Gelbe Krystalle.

84. Quercin (Eichenbitter). *Vorkommen.* In der Eichenrinde (GERBER, *A.* 48, 348). — *Darstellung.* Man kocht Eichenrinde mit Kalkmilch aus, filtrirt heifs, versetzt das Filtrat mit K_2CO_3, filtrirt wieder, dampft ein und behandelt den Rückstand mit Alkohol (von 80 $^0/_0$). — Kleine, bitterschmeckende Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

85. Rhinacanthin $C_{14}H_{18}O_4$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Rhinantus communis (Ostindien) (LIBORIUS, *J.* 1881, 1022). — Zähes Harz. Geschmacklos. Löslich in Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, nach dem Kochen mit Salzsäure.

86. Roccellinin $C_{18}H_{16}O_7$. *Vorkommen.* In der Flechte Roccella tinctoria (STENHOUSE, *A.* 68, 69). — *Darstellung.* Die Flechte wird mit Kalkmilch ausgezogen, die Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag mit Alkohol gekocht. Man verdunstet den Alkohol zur Trockne, kocht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisirt das ungelöste Roccellinin aus starkem Alkohol um. — Haarfeine, seideglänzende Krystalle. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol und Aether, wenig löslich in kochendem Alkohol. Wird durch Metallsalze nicht gefällt. Leicht löslich in Alkalien, die alkoholischen Lösungen verändern sich nicht beim Kochen. Wird durch Chlorkalklösung gelbgrün gefärbt.

87. Santonin $C_{15}H_{18}O_3 = C_6H_6\left\langle\begin{matrix}[1]CH(CH_3).CO\,O-CO \\ \quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot \\ [2]CH(CH_3).CH.CH.CH_2\end{matrix}\right.$ (?). *Vorkommen.* Ist der wirksame Bestandtheil der Wurmsamen (Semen Cinae, die unentfalteten Blüthenkörbchen von Artemisia Cina *Berg* — Turkestan) (KAHLER, ALMS, *Berz. Jahresb.* 11, 290; TROMMSDORFF, *A.* 11. 190; HELDT, *A.* 63, 10). — *Darstellung.* 10 Thle. zerquetschter (aleppischer) Cinablüthen werden mit 80 Thln. Wasser und 0,6 Thln. Aetzkalk gekocht, die Flüssigkeit abgegossen und der Rücksand nochmals in gleicher Weise behandelt. Die wässerigen Auszüge verdampft man bis auf 10—12 Thle., versetzt dann mit überschüssiger Salzsäure, wäscht den nach 4—5 Tagen gesammelten Niederschlag mit 1 Thle. heifsem Wasser, vertheilt ihn in 0,05 Thln. wässerigen Ammoniaks und krystallisirt ihn aus 3 Thln. starken Alkohols um (CALLOUD, *J.* 1849, 487). Die Krystalle werden bei Lichtabschluss getrocknet. Darstellung im Grofsen; BUSCH, *J. pr.* [2] 35, 324. Man versetzt 4 Thle. Wurmsamen mit dickem Kalkbrei (0,8 Thle. CaO enthaltend), verdünnt mit Wasser und rührt um. Nach einiger Zeit wird, bei 65—70°, mit Alkohol ausgezogen,

die alkoholische Lösung verdunstet und bei 70° mit HCl neutralisirt. — Farblose, rhombische Tafeln oder Prismen (SACCHI, *J.* 1873, 846; WAAGE, *J.* 1873, 846; STRÜVER, *J.* 1876, 617; 1878, 830). Krystallform der Santoninderivate: STRÜVER, *J.* 1878, 821. Drehungsvermögen der Santoninderivate: CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210; ausführlicher und genauer: NASINI, *G.* 13, 135. Die Krystalle färben sich am Lichte rasch gelb. Spec. Gew. des Santonins = 1,247 bei 21° (TROMMSDORFF); 1,1866 (CARNELUTTI, NASINI). Schmelzp.: 169—170° (SCHMIDT, *Z.* 1865, 320). Linksdrehend; in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_j$ = — 173,81° (HESSE, *A.* 176, 125); für die Chloroformlösung ist $[\alpha]_D$ = — 171,37° (CARNELUTTI, NASINI). Die Koncentration der Lösung hat äufsert wenig Einfluss auf das Drehungsvermögen (NASINI, *G.* 13, 139). Löslich in 5000 Thln. Wasser von 17,5°; in 250 Thln. Wasser von 100°; in 43 Thln. Weingeist bei 22,5°; in 2,7 Thln. Weingeist bei 80°; in 75 Thln. Aether von 17,5°; in 42 Thln. Aether von 40° (TROMMSDORFF). Leicht löslich in $CHCl_3$. Wird von Kaliumpermanganatlösung nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Bernsteinsäure (HELDT), CO_2, HCN und Essigsäure (WAGNER, *B.* 20, 1663). Chlor wirkt substituirend. Brom, in eine eisessigsaure Lösung von Santonin eingetragen, scheidet rothe Nadeln eines Additionsproduktes $C_{15}H_{18}O_3.Br_2$ (?) ab (CANNIZZARO, SESTINI, *B.* 6, 1201). Beim Erwärmen mit Alkalien geht Santonin in die einbasische Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$ über; bei längerem Kochen mit koncentrirtem Barytwasser entsteht die isomere Santonsäure. Bleibt eine alkoholische Lösung von Santonin einige Monate lang der Sonne ausgesetzt, so bildet sich der α-Aethylester $C_{15}H_{19}O_4.C_2H_5$, neben wenig des isomeren β-Aethylesters und etwas Photosantonsäure $C_{15}H_{22}O_5$. In einer essigsauren Lösung von Santonin bilden sich, an der Sonne, Photosantonsäure, Isophotosantonsäure, Acetyl- und Diacetylisophosantonsäure. Beim Erhitzen von Santonin mit Zinkpulver entsteht Santonol $C_{15}H_{18}O$. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, α-Dimethylnaphtalin $C_{12}H_{12}$, Propylen und Dimethylnaphtol $C_{12}H_{11}(OH)$ (?) (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* 12, 415). Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Santonin zu santoniger Säure reducirt. Beim Schmelzen mit Kali erhält man Ameisensäure, Propionsäure und Essigsäure(?) (BANFI, CHIOZZA, *A.* 91, 112). Acetylchlorid wirkt nicht auf Santonin ein. Liefert mit 1 Mol. PCl_5 bei 125° schmelzende Krystalle $C_{15}H_{17}ClO_2$ und mit 2 Mol. PCl_5 bei 102° schmelzende Krystalle $C_{15}H_{16}Cl_2O$ (PAWLEWSKI, *B.* 18, 2900). Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Santoninoxim $C_{15}H_{19}NO_3$ (CANNIZZARO, *B.* 18, 2746). Santonin verbindet sich mit Phenylhydrazin. Färbt sich beim Uebergiefsen mit alkoholischer Kalilösung roth (charakteristisch). Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° geht Santonin in Isosantonin über.

Phenylhydrazinderivat $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{15}H_{18}O_2.N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen einer Lösung von 10 g Santonin in Essigsäure (vom spec. Gew. = 1,06) mit 10 g Phenylhydrazin (CRISTALDI, *G.* 17, 526). — Strohgelbe Nädelchen (aus kochendem Alkohol). Schmelzp.: 220°. Wird von kalten Säuren nicht zersetzt.

Chlorsantonin $C_{15}H_{17}ClO_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen von Santonin mit Chlorwasser (SESTINI, *Bl.* 5, 202). — Krystalle. Färbt sich am Lichte langsamer gelb als das Santonin.

Dichlorsantonin $C_{15}H_{16}Cl_2O_3$. *Darstellung.* Man leitet Chlor durch, in Wasser vertheiltes, Santonin (SESTINI); man trägt $KClO_3$ in eine Lösung von Santonin in Alkohol und Salzsäure ein (HELDT). — Kleine, warzenförmig gruppirte Blättchen. Unlöslich in Wasser. Löslich in 35,3 Thln. kochendem Alkohol (von 90 %) und in 75,9 Thln. Alkohol bei 15° (S.). Färbt sich mit alkoholischem Kali fuchsroth und im direkten Sonnenlichte langsam gelb.

Trichlorsantonin $C_{15}H_{15}Cl_3O_3$. *Darstellung.* Wie Dichlorsantonin (SESTINI). — Schiefe Prismen (aus Akohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; in Alkohol weniger als Dichlorsantonin. Färbt sich nicht an der Sonne. Schmelzp.: 213°.

α-Metasantonin $C_{15}H_{18}O_3$. Entsteht, neben der β-Modifikation, bei längerem Kochen von Santonsäure mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (CANNIZZARO, AMATO, *B.* 7, 1105; CANNIZZARO, CARNELUTTI, *J.* 1878, 828). In gröfserer Menge entstehen beide Modifikationen durch zehnstündiges Kochen von Parasantonid oder Parasantonsäure mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 Thl. rothem Phosphor (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *J.* 1880, 894). Eine kleine Menge eines gleichzeitig gebildeten Oeles wird durch Wasserdampf abgetrieben, dann die Flüssigkeit auf $^1/_3$ des Volumens verdampft, mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wird langsam verdunstet und die grofsen Krystalle des β-Metasantonins durch Auslesen von den Blättchen des α-Metasantonins getrennt. — Lange Nadeln und Prismen (aus Aether); rhombische Krystalle. Schmelzp.: 160,5°; Siedep.: 238—240°. Spec. Gew. = 1,1975. Löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D$ = + 118,76° (C., N.). Wird von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und PCl_5 nicht angegriffen. Krystallisirt unverändert aus Kalilösung. Verändert sich nicht am Lichte.

Brom-α-Metasantonin $C_{15}H_{17}BrO_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von α-Metasantonin in $CHCl_3$ mit Brom (CANNIZZARO, CARNELUTTI). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 212°.

Dibrom-α-Metasantonin $C_{15}H_{16}Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln von α-Metasantonin mit überschüssigem Brom (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *J.* 1880, 895). — Kleine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 184°. Etwas löslich in kochendem Wasser, reichlicher in $CHCl_3$ und Aether.

β-Metasantonin $C_{15}H_{18}O_3$. *Bildung.* Siehe α-Metasantonin. — Monokline Krystalle Schmelzp.: 136°; spec. Gew. = 1,1649 (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210). $[\alpha]_D = + 118,76°$ (vgl. NASINI, *G.* 13, 155). Verhält sich gegen Acetylchlorid und PCl_5 wie die α-Modifikation.

Brom-β-Metasantonin $C_{15}H_{17}BrO_3$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 114° (CANNIZZARO, CARNELUTTI).

Dibrom-β-Metasantonin $C_{15}H_{16}Br_2O_3$. *Darstellung.* Aus β-Metasantonin und Brom (C., C., *J.* 1880, 895). — Federbartförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 186°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, wenig in Aether.

Santonid $C_{15}H_{18}O_3$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Santonsäure mit Eisessig, Abdestilliren der Essigsäure und Erhitzen des Rückstandes auf 180°. Erhitzt man hierbei auf 260°, so entsteht Parasantonid. Das Produkt wird mit Aether und Soda behandelt, wobei nur Santonid — resp. Parasantonid — in den Aether übergeht (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1878, 826). Entsteht nur in kleiner Menge. — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 127°; spec. Gew. = 1,1967; $[\alpha]_D = + 744,61°$ (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210; NASINI, *G.* 13, 149). Ziemlich löslich in $CHCl_3$, sehr wenig in Alkohol. Wird von Essigsäureanhydrid und PCl_5 nicht angegriffen. Geht beim Kochen mit Kali in Metasatonsäure über.

Parasantonid $C_{15}H_{18}O_3$. *Bildung.* Siehe Santonid. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 110°; spec. Gew. = 1,2015 bei 20°/4°. Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Essigsäureanhydrid, äuſserst leicht in $CHCl_3$ (NASINI *B.* 14, 1513). Das Drehungsvermögen in $CHCl_3$ ist unabhängig von der Koncentration und der Temperatur (bei 0—40°); die Lösungen in Alkohol und Essigsäureanhydrid zeigen ein etwas anderes Drehungsvermögen. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = 89,09°$ (NASINI, *G.* 13, 145). Wird von Essigsäureanhydrid und PCl_5 nicht angegriffen. Geht, beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure, in Parasantonsäure über.

Isosantonin. *Bildung.* Man erwärmt 1 Thl. Santonin 3 Stunden lang mit 10 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade und verdünnt dann mit Wasser (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1880, 894) — Krystalle. Schmelzp.: 137—138°. Wird von Sodalösung in Metasantoninsäure übergeführt.

Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_6\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3).CO \\ CH(CH_3).\dot{C}(OH).CH_2.CH_2.CO_2H\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Santonin mit Kali- oder Natronlauge (HESSE, *B.* 6, 1280). Man übersättigt die alkalische Lösung mit HCl und schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Rhombische Krystalle (Tafeln) (STRÜVER, *J.* 1878, 822). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, viel leichter in $CHCl_3$. Färbt sich nicht am Lichte. Reagirt stark sauer. Zerfällt bei 120° in Wasser und Santonin; dieselbe Zerlegung erfolgt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, namentlich mit verdünnter Schwefelsäure. Linksdrehend (HESSE, *A.* 176, 126); in Alkohol von 97 % ist bei 22,5° $\alpha j = -25,82°$ und in Alkohol von 80% ist $\alpha j = -26,46°$.

Salze: HELDT. — $Na.C_{15}H_{19}O_4 + 3^1/_2 H_2O$. *Darstellung.* Man digerirt 1 Thl. Santonin mit 0,55 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,33) und 4 Thln. Wasser, bis Auflösung erfolgt, und verdampft zur Krystallisation. — Groſse, rhombische Krystalle (STRÜVER). Löslich in 3 Thln. kalten Wassers und in 4 Thln. Alkohol (von 90%) (LEPAGE, *J.* 1876, 618). Linksdrehend; in wässeriger Lösung und bei 22,5° ist $\alpha j = -(18,70 + 0,33.p)$ (wo p = Gramme des Salzes in 100 ccm Lösung bedeutet) (HESSE). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Seideglänzende Nadeln, leicht löslich in heiſsem Wasser, sehr leicht in Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol (BUSCH, *J. pr.* [2] 35, 334). Wird durch CO_2 nicht zerlegt. Beim Kochen mit Wasser erfolgt allmählich Spaltung in Santonin und Kalk. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). Pulver. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Wird durch Fällen von Santonin mit Bleizucker erhalten.

Santonsäure $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_6\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3).CO \qquad\qquad CO_2H \\ CH(CH_3).\dot{C}H.CH(OH).\dot{C}H_2\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Bei 12stündigem Kochen von Santonin mit heiſsgesättigtem Barytwasser (CANNIZZARO, SESTINI, *B.* 6, 1201; vgl. HVOSLEF, *B.* 6, 1471). — Orthorhombische Krystalle. Schmelzp.: 161 bis 163° (C., S.), 171° (H.); spec. Gew. = 1,251. Linksdrehend; für eine Lösung in $CHCl_3$

ist $[\alpha]_D = -70,31^0$ (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210); für c = 27,192 ist $[\alpha]_D = -74^0$ (NASINI, *G.* 13, 164). Wenig löslich in kaltem Wasser und CS_2, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig. Zersetzt sich beim Erhitzen. Ist bis jetzt nicht wieder in Santonin zurückverwandelt worden. Liefert, beim Behandeln mit HJ, einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$ (Siedep. 235—245°) und ein Jodür $C_{15}H_{25}J$ (CANNIZZARO, AMATO, *B.* 7, 1104). Giebt, bei anhaltendem Kochen mit HJ und Phosphor, α- und β-Metasantonin. Bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäure und Erhitzen des Rückstandes auf 180°, resp. 260°, entstehen Santonid und Parasantonid. Wird von Natriumamalgam zu Hydrosantonsäure reducirt. Wandelt sich bei der Destillation im luftverdünnten Raume in Metasantonsäure um. Liefert, beim Kochen mit Acetylchlorid, Acetylsantonsäure. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (CANNIZZARO, *B.* 18, 2748). — Die Salze $Na.C_{15}H_{19}O_4$ und $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$ sind auch in Alkohol sehr löslich und krystallisiren schwer. Die Salze der schweren Metalle sind meist nur in Alkohol löslich und scheiden sich aus diesen Lösungen in gallertartigen, allmählich krystallinisch erstarrenden Massen ab. — $Ag.C_{15}H_{19}O_4$. Weifser Niederschlag.

Methylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_3$. Rhombische Krystalle (STRÜVER, *G.* 8, 332). Schmelzp.: 86—86,5° (CANNIZZARO, *J.* 1876, 618). Spec. Gew. = 1,1667; $[\alpha]_D = -52,33^0$ (für die Lösungen in $CHCl_3$) (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210).

Aethylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_2H_5$. Rhombische Krystalle (STRÜVER, *G.* 8, 330). Schmelzp.: 88—89° (SESTINI, *J.* 1876, 619). Spec. Gew. = 1,1481; $[\alpha]_D = -45,35^0$ (für die Lösung in $CHCl_3$) (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210).

Normalpropylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_3H_7$. Dicker Syrup (CARNELUTTI, NASINI). Spec. Gew. = 1,125 bei 20°/4°. Siedet bei 220° bei 3 mm Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei t = 20° und c = 7,207 ist $[\alpha]_D = -40^0$ (NASINI, *G.* 13, 165).

Isobutylester $C_{19}H_{28}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_4H_9$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 67°; spec. Gew. = 1,1181. $[\alpha]_D = -41,63^0$ (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210).

Allylester $C_{18}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_3H_5$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 54—55°; spec. Gew. = 1,1434. $[\alpha]_D = -39,53^0$ (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210).

Benzylester $C_{22}H_{26}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_7H_7$. Schmelzp.: 84,3° (PANEBIANCO, *B.* 11, 2032).

Acetylsantonsäure $C_{17}H_{22}O_5 = C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_4$. *Bildung.* Bei sechsstündigem Kochen von Santonsäure mit überschüssigem Acetylchlorid (SESTINI, *J.* 1875, 608). — Grofse prismatische Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 139—140°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Aether, leichter in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in Essigsäure und Santonsäure. Zerfällt bei 180—200° in Essigsäure und Santonin.

Acetat $C_{19}H_{26}O_7 = C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_4.C_2H_4O_2$ (?). Entsteht, neben Acetylsantonsäure, und wird von dieser durch Aether getrennt, in welchem Acetylsantonsäure viel schwerer löslich ist (SESTINI). — Kleine Warzen. Schmelzp.: 126—128°. Reagirt sauer. Wird von Wasser in Essigsäure und Acetylsantonsäure zerlegt.

Chlorid $C_{15}H_{19}O_3.Cl$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Santonsäure mit PCl_3 oder mit Acetylchlorid (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1877, 810; 1878, 822). — Rhombische Krystalle (STRÜVER, *G.* 8, 320). Schmelzp.: 170—171°; spec. Gew. = 1,1644. $[\alpha]_D = +13,14^0$ (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210). Giebt mit Wasser Santonsäure und mit Alkohol Santonsäureäthylester.

Chlorid $C_{45}H_{54}Cl_3PO_{10} = (C_{15}H_{18}O_3Cl)_3.PO$. *Bildung.* Durch Erwärmen einer Lösung von Santonsäure in $CHCl_3$ mit PCl_5 (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *J.* 1880, 895). — Wird aus der Lösung in $CHCl_3$, durch Aether, in feinen, seideartigen Nadeln gefällt. Schmelzp.: 198°. Zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in HCl, H_3PO_4 und Santonsäure.

Bromid $C_{15}H_{19}O_3.Br$. Trikline (STRÜVER, *G.* 8, 323) Krystalle. Schmelzp.: 145,5° (C., V., *J.* 1878, 823). Spec. Gew. = 1,4646. $[\alpha]_D = -100,53^0$ (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210).

Jodid $C_{15}H_{19}O_3.J$. Schmelzp.: 136° (C., V.). Spec. Gew. = 1,3282. $[\alpha]_D = -99,21^0$.

Metasantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Hydrosantonsäure mit Silberoxyd (CANNIZZARO, *J.* 1873, 620). Bei der Destillation von Santonsäure im luftverdünnten Raume; beim Kochen von Santonid mit Kalilauge (CANNIZZARO, VALENTE). Beim Behandeln von Isosantonin mit Sodalösung (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1880, 894). — Rhombische (STÜVER, *G.* 8, 336) Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 161—167°. Linksdrehend. Die Alkalisalze krystallisiren nicht und sind auch in Alkohol sehr löslich — $Ag.C_{15}H_{16}O_4$. Niederschlag; in Wasser mäfsig löslich.

Methylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Holzgeist und HCl (C., V.) — Monokline (STÜVER) Tafeln. Schmelzp.: 101,5—102,5°.

Chlorid $C_{15}H_{19}O_3.Cl$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit PCl_3 oder mit Acetylchlorid (C., V.). — Rhombische (STRÜVER, *G.* 8, 325) Krystalle. Schmelzp.: 139°. Mäfsig löslich in Aether.

Parasantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$. *Bildung.* Ensteht aus Parasantonid durch Kochen mit Natronlauge oder durch Auflösen in warmer, verdünnter Salzsäure (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1878, 825). — Grofse, rhombische (STRÜVER, *G.* 8, 340) Krystalle (aus Wasser). Spec. Gew. = 1,2684. $[\alpha]_D$ = — 98,51 (für die Lösung in $CHCl_3$) (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210). Mäfsig löslich in Wasser und Aether. Geht, beim Behandeln mit Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder PCl_5 wieder in Parasantonid, über. Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, α- und β-Metasantonin. Starke Säure; die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Natriumsalz scheidet sich aus der wässerigen Lösung, auf Zusatz von Natronhydrat, in glänzenden Blättchen ab. — $Ba(C_{15}H_{19}O_4)_2$ (bei 130°). Sehr feine Nadeln (aus Wasser).

Methylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.CH_3$. Rhombische (STRÜVER, *G.* 8, 343) Prismen. Schmelzp.: 183—184° (C., V.). Spec. Gew. = 1,1777. $[\alpha]_D$ = — 15,21° (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2210).

Aethylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_2H_5$. Rhombische (STRÜVER) Krystalle. Schmelzp.: 172° (C., V.); spec. Gew. = 1,153. $[\alpha]_D$ = — 99,98° (NASINI, *G.* 13, 157). Etwas löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in Aether.

Normalpropylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_3H_7$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 113° (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 2209); spec. Gew. = 1,1448. $[\alpha]_D$ = — 91,27° (NASINI, *G.* 13, 159).

Allylester $C_{18}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}O_4.C_3H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 149°. Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei t = 20°, c = 8,699. $[\alpha]_D$ = — 92° (NASINI, *G.* 13, 161).

Photosantonsäure $C_{15}H_{22}O_5 = C_6H_6\langle{}^{CH(CH_3).CO_2H}_{CH(CH_3).CH_2.CH(OH).CH_2.CO_2H}$ (?). *Bildung.* Der Aethylester entsteht, wenn eine alkoholische Santoninlösung längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Die freie Photosantonsäure wird erhalten durch 30 bis 40 tägiges Aussetzen einer Santoninlösung in 70—80 procentiger Essigsäure an die Sonne (SESTINI, *J.* 1876, 622). — *Darstellung.* Man setzt eine Lösung von 10 g Santonin in 1 l Essigsäure (spec. Gew. = 1,067) und 100 ccm Wasser einen Monat lang der Wirkung des Lichtes aus, verdampft dann bei 100°, im Vakuum, zum Syrup und wäscht den Rückstand erst mit Wasser und dann mit lauwarmer Sodalösung. Hierbei bleibt Isophotosantonsäureacetat ungelöst. Die Sodalösung fällt man mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (VILLAVECCHIA, *B.* 18, 2859). — Prismen (aus Alkohol). Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O und schmilzt dann bei 154—155°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die Säure $C_{15}H_{20}O_4$ ist in Alkohol und Aether weniger löslich als die Säure $C_{15}H_{22}O_5$. Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D$ = — 119,3 bis — 113,1°; für die Lösung in Alkohol (spec. Gew. = 0,7919 bei 20°) ist $[\alpha]_D$ = — 119 bis — 125° (NASINI, *G.* 13, 378). Zerfällt bei der trocknen Destillation oder beim Erhitzen mit HJ in CO_2 und Pyrophotosantonsäure $C_{14}H_{20}O_3$. Liefert, mit Alkohol und HCl, Dehydrophotosantonsäurediäthylester; mit Alkohol und H_2SO_4 entsteht Photosantonin. Auch aus photosantonsaurem Silber und C_2H_5J entsteht Photosantonin.

Salze: SESTINI. — Die Alkalisalze sind unkrystallisirbar, in Wasser und Alkohol leicht löslich. — $(NH_4)_2.C_{15}H_{20}O_5 + 6H_2O$. Krystallinische Krusten (SESTINI, *J.* 1879, 664). — $Ca(C_{15}H_{21}O_5)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Wird durch Eintragen von Marmor in eine essigsaure Lösung von Photosantonsäure erhalten. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.C_{15}H_{20}O_5 + xH_2O$. Wird durch Erwärmen des sauren Salzes mit Kalkmilch und Fällen der Lösung mit CO_2 erhalten. In Wasser sehr löslich, nicht in Alkohol. Reagirt alkalisch. — $Ba.C_{15}H_{20}O_5 + H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, amorph gefällt. Ist bei 100° wasserfrei (VILLAVECCHIA). — $Ag_2.C_{15}H_{20}O_5$. Käsiger Niederschlag.

Aethylester (Photosantonid) $C_{17}H_{24}O_4 = (CO_2.C_2H_5).C_{13}H_{19}\langle{}^{O}_{CO}$ (?). 1. α-Derivat. *Bildung.* Aus photosantonsaurem Silbersalz und Aethyljodid oder durch 30 bis 40 tägiges Aussetzen einer Lösung von Santonin in Alkohol an die Sonne (SESTINI). Entsteht auch beim Behandeln von Photosantonsäure mit Alkohol und H_2SO_4 (VILLAVECCHIA, *B.* 18, 2861). — *Darstellung.* Man setzt die Lösung von 20 g Santonin in 1 l Alkohol (von 90%) dem Lichte aus. Dann wird die Lösung im Vakuum verdunstet und der Rückstand mit lauwarmer Sodalösung geschüttelt. Hierbei geht Photosantonsäure in Lösung. Das Ungelöste nimmt man in Aether auf und erhält beim Verdunsten zunächst Krystalle des β-Derivates (V.). — Grofse, dünne Tafeln. Schmelzp.: 68—69°. Linksdrehend; für die Lösung von 1,1 g in 50 ccm Alkohol ist bei 14° $[\alpha]_D$ = — 118,4° (V.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Natron entsteht photosantonsaures Natrium.

2. β-Derivat. *Bildung.* Siehe das α-Derivat. Entsteht in gröfserer Menge bei Anwendung von absolutem Alkohol (VILLAVECCHIA, *B.* 18, 2861). — Tafeln (aus

Aether). Schmelzp.: 154—155°. Rechtsdrehend; für die Lösung von 0,4 g Substanz in 50 ccm Alkohol ist bei 14° $[\alpha]_D = +76,8°$.

Dehydrophotosantonsäure $C_{15}H_{20}O_4$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Durchleiten von Salzsäuregas durch eine alkoholische Lösung von Photosantonsäure (VILLAVECCHIA, *B.* 18, 2862). — Schmelzp.: 132—133°. Rechtsdrehend; für die Lösung von 0,7 g Säure in 50 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = 31,9°$. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba.C_{15}H_{18}O_4$. Amorph. Sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diäthylester $C_{19}H_{28}O_4 = C_{15}H_{18}O_4(C_2H_5)_2$. Bleibt bei — 10° flüssig. Destillirt im Vakuum. Für die Lösung von 0,7 g Substanz in 25 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = 20,4°$ (VILLAVECCHIA).

Isophotosantonsäure $C_{18}H_{22}O_5 = C_6H_6\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3).C(OH)_2\\CH(CH_3).\dot{C}H.CH(OH).CH_2.CO_2H\end{matrix}\right.$(?). *Bildung.* Entsteht, neben Photosantonsäure, beim Stehen einer essigsauren Santoninlösung an der Sonne (CANNIZZARO, FABRIS, *B.* 19, 2260). — *Darstellung.* Die Lösung von 1 kg Santonin in 52 l Essigsäure (spec. Gew. = 1,054) bleibt einige Monate am Lichte stehen, dann destillirt man, unter vermindertem Druck, $^1/_9$ der Essigsäure ab, lässt erkalten, filtrirt und fällt das Filtrat mit Wasser. Das Auskrystallisirte und Ausgefällte besteht aus Photosantonsäure, Isophotosantonsäureacetat und Isophotosantonsäurediacetat. Das saure Filtrat übersättigt man, in der Kälte, mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Hierdurch wird nur Isophotosantonsäure ausgezogen, während Photosantonsäure in der Soda gelöst bleibt. - Dicke, trimetrische Krystalle (aus Alkohol). Geht bei 100° in das Anhydrid $C_{15}H_{20}O_4$ über. Wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether, leicht in Alkohol. Rechtsdrehend; für die Lösung von 2,4126 g in 100 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = +124,17°$. Löslich in Alkalien, in Soda aber nur beim Erwärmen; die Lösungen sind orangeroth. — Einbasische Säure. Liefert keinen Ester. — $Ba(C_{15}H_{21}O_5)_2 + H_2O$. Amorphes Pulver, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Acetat $C_{17}H_{24}O_5$. *Bildung.* Siehe Isophtotosantonsäure (VILLAVECCHIA, *B.* 18, 2859). Entsteht auch beim Erhitzen von Isophotosantonsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (CANNIZZARO, FABRIS, *B.* 19, 2262). Wird von der Photosantonsäure durch Soda getrennt, welche das Acetat ungelöst lässt. Von der Isophotosantonsäure unterscheidet sich das Acetat durch viel geringere Löslichkeit in Alkohol und Aether. — Nadeln (aus Alkohol). — Schmelzp.: 183°. Für die Lösung von 0,9312 g in 100 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = +58$ bis 59°.

Diacetat. *Bildung.* Entsteht, neben dem Monoacetat u. s. w., aus Santonin und Essigsäure an der Sonne (CANNIZZARO, FABRIS, *B.* 19, 2263). Beim Umkrystallisiren des rohen Acetates aus Alkohol scheidet sich zunächst das unbeständige, bei 163—166° schmelzende Diacetat aus. Es entsteht aus dem Monoacetat durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Es löst sich sehr wenig in Alkohol und noch weniger in Aether, schwer in heifsem Wasser. Geht durch Umkrystallisiren theilweise, beim Erhitzen mit Alkohol auf 120° völlig, in das Monoacetat über.

Pyrophotosantonsäure $C_{14}H_{20}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Photosantonsäure in einem Strome von CO_2 oder Wasserstoff (SESTINI, DANESI, *G.* 12, 83). $C_{15}H_{20}O_4 = CO_2 + C_{14}H_{20}O_2$. Beim Erwärmen von Photosantonsäure mit HJ (CANNIZZARO, FABRIS, *B.* 19, 2262). — Krystalle. Schmelzp.: 94,5°. Löslich in Alkohol und Aether. Das Baryumsalz liefert, bei der trockenen Destillation mit Barythydrat, einen bei 222° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{20}$. — $Ba(C_{14}H_{19}O_2)_2$. Krystallisirt.

Hydrosantonsäure $C_{15}H_{22}O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Santonsäure mit Natriumamalgam (CANNIZZARO, *J.* 1876, 619). — Rhombische Krystalle (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung gegen 170°. Rechtsdrehend. In Alkohol und Aether weniger löslich als Santonsäure. Wird von Silberoxyd zu Metasantonsäure oxydirt. Geht, beim Erhitzen mit Essigsäure auf 140°, in Hydrosantonid über; mit Acetylchlorid entsteht Acetylhydrosantonid. $Na.C_{15}H_{21}O_4 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Monokline Krystalle.

Hydrosantonid $C_{15}H_{20}O_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Hydrosantonsäure mit Essigsäureanhydrid; beim Erhitzen von Hydrosantonsäure mit Eisessig auf 140—150° (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1878, 827). — Rhombische (STRÜVER, *G.* 8, 344) Krystalle. Schmelzp.: 155—156°. Wird von alkoholischer Kalilauge in Hydrosantonsäure übergeführt.

Acetylhydrosantonid $C_{17}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}(C_2H_3O)O_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Hydrosantonsäure (CANNIZZARO, VALENTE, *J.* 1878, 827). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 204—20,55°. Wenig löslich in Aether, fast unlöslich in Wasser. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Hydrosantonamid.

Benzoylhydrosantonid $C_{22}H_{24}O_4 = C_{15}H_{19}(C_7H_5O)O_3$. *Bildung.* Wie bei Acetylhydrosantonid. — Nädelchen. Schmelzp.: 156,5—157° (CANNIZZARO). Wird von Wasser nicht zersetzt und nur schwer von Alkalien.

Hydrosantonamid $C_{15}H_{23}NO_3 = C_{15}H_{21}O_3.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Acetamid, resp. Benzamid, beim Erhitzen von Acetyl- oder Benzoylhydrosantonid mit alkoholischem Ammoniak auf 120—130° (CANNIZZARO, *J.* 1876, 620). — Krystallinische Flocken. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. Etwas löslich in warmem Wasser, löslich in Alkohol, weniger in Aether.

Santonige Säure $C_{15}H_{20}O_3 = (CH_3)_2.C_{10}H_8(OH).C_2H_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Bei längerem Kochen von Santonin mit rothem Phosphor und überschüssiger Jodwasserstoffsäure (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *B.* 12, 1574. — *Darstellung.* In 900 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) trägt man ein Gemisch aus 70 g Santonin und 90 g rothem Phosphor ein und kocht 12 Stunden lang am Rückflusskühler. Man filtrirt durch Asbest, behandelt den Niederschlag mit kalter Sodalösung, fällt die Lösung durch HCl und löst den Niederschlag in Alkohol. Die alkoholische Lösung versetzt man bis zur Trübung mit heifsem Wasser, reinigt die ausgeschiedene Säure noch einige Male durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser und krystallisirt sie endlich aus Aether um (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* 12, 393). — Nadeln. Schmelzp.: 178—179°. Zersetzt sich etwas beim Sieden; destillirt unzersetzt bei 200—260° bei 5 mm. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in absolutem Alkohol und Aether. Löst sich in Soda und in alkalischen Erden. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = + 74,5°$. Wird von PCl_3 oder PBr_3 kaum angegriffen. Mit PCl_5 entsteht ein chlorhaltiger Körper, der aber mit Wasser nicht santonige Säure regenerirt. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Barythydrat, zunächst in isosantonige Säure um; beim Erhitzen mit Baryt oberhalb 360° wird Dimethylnaphtol gebildet. Geht beim Erhitzen zunächst in das Anhydrid der isosantonigen Säure über. Zerfällt beim Erhitzen auf 300—360° in Propionsäure und Hydrodimethylnaphtol $C_{12}H_{14}O$; daneben entstehen Dimethylnaphtol, Hydrodimethylnaphtolpropionat und wenig Dimethylnaphtalin (CANNIZZARO, *G.* 13, 385). $C_{15}H_{20}O_3 = C_3H_6O_2$ (Propionsäure) $+ C_{12}H_{14}O$ (Hydrodimethylnaphtol). Liefert, bei der Destillation über Zinkstaub, Dimethylnaphtol $C_{12}H_{11}(OH)$, α-Dimethylnaphtalin $C_{12}H_{12}$, Propylen und sehr wenig Xylol (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *B.* 13, 1517. — $Na.C_{15}H_{19}O_3$. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in Nädelchen gefällt. — $Ba.\bar{A}_2$. Wenig löslich in Alkohol.

Methylester $C_{16}H_{22}O_3 = C_{15}H_{19}O_3.CH_3$. *Darstellung.* Durch Sättigen einer Lösung der Säure in Holzgeist mit HCl (C., C., *G.* 12, 395). — Schmelzp.: 81—84°.

Aethylester $C_{17}H_{24}O_3 = C_{15}H_{19}O_3.C_2H_5$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 116 bis 117° (C., C.). Rechtsdrehend; für die Lösung in Benzol oder $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = + 77,9°$; für die Lösung in Essigsäure $= 67,25°$.

Aethylsantonige Säure $C_{17}H_{24}O_3 = C_{15}H_{19}(C_2H_5)O_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Santonigsäureäthylester scheidet sich eine krystallinische Natriumverbindung ab, die mit Wasser sofort Santonigsäureester regenerirt. Durch Behandeln derselben mit Aethyljodid bildet sich krystallinischer **Santonigsäurediäthylester**, der, beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge, in Alkohol und äthylsantonige Säure zerfällt (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* 12, 398). — Lange, feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 115,5—116°. Rechtsdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ oder Benzol ist $[\alpha]_D = + 77,9°$. — $Ba.\bar{A}_2$. In Alkohol leichter löslich als in Wasser.

Aethylester $C_{19}H_{28}O_3 = C_{17}H_{23}O_3.C_2H_5$. Entsteht auch beim Behandeln von äthylsantoniger Säure mit Alkohol und HCl (C., C.). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 31—32°. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

Benzoylsantonigsäureäthylester $C_{24}H_{28}O_4 = C_7H_5O_2.C_{15}H_{18}O_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Santonigsäureäthylester und Benzoylchlorid (C., C.). — Krystalle. Schmelzp.: 78°. Sehr leicht löslich in Aether.

Isosantonige Säure $C_{15}H_{20}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von santoniger Säure mit 3 Thln. Barythydrat bei Schmelzhitze des Bleies (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* 12, 400). Man löst die Masse in Wasser, fällt durch CO_2 den freien Baryt und schlägt im Filtrate vom $BaCO_3$, durch HCl, die isosantonige Säure nieder. Dieselbe wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt und schliefslich aus Aether umkrystallisirt. Entsteht auch, neben santoniger Säure, bei anhaltendem Kochen von Santonin mit Jodwasserstoffsäure. — Tafeln. Schmelzp.: 153—155°. Destillirt unzersetzt bei 150—160° bei 4 mm; zersetzt sich theilweise beim Sieden unter gewöhnlichem Druck. Löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Wasser. Inaktiv. Liefert beim Erhitzen mit Baryt dieselben Produkte wie santonige Säure. Kräftige Säure.

Aethylester $C_{17}H_{24}O_3 = C_{15}H_{19}O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (C., C.). — Krystallinisch. Schmelzp.: 125°. Versetzt man die Lösung des Esters in absolutem Aether mit Natrium (oder Kalium), so tritt keine Einwirkung ein, fügt man aber Alkohol hinzu, so fällt augenblicklich das Salz $Na.C_{15}H_{18}O_3.C_2H_5$ als Pulver nieder, das von Wasser in Natron und Isosantonigsäureester gespalten wird.

Diäthylester $C_{19}H_{28}O_3 = C_{15}H_{18}O_3(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man kocht die Kaliumverbindung des Aethylesters mit Aethyljodid (CANNIZZARO, CARNELUTTI). — Nadeln. Schmelzp.: 54°. Inaktiv.

Aethylisosantonige Säure $C_{17}H_{24}O_3 = C_2H_5O.C_{15}H_{19}O_2$. *Bildung.* Beim Kochen des Diäthylesters mit alkoholischem Kali (C., C.). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 143°. Inaktiv. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoylisosantonigsäureäthylester $C_{24}H_{28}O_4 = C_7H_5O_2.C_{15}H_{18}O_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Isosantonigsäureester und Benzoylchlorid bei 100°. Man destillirt bei 4 mm das Benzoylchlorid ab, wäscht den Rückstand erst mit warmem Wasser, hierauf mit Soda, dann wieder mit Wasser und endlich mit etwas Alkohol (C., C.). — Nadeln. Schmelzp: 90—91°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether.

88. Scoparin $C_{21}H_{22}O_{10}$. *Vorkommen.* Neben Sparteïn, in Spartium Scoparium *L*, (STENHOUSE, *A.* 78, 15). — *Darstellung.* Das wässerige Dekokt der Pflanze wird eingeengt, die beim Erkalten sich allmählich ausscheidende Gallerte in siedendem Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, gelöst und dann nochmals aus Wasser umkrystallisirt. — Scheidet sich aus wässeriger Lösung meist gallertartig ab, beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in kleinen, hellgelben Krystallen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, sehr leicht in Alkalien, leicht in Erden. Die Lösungen sind grüngelb. Färbt sich mit Chlorkalklösung dunkelgrün. Liefert bei der Einwirkung von HNO_3 Pikrinsäure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin und Protokatechusäure (HLASIWETZ, *A.* 138, 190). $C_{21}H_{22}O_{10} + 3H_2O = C_6H_6O_3 + 2C_7H_6O_4 + CO_2 + 10H$. Beim Kochen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge von starkem Alkohol entsteht ein isomeres Scoparin, das in Wasser und Alkohol schwerer löslich ist als das normale. Durch Lösen in Alkalien und Fällen der Lösung mit Essigsäure geht das isomere Scoparin aber wieder in das gewöhnliche über.

89. Scrophularin. *Vorkommen.* In dem blühenden Kraute von Scrophularia nodosa *L.* (WALZ, *J.* 1853, 567). Destillirt man die Pflanze mit Wasser, so gehen Essigsäure und ein fester Körper (Scrophularosmin) über. Die rückständige Lösung befreit man durch Bleizucker und Bleiessig von Beimengungen und dampft dann ein. — Krystallinische Schuppen. Löslich in Wasser. Schmeckt bitter.

In der Scrophularia aquatica *L.* ist ein anderer Bitterstoff enthalten (WALZ).

90. Shikimipikrin $C_7H_{10}O_3$ (?). *Vorkommen.* In den Früchten von Illicium religiosum *Sieb.* (EYKMAN, *R.* 4, 53). — Groſse durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 200°. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 6,2 Thle; 100 Thle. Aether lösen 1—2 Thle. Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$ und Ligroïn.

91. Smilacin (Pariglin) $C_{18}H_{30}O_6$ (?). *Vorkommen.* In der Sassaparillawurzel (Smilax Sarsaparilla), und zwar in der Rinde mehr als im inneren Theile (THUBEUF, *A.* 5, 204; 14, 76; BATKA, *A.* 11, 305; POGGIALE, *A.* 13, 84; HENRY, *A.* 14, 77; PETERSEN, *A.* 15, 74; 17, 166). Wird aus der Wurzel durch Auskochen mit Weingeist erhalten. — Warzenförmig vereinigte kleine Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter bei Siedehitze. Löslich in Alkalien.

92. Spergulin $(C_5H_7O_2)_x$. *Vorkommen.* In den Samen von Spergula vulgaris und Sp. maxima (HARZ, *J.* 1878, 960). — Amorph. Die alkoholische Lösung fluorescirt intensiv blau.

93. Strophantin. *Vorkommen.* In den Samen von Strophantus hispidus (HARDY, GALLOIS, *J.* 1877, 945). — Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol.

94. Tanacetin $C_{11}H_{16}O_4$. *Vorkommen.* Im Kraute und den Blüthen von Tanacetum vulgare (LEPPIG, *J.* 1882, 1175). — Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

95. Tulucunin $C_{10}H_{14}O_4$. *Vorkommen.* In der Rinde von Carapa Tulucuna (Guyana) (CAVENTOU, *J.* 1859, 583). — *Darstellung.* Das wässerige Extrakt der Rinde wird zum Syrup verdampft, dieser mit Weingeist (von 33°) erschöpft, der Auszug mit Kalkmilch versetzt, filtrirt und verdunstet. — Hellgelbe, amorphe Masse. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Wird von Vitriolöl, in der Kälte, blau gefärbt, ebenso bei schwachem Erwärmen mit Wein- oder Oxalsäure.

96. Umbellol $C_8H_{12}O$ s. Lorbeeröl S. 306.

97. Urson $C_{10}H_{16}O$. *Vorkommen.* In den Blättern von Arbutus Uva ursi (TROMMSDORFF, *J.* 1854, 659). In den Blättern einer neuholländischen Epacrisart (ROCHLEDER, *Z.* 1866, 382). — *Darstellung.* Die Blätter der Bärentraube werden mit dem gleichen Gewicht Aether ausgezogen und das sich aus dem Aether ausscheidende Pulver aus Alkohol umkrystallisirt. — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 198—200 (HLASIWETZ, *J.* 1855, 723). Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich schwer mit PbO (ROCHLEDER).

98. Viscin $C_{10}H_{24}O_4$ (?). *Vorkommen.* In der Rinde von Viscum album (REINSCH, *J.* 1860, 541). — *Darstellung.* Die abgeschabte, mit etwas Wasser zusammengestellte Rinde wird ausgepresst, das Filtrat erst mit Alkohol (von 90%) und dann mit kaltem Aether handelt, welcher das Viscin aufnimmt. — Honigartige Masse; geschmacklos. Liefert bei der Destillation ein bei 227—229° siedendes Oel (Viscen) u. a. Körper. Das Viscin scheidet mit koncentrirter Natronlauge ein krystallisirtes Natronsalz ab.

Aufser Viscin ist in der Mistelrinde **Viscikautschin** $C_8H_{16}O$ enthalten, eine zähe klebrige Masse, vom spec. Gew. = 0,978, die sich nicht in Alkohol (von 90%) und kaltem Aether löst.

99. Xanthoxylin $C_{10}H_{12}O_4$. *Vorkommen.* Im japanesischen Pfeffer (den Früchten von Xanthoxylum piperitum *De C.*) (STENHOUSE, *A.* 89, 251; 104, 236) — *Darstellung.* Der Pfeffer wird mit Wasser destillirt und das übergegangene Oel für sich destillirt. Hierbei geht bis 130° Xanthoxylen $C_{10}H_{16}$ über, aus dem Rückstand scheidet sich beim Stehen Xanthoxylin aus. — Grofse schiefwinkelige Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 80°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Giebt mit HNO_3 Oxalsäure.

Isomer mit Cantharidin.

XV. Farbstoffe.

Es sind im Folgenden nur diejenigen Farbstoffe aufgeführt, deren Konstitution zur Zeit noch unbekannt ist, und welche daher bis jetzt nicht haben ins System der organischen Chemie eingereiht werden können.

Qualitative Analyse der käuflichen Farbstoffe: WITT, *Fr.* 26, 100; WEINGÄRTNER, *Fr.* 27, 232.

a. Natürlich vorkommende Farbstoffe.

1. Alkannin $C_{15}H_{14}O_4$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Anchusa tinctoria (PELLETIER, *A.* 6, 27; BOLLEY, WYDLER, *A.* 62, 151). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Ligroïn erschöpft und das aus dem Ligroïn ausgeschiedene Alkannin in schwacher Kalilauge gelöst. Man schüttelt die Lösung mit Aether und fällt sie dann mit CO_2 oder mit Essigsäure (LIEBERMANN, RÖMER, *B.* 10, 2428). Der Niederschlag wird nochmals durch Behandeln mit Kalilauge und CO_2 (oder Essigsäure und schliefslich HCl) gereinigt und dann in Aether gelöst (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 1514). — Dunkelbraunrothe Masse, mit metallischem Reflex. Erweicht unter 100°. Nicht besonders löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, am besten noch in $CHCl_3$ und Eisessig. Löslich in Alkalien mit blauer Farbe. Wird von NaBrO und von koncentrirter Salpetersäure zu Oxalsäure und Bernsteinsäure oxydirt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Methylanthracen (Schmelzp.: 203°) (L., R.), — $2BaO.5C_{15}H_{14}O_4$. Wird als dunkelblaues Pulver erhalten, durch Fällen einer alkoholischen Alkanninlösung mit $BaCl_2$ und NH_3 (C., N.). Unlöslich in Wasser.

Diacetat $C_{13}H_{19}O_6 = C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$. *Bildung.* Durch Kochen von Alkannin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; Acetylchlorid wirkt auf Alkannin nicht ein (CARNELUTTI, NASINI). — Schmutziggelbe, mikroskopische Krystallkörner (aus Eisessig).

2. Der Saft der Früchte von **Anacardium** orientale (s. officinarum — Elephantenläuse) und jener von An. occidentale wird an der Luft schwarz. Der Saft wurde früher als unauslöschliche Tinte benutzt; er ist giftig.

3. Farbstoffe des **Auges** (Sehpurpur). Findet sich in der Retina der Thiere. Am Lichte verschwindet die purpurrothe Farbe des Sehpurpurs, wird aber in der Dunkelheit wieder hergestellt (BOLL, *J. Th.* 1877, 313). — Der Sehpurpur ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und löst sich nur in Galle oder in wässerigen Lösungen gallensaurer

(cholsaurer) Salze (KÜHNE, *J. Th.* 1877, 315). — Verhalten des Sehpurpurs: KÜHNE, *J. Th.* 1877, 313; EWALD, KÜHNE, *J.* 1878, 279; AYRES, *J. Th.* 1879, 259.

Darstellung der Chromophane des Auges (Chlorophan, Xanthophan, Rhodophan): KÜHNE, *J. Th.* 1882, 319.

Gelber Farbstoff der Retina von Fröschen: KÜHNE, *J. Th.* 1878, 282. — Braunes Pigment in den Augen von Hühnern: MAYS, *J. Th.* 1879, 260; gelber und rother Farbstoff in der Retina von Hühnern: s. Lutein (S. 421).

4. Blauer Farbstoff aus **Baumwollsamenöl** $C_{17}H_{24}O_4$. *Bildung.* Bei 5—6stündigem Erwärmen des Oels mit 3—4% Vitriolöl auf 100° (KUHLMANN, *J.* 1861, 943). — Amorph, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol (von 90%), CS_2 und $CHCl_3$. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe, sehr wenig löslich in Alkalien.

5. Farbstoff aus dem Holze **Beth-a-barra** (von der Westküste Afrikas) (SADTLER, ROWLARD, *Am.* 3, 22). — *Darstellung.* Das zerkleinerte Holz wird mit schwacher Sodalösung ausgekocht, die Lösung mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol (von 80%) ausgekocht. — Gelbe Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 135°. Entspricht bei 100° der Formel $C_{28}H_{29}O_5 + 3H_2O$ (?) und bei 125° der Formel $C_{28}H_{29}O_5$ (oder $C_{22}H_{23}O_4$). Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in sehr verdünnten Lösungen von ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit dunkelrother Farbe. Wird von Natriumamalgam in einen farblosen, krystallisirten Körper übergeführt.

6. **Bixin** $C_{28}H_{34}O_5$. *Vorkommen.* Im „Orlean", der aus den Früchten von Bixa Orelana (Guiana, Brasilien) dargestellt wird (PICCARD, *J.* 1861, 709; MYLIUS, *J.* 1864, 546; STEIN, *J.* 1867, 731). Die Fruchtkapseln werden aufgedrückt und die mit rothem, harzigem Mark überzogenen Samen unter Wasser zerrieben. Man lässt die Masse gähren, wobei sich „Orlean" absetzt. — *Darstellung.* Man digerirt 1½ kg von Blättern gereinigten Orleans mit 2½ kg Weingeist (von 80%) und 150 g calcinirter Soda bei 80°, filtrirt warm, presst den Rückstand zwischen erwärmten Platten und zieht ihn nochmals mit 1½ kg Weingeist (von 60%) warm aus. Die alkolischen Lösungen werden mit dem halben Volumen Wasser und mit koncentrirter Sodalösung ausgefällt. Den Niederschlag von Natriumbixin löst man in kaltem Alkohol (von 60%) und fällt abermals mit Wasser und Soda und zerlegt das Gefällte mit HCl. Das Filtrat von Natriumbixin fällt man mit HCl, trocknet den Niederschlag und behandelt ihn mit Aether, welcher amorphes Bixin ungelöst lässt (ETTI, *B.* 11, 864). — Dunkelrothe, mikroskopische Blättchen; metallglänzend. Schmelzp.: 175—176° (ETTI.). Spec. Gew. = 1,070 bei 15° (GRESHOFF, *B.* 3, 166). Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, in amorphes Bixin um. Unlöslich in Wasser, äufsert wenig löslich in Aether, schwer in Alkohol, Benzol, CS_2 und Eisessig, leichter löslich in $CHCl_3$ und kochendem Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe; Wasser fällt aus der Lösung einen schmutzig dunkelgrünen Niederschlag (charakteristisch). Von koncentrirter Salpetersäure und $KMnO_4$ wird Bixin heftig zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte (ETTI); reducirt nach GRESHOFF, selbst bei Siedehitze, nicht FEHLING'sche Lösung. Natriumamalgam reducirt zu $C_{28}H_{40}O_7$; mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht hauptsächlich ein in Alkohol, Aether und Eisessig lösliches, gelbes Harz $C_{28}H_{40}O_4$ (ETTI). Beim Glühen mit Zinkstaub werden m-Xylol, m-Aethyltoluol und ein bei 270—280° siedendes Oel $C_{14}H_{14}$ erhalten (E.). — $Na.C_{28}H_{33}O_5 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man lässt 10 g Bixin bei 70—80° in 300 ccm Weingeist (von 12%) und 1,2 g Na_2CO_3 (ETTI). — Dunkel kupferrothe Krystallmasse; leicht löslich in wässerigem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Zersetzt sich schon beim Trocknen über H_2SO_4. — $Na_2.C_{28}H_{32}O_5 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von 20 g Bixin mit 600 ccm Weingeist (von 12%) und 10 g Na_2CO_3 (ETTI). — Harzig; trocknet über H_2SO_4 zu einem dunkelrothen Pulver aus. — $K.C_{28}H_{33}O_5 + 2H_2O$ (E.). — $K_2.C_{28}H_{32}O_5 + 2H_2O$ (E.). — Die Ca- und Ba-Verbindungen sind amorph, in H_2O und Weingeist unlöslich.

Verbindung $C_{28}H_{40}O_7$. *Darstellung.* Eine alkalische Bixinlösung bleibt einige Tage mit Natriumamalgam stehen und wird dann mit H_2SO_4 gefällt (ETTI). — Farbloser Lack. Löslich in Aether.

Amorphes Bixin. *Darstellung.* Siehe Bixin. — Verkohlt oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Verhält sich im Allgemeinen wie das krystallisirte Bixin, die Alkalisalze werden aber nicht durch Soda gefällt. Die Alkalisalze des krystallisirten Bixins scheiden, beim Kochen mit Wasser, amorphes Bixin ab, identisch mit dem im Orlean vorkommenden. Das amorphe Bixin enthält mehr Sauerstoff als das krystallisirte (ETTI).

7. Blumenblau (Anthocyanin). *Vorkommen.* In den Kornblumen, Veilchen, Irisblüthen (CLOËZ, FRÉMY, *J.* 1854, 613; vgl. MARQUART, *Berz. Jahresb.* 16, 259; FILHOL, *J.* 1855, 658). — Bläuliche Flocken. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Säuren roth, durch Alkalien grün gefärbt. Absorptionsspektrum der alkoholischen Lösung von Hyacinthen und Veilchen: SCHÖNN, *Fr.* 9, 328.

Verhalten und Absorptionsspektra der blauen, violetten und rothen Blüthenfarbstoffe: SACHSSE, Farbstoffe u. s. w. S. 72. Farbstoffe der Caryophyllinen: HILGER, *J.* 1879, 901.

8. Blumengelb. Die gelben Blumen enthalten Xanthin und Xantheïn (FRÉMY, CLOËZ, *J.* 1854, 614).

Das **Xanthin** wird aus den Blumen von Helianthus annuus durch Alkohol ausgezogen. Es ist gelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Das **Xantheïn** wird durch Behandeln gelber Dahlienblumen mit Alkohol gewonnen. Es ist amorph, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es bildet mit Basen gelbe und braune, meist unlösliche Verbindungen.

Verhalten von Xanthin und Xantheïn: FILHOL, *J.* 1855, 535 und 536. — Das Blumengelb ist verschieden von dem gelben Farbstoffe im Chlorophyll und von dem Farbstoffe der herbstlich gefärbten Blätter: PRINGSHEIM, *J.* 1874, 160. — Absorptionsspektrum und Verhalten des Blumengelb: s. SACHSSE, *Farbstoffe*, S. 67.

9. Brasilin $C_{16}H_{14}O_5$. *Vorkommen.* Im Brasilienholz (Roth- oder Fernambukholz) (von Caesalpinia echinata *Lam.* — von der Stadt Fernambuco in Brasilien) (CHEVREUL). Im Sapanholz (von Caesalpinia Sapan *L.* — Japan) (BOLLEY, *J.* 1864, 545). — *Darstellung.* Die beim Aufbewahren von käuflichem Brasilienholzextrakte sich ausscheidenden Krusten bestehen aus Brasilin und Brasilinkalk (KOPP, *B.* 6, 447). Man löst sie in kochendem, mit 5—10 % Alkohol versetztem Wasser, unter Zugabe von etwas Salzsäure und Zinkstaub (LIEBERMANN, BURG, *B.* 9, 1885). — Krystallisirt mit $1 H_2O$ in kompakten, klaren, bernsteingelben, rhombischen (?) Krystallen, oder mit $1^1/_2 H_2O$ in weifsen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln (L., B.). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnter Natronlauge mit Karminfarbe; durch Zinkstaub wird die Lösung entfärbt, sie absorbirt aber an der Luft sofort Sauerstoff und wird wieder roth. Bei vorsichtiger Oxydation entsteht aus Brasilin $C_{16}H_{12}O_5$. Durch Behandeln einer ätherischen Brasilinlösung mit salpetriger Säure soll nach BENEDIKT (*A.* 178, 100) ein Farbstoff $C_{66}H_{51}O_{21}N$ entstehen; wahrscheinlich ist derselbe nur unreines Brasileïn. Mit $KClO_3$ und HCl liefert Brasilin Isotrichlorglycerinsäure. Beim Eintragen von Brom in eine siedende, eisessigsaure Lösung von Brasilin scheiden sich rothbraune **Nädelchen** $C_{16}H_{11}Br_5O_5 + 2H_2O$ (?) ab (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3016). Beim Einleiten von Luft in eine Lösung von Brasilin in Natronlauge entsteht eine **Säure** $C_{20}H_{14}O_9$ (?) (SCH., DR.). Mit HNO_3 entsteht Trinitroresorcin (REIM, *B.* 4, 334). Liefert bei der trockenen Destillation Resorcin (KOPP). Liefert beim Schmelzen mit Kali: Resorcin (LIEBERMANN, BURG), Ameisensäure und Essigsäure (M. WIEDEMANN, *B.* 17, 195). Beim Erhitzen mit HJ entsteht Brasinol $C_{16}H_{14}O_4$ und dann ein amorpher Körper $C_{16}H_{26}O_3$ (?) (WIEDEMANN). Verhalten gegen Methyljodid u. s. w.: DRALLE, *B.* 17, 376. — $Pb.C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$. Kleine Nadeln; wird durch Fällen einer kochenden, wässerigen Brasilinlösung mit Bleiacetat erhalten (L., B.).

Trimethyläther $C_{19}H_{20}O_5 + {}^3/_4 H_2O = C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3 + {}^3/_4 H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Tetramethyläther, aus Brasilin, C_2H_5ONa und CH_3J (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3012). Wird dem Gemische durch Natronlauge entzogen. — Unlöslich in Soda. Löslich in Natronlauge; die Lösung ist farblos und beständig.

Tetramethyläther $C_{20}H_{22}O_5 = C_{16}H_{10}O(OCH_3)_4$. *Bildung.* Aus Brasilin, Natriumäthylat und CH_3J (SCHALL, DRALLE, *B.* 20, 3365). — *Darstellung.* Man vermischt die Lösung von 100 g Brasilin in Alkohol (von 98 %) mit der Lösung 30,26 g Natrium in absolutem Alkohol, giebt 207 g Methyljodid hinzu und erhitzt 40—50 Stunden lang auf 60—70°. Dann giefst man das Gemisch in 5—6 l Wasser und löst den gebildeten und gewaschenen Niederschlag in Aether. Die ätherische Lösung wird mit 1—2procentiger Natronlauge geschüttelt und dann verdunstet (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3009). — Monokline (*B.* 21, 3010) Prismen. Schmelzp.: 138—139°.

Trimethylätheracetat $C_{21}H_{22}O_6 = (CH_3O)_3.C_{16}H_{10}O(C_2H_3O_2)$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—97° (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3013).

Triacetylbrasilin $C_{22}H_{20}O_8 = C_{16}H_{11}(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Bei 5—10 Minuten langem Kochen von Brasilin mit Essigsäureanhydrid (BUCHKA, ERCK, *B.* 18, 1139). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°.

Tetracetylbrasilin $C_{24}H_{22}O_9 = C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_5$. *Darstellung.* Aus Brasilin und

Essigsäureanhydrid bei 130° (LIEBERMANN, BURG, *B.* 9, 1886; BUCHKA, ERCK, *B.* 18, 1139). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—151°.

Dichlorbrasilin $C_{16}H_{12}Cl_2O_5$ und **Dibrombrasilin** $C_{16}H_{12}Br_2O_5$ werden durch Fällen von Brasilin mit Chlor- oder Bromwasser erhalten (L., B.). Beide Körper sind amorph.

Brombrasilin $C_{16}H_{13}BrO_5$ (bei 100°). *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetracetylbrombrasilin mit Barytwasser (BUCHKA, ERCK, *B.* 18, 1140). Man säuert die Lösung mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Blassrothe, glänzende Blättchen (aus schweflige Säure haltigem Wasser).

Brombrasilintetramethyläther $C_{20}H_{21}BrO_5 = C_{16}H_9BrO_5(CH_3)_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Tetramethyläthers mit (1 Mol.) Brom (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3014). — Lange Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 180—181°.

Dibromid $C_{20}H_{20}Br_4O_5 = C_{16}H_8Br_4O_5(CH_3)_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Tetramethyläthers mit 2 Mol. Brom (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3014). — Rothbraune Krystalle. Giebt an verdünntes NH_3 oder Na_2CO_3 zwei Atome Brom ab.

Tetracetylbrombrasilin $C_{24}H_{21}BrO_9 = C_{16}H_9BrO_5(C_2H_3O)_4$. *Bildung.* Durch allmähliches Versetzen einer abgekühlten, eisessigsauren Lösung von Tetracetylbrasilin mit einer eisessigsauren Lösung von Brom (BUCHKA, *B.* 17, 685). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—204°.

Tetracetyltribrombrasilin $C_{24}H_{19}Br_3O_9 = C_{16}H_7Br_3O_5(C_2H_3O)_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf Tetracetylbrasilin (BUCHKA, ERCK, *B.* 18, 1140). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145—147°.

Tetrabrombrasilin $C_{16}H_{10}Br_4O_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf Brasilin (BUCHKA, ERCK, *B.* 18, 1141). — Blassrothe, feine Nadeln (aus Alkohol).

Tetracetyltetrabrombrasilin $C_{24}H_{18}Br_4O_9 = C_{16}H_6Br_4O_5(C_2H_3O)_4$. *Bildung.* Aus Tetrabrombrasilin mit Natriumacetat und Acetylchlorid (B., E., *B.* 18, 1141). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 220—222°).

Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Stehen einer alkalischen Brasilinlösung an der Luft oder durch Versetzen einer heißen, wässerigen Brasilinlösung (3 Thle. Brasilin, 300 Thle. H_2O) mit alkoholischer Jodlösung (2 Thle. Jod, 20 Thle. Weingeist) (LIEBERMANN, BURG, *B.* 9, 1886; vgl. BENEDIKT, *A.* 178, 101). — *Darstellung.* Wie bei Hämateïn (s. S. 421) (HUMMEL, PERKIN, *B.* 15, 2343). Man verdünnt die Lösung von 10 g Brasilin in möglichst wenig Alkohol mit 400 g Aether, giebt 5 g koncentrirte Salpetersäure hinzu, lässt $1^1/_2$ Tag stehen, destillirt dann $^2/_3$ des Aethers ab und lässt den Rest an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser und dann mit siedendem Alkohol gewaschen (BUCHKA, ERCK, *B.* 18, 1142). — Mikroskopische, dünne, röthlichbraune, rhombische Tafeln mit grauem Metallglanz. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem. Die Lösung ist hellrosa gefärbt und besitzt eine orange Fluorescenz. Löslich in Alkalien mit hochrother Farbe, die an der Luft langsam braun wird. Löst sich in kaltem Vitriolöl unter Bildung von Isobrasileïndisulfat. Mit HCl entsteht bei 100° Isobrasileïnchlorhydrin. Färbt Thonerdebeizen roth, Eisenbeizen grauviolett.

Isobrasileïndisulfat $C_{16}H_{11}O_4.SO_4H$. *Darstellung.* Man löst Brasileïn in kaltem Vitriolöl und fällt die Lösung mit heißem Eisessig (HUMMEL, PERKIN). — Kleine Krystalle. Sehr wenig löslich in kochendem Eisessig. Verliert, beim Behandeln mit Alkohol, einen Theil seiner Schwefelsäure. Sehr leicht löslich in NH_3 mit hochrother, in Natronlauge mit bläulichrother Farbe.

Basisches Sulfat $C_{16}H_{12}O_5.(C_{16}H_{11}O_5.SO_4H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isobrasileïndisulfat mit Alkohol (H., P.). — Mikroskopische, scharlachrothe Nadeln. Etwas löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

Isobrasileïnchlorhydrin $C_{16}H_{11}O_4Cl$. *Bildung.* Bei 8—10stündigem Erhitzen von Brasileïn mit konc. HCl, im Rohr, auf 100° (HUMMEL, PERKIN). — Dunkelbraune, violettglänzende, krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser, unter Abscheidung von etwas HCl, zur orangegefärbten Lösung. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen fluoresciren grün.

Isobrasileïnbromhydrin $C_{16}H_{11}O_4Br$. *Bildung.* Aus Brasileïn und HBr (H., P.). — Mikroskopische Krystalle.

Brasinol $C_{16}H_{14}O_4$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Brasilin mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) und rothem Phosphor (M. WIEDEMANN, *B.* 17, 194). — Dunkelbraunes, amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser, Aether und verdünnten Säuren, leicht in Alkohol und Alkalien, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, einen flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ (?). Wandelt sich, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150°, in einen amorphen Körper $C_{16}H_{26}O_3$ (?) um.

10. Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$. *Vorkommen.* Im Safflor, den getrockneten Blumenblättern der Färberdistel (Carthamus tinctorius *L.* — Persien). Der Safflor enthält 20—30% eines gelben und in Wasser löslichen, und 0,3—0,6% eines rothen, in Wasser unlöslichen Farbstoffes. — *Darstellung.* Der mit Wasser gewaschene Safflor wird mit Wasser, das 15% krystallisirte Soda enthält, zum Brei angerührt, die Masse nach einigen Stunden abgepresst und die Lösung nahezu mit Essigsäure neutralisirt. Durch eingelegte Baumwolle wird das Carthamin niedergeschlagen; nach 24 Stunden behandelt man die Baumwolle ½ Stunde lang mit fünfprocentiger Sodalösung und fällt dann das gelöste Carthamin mit Citronensäure. Es wird in starkem Alkohol gelöst und die Lösung an der Luft verdunstet (SCHLIEPER, *A.* 58, 362). — Dunkelrothes, grünlich schillerndes, amorphes, körniges Pulver; nimmt beim Reiben Metallglanz an. Kaum löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol, unlöslich in Aether; in jedem Verhältniss löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit tiefgelbrother Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol und noch leichter durch Alkalien. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxalsäure und p-Oxybenzoësäure (MALIN, *A.* 136, 117).

Safflorgelb $C_{24}H_{30}O_{15}$. *Darstellung.* Der wässerige Auszug des Safflors wird mit Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Filtrat wird auf Zusatz von NH_3 die Bleiverbindung des Safflorgelb gefällt, die man durch H_2SO_4 zerlegt. Die wässerige Lösung des Farbstoffes wird zum Syrup verdunstet und dann, durch absoluten Alkohol, das Safflorgelb ausgezogen (SCHLIEPER, *A.* 58, 358). — Löslich in Wasser und Alkohol; die wässerige Lösung zersetzt sich rasch an der Luft und scheidet einen braunen Niederschlag ab. — $4PbO.C_{24}H_{30}O_{15}$ (?). Voluminöser, gelber, flockiger Niederschlag.

11. Chicaroth. *Vorkommen.* Im Chicaroth oder Carajuru, welches sich bei längerer Behandlung der Blätter von Bignonia Chica (am Orinoco) mit Wasser als Satzmehl abscheidet (ERDMANN, *J.* 1857, 487). — Der rothe Farbstoff kann aus dem Chica durch Alkohol ausgezogen werden. Er löst sich nicht in Aether und kohlensauren Alkalien, löst sich aber in freien Alkalien. Er wird von Chromsäure zu Anissäure oxydirt; mit HNO_3 entsteht Pikrinsäure.

12. Chlorophyll (Blattgrün). *Vorkommen.* Ist die Ursache der grünen Farbe der Pflanzen. Findet sich in denselben in geringer Menge, und zwar stets an Protoplasma gebunden. Es kann den Chlorophyllkörnern durch Lösungsmittel (Alkohol von 90%) entzogen werden. Die Lösung hält indessen daneben Chlorophyllan. Die alkoholische Lösung ist grün, im durchfallenden Lichte und bei starker Koncentration roth und zeigt eine blutrothe Fluorescenz. Charakteristisch für diese Lösung ist das Absorptionsspektrum. Eine sehr koncentrirte Lösung lässt nur das Roth vor der Linie B hindurch. In verdünnterer Lösung beobachtet man vier Absorptionsstreifen, bei C, D, zwischen D und E und bei E. Der dritte Streifen ist der breiteste (TSCHIRCH, *P.* [2] 21, 371; vgl. KRAUS, *Sachsse, Farbstoffe* u. s. w. S. 11; CHAUTARD, *A. ch.* [5] 3, 5; KRAUS, *J.* 1873, 154; PRINGSHEIM, *J.* 1874, 160; 1875, 127; SCHÖNN, *Fr.* 9, 327; GERLAND, RAUWENHOFF, *J.* 1871, 178; TIMIRIASEW, *J.* 1872, 137; POCKLINGTON, *J.* 1873, 156; SORBY, *J.* 1874, 157). Verhalten des Chlorophylls gegen Lösungsmittel; Aenderung des Absorptionsspektrums durch Zusatz von Säuren oder Alkalien: RUSSELL, LAPRIK, *Soc.* 41, 334. — Verhalten des Chorophylls gegen Natrium: SACHSSE, *J.* 1881, 1010.

Nach TSCHIRCH (*P.* [2] 21, 370) ist das „Reinchlorophyll" ein äufserst unbeständiger Körper, der sich schon beim Behandeln mit Alkohol verändert (vgl. GERLAND, *J.* 1871, 186). Säuren, selbst CO_2, führen ihn in das Oxydationsprodukt Chlorophyllan über. Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Chlorophyllan mit Zinkstaub wird das Chlorophyll rein erhalten. Es bildet schwarzgrüne Tropfen und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser. Die alkoholische Lösung ist smaragdgrün, fluorescirt stark roth und zeigt dasselbe Absorptionsspektrum wie lebende Blätter. Von verdünnter HCl wird es in Chlorophyllan, von konc. HCl in Phylloxanthin und Phyllocyanin gespalten (vgl. FRÉMY, *A. ch.* [4] 7, 78; KRAUS). Mit Kalilauge liefert es chlorophyllinsaures Kalium (TSCHIRCH). Wird von Zinkstaub zu einem grünen Körper reducirt.

Xanthophyll. Schüttelt man eine alkoholische Lösung von rohem Chlorophyll mit Ligroïn, so geht vorzugsweise blaues Kyanophyll in das Ligroïn über, während im Alkohol gelbes Xanthophyll gelöst bleibt (SACHSSE). Das Xanthophyll begleitet das Chlorophyll in den Blättern. Es ist ausgezeichnet durch drei Bänder im Blau (TSCHIRCH, *P.* [2] 21, 373). — Aus Chlorophyll kann α-, β- und γ-Phaeochlorophyll dargestellt werden (SACHSSE, *J.* 1883, 1398). Die β-Verbindung $C_{27}H_{33}N_3O_4$ liefert, beim Schmelzen mit NaOH, einen dunkelrothbraunen Farbstoff $C_{26}H_{33}N_3O_2$.

In den bei Lichtabschluss aufgezogenen (etiolirten) Pflanzen findet sich, nach PRINGSHEIM, ein gelber Farbstoff (Etiolin), der vielleicht identisch ist mit dem Xanthophyll des Chlorophylls. In den herbstlich gelben Blättern findet sich ein anderer gelber Farbstoff, der in Alkohol und Aether löslich ist und von Säuren smaragdgrün gefärbt wird (PRINGSHEIM). — Eigenschaften (Absorptionsspektra) der verschiedenen Pflanzenfarbstoffe: TSCHIRCH, *P.* [2] 21, 370; vgl. SORBY, *J.* 1874, 157.

Xanthophyll. *Bildung.* Entsteht, neben Phyllocyaninsäure, beim Behandeln von Chlorophyll oder Chlorophyllan mit konc. HCl (TSCHIRCH, *P.* [2] 21, 376; FRÉMY, *J.* 1860, 534). — Gelbbraun. Unlöslich in Salzsäure, löslich in Alkohol und Aether.

Chlorophyllan. Lässt sich durch einfache Lösungsmittel aus grünen Pflanzentheilen (Gras, Spinat, Kresse — aber auch aus grünem Winterkohl, den Nadeln von Pinus picea, den Blättern von Yucca recurvata und Y. gloriosa, Aucuba japonica — HOPPE, *H.* 4, 203) gewinnen, ist aber ein Oxydationsprodukt des Chlorophylls (TSCHIRCH, *P.* [2] 21, 374; vgl. HOPPE, *H.* 3, 343; GAUTIER, *Bl.* 32, 499). Es entsteht bei der Einwirkung schwacher Säuren auf Chlorophyll und bildet sich auch bei der winterlichen Verfärbung einiger immergrüner Coniferen. — *Darstellung.* Die Darstellung des Chlorophyllans muss im Dunkeln geschehen. Grasblätter werden dreimal mit Aether 24 Stunden lang kalt extrahirt und dann mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Stehen Erythrophyll aus; die davon abfiltrirte Lösung wird in gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und dann in Aether gelöst. Beim Verdunsten des Aethers scheiden sich Krystalle ab, die man mit kaltem Alkohol wäscht und dann aus heifsem Alkohol und hierauf aus Aether wiederholt umkrystallisirt (HOPPE). — Spinat- oder Kresseblätter werden zerrieben, der Brei durch wenig Soda neutralisirt und dann gepresst. Den Pressrückstand vertheilt man in Alkohol von 55 $^0/_0$ und presst ihn abermals. Er wird dann mit Alkohol von 83 $^0/_0$ ausgezogen, die alkoholische Lösung mit Thierkohle (15 g auf 1 l Lösung) 4—5 Tage lang in Berührung gelassen und die Kohle hierauf abfiltrirt und mit Alkohol (von 65 $^0/_0$) gewaschen, um Chrysophyll zu entfernen. Durch Ligroïn wird endlich aus der Kohle das Chlorophyllan ausgezogen (GAUTIER). — Kleine, flache, dunkelgrüne, häufig rosettenförmig vereinigte Nadeln und Tafeln; im durchfallenden Lichte braun gefärbt. Weich, wie Bienenwachs. Schmilzt im völlig trockenen Zustande oberhalb 110° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Färbt sich am Lichte langsam braungrün. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, leicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn; löslich in CS_2. Die alkoholische Lösung ist gelb (TSCHIRCH) und fluorescirt roth, wie eine frisch bereitete Chlorophylllösung. Die verdünnte alkoholische Chlorophyllanlösung (1 mg im Liter) zeigt den Absorptionsstreifen zwischen B und C; die Absorptionsbänder zwischen D und F sind viel dunkler und breiter wie in der Chlorophylllösung. — Bildet mit den Alkalien lösliche, mit allen übrigen Basen unlösliche Verbindungen. Giebt mit Reduktionsmitteln gelbe, mit Oxydationsmitteln rothe und andere Farbstoffe. Wird von Zinkstaub zu Chlorophyll reducirt. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Cholin, Glycerinphosphorsäure und Chlorophyllansäure (HOPPE, *H.* 5, 75). Beim Erhitzen mit Kali auf 260° entsteht Dichromatinsäure $C_{20}H_{34}O_3$. Wird von koncentrirter Salzsäure in Phylloxanthin und Phyllocyanin zerlegt. Zusammensetzung des Chlorophyllans:

C = 74,0 $^0/_0$; — H = 9,8 $^0/_0$; — N = 4,15 $^0/_0$; — O = 10,33 $^0/_0$; — Asche (Phosphate) = 1,75 $^0/_0$ (G.).
= 73,3 $^0/_0$; — = 9,7 $^0/_0$; — = 5,69 $^0/_0$; — = 9,53 $^0/_0$; = 1,72 $^0/_0$ (H.).

Phyllocyaninsäure. *Bildung.* Entsteht, neben Xanthophyll, beim Behandeln von Chlorophyll oder Chlorophyllan mit konc. HCl (TSCHIRCH; vgl. FRÉMY, *J.* 1860, 534). Die Phyllocyaninsäure bleibt in der Salzsäure mit blauer Farbe gelöst, das Xanthophyll fällt aus. — Gelbbraun. Leicht löslich in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien. Wird durch Zinkstaub zu einem blauen Körper reducirt. Besitzt dasselbe Absorptionsspektrum wie Chlorophyllan.

Nach SCHUNCK (*J.* 1885, 1795) lässt sich Phyllocyanin aus dem, durch Einwirkung von HCl auf alkoholische Chlorophylllösung, erhaltenen, dunkelgrünen Niederschlag darstellen. Es bildet dunkelblaue, mikroskopische Krystalle. Bleibt, auf 160° erhitzt, unverändert. Unlöslich in Wasser und Ligroïn. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Die Lösungen zeigen fünf Absorptionsbänder. Ziemlich lichtbeständig. Löst sich in Alkalien unter theilweiser Zersetzung. Bildet mit den Oxyden der Schwermetalle und mit einigen organischen Säuren Doppelverbindungen.

Chlorophyllansäure. *Bildung.* Beim Kochen von Chlorophyllan mit alkoholischem Kali (HOPPE, *H.* 5, 75). Nach einstündigem Kochen sättigt man die Lösung mit CO_2, löst den Niederschlag von Chlorophyllansäuresalz und K_2CO_3 in Wasser, fällt mit Baryumacetat und behandelt den Niederschlag mit Essigsäure und Aether. — Blauschwarze, metallglänzende, rhomboëdrische Krystalle. Wenig löslich in Wasser, leicht in

Aether. Die ätherische Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen im Roth, zwischen B und C. Das Kaliumsalz ist sehr schwer löslich in Alkohol; das Baryumsalz löst sich sehr wenig in Wasser.

Chrysophyll. Ist ein Zersetzungsprodukt des Chlorophylls (?) (HARTSEN, *J.* 1872, 797). Die Blätter von Mercurialis perennis und Ulmus halten im Frühjahr viel Chrysophyll, aber nicht im Herbste (HARTSEN, *J.* 1873, 843). — *Darstellung.* Die Blätter von Mercurialis perennis, Ulmus campestris, Aesculus hippocastanum u. a. werden mit starkem Alkohol ausgezogen und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Das ausgeschiedene Pulver wäscht man mit Ligroïn und krystallisirt es aus kaltem Alkohol um (HARTSEN, *J.* 1875, 827). — Gelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, kaltem Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien, leicht löslich in Aether und Benzol. Färbt sich mit Vitriolöl blau.

Erythrophyll. *Vorkommen.* Findet sich, neben Chlorophyll, in den grünen Blättern und ist möglicherweise ein Zersetzungsprodukt des Chlorophylls (BOUGAREL, *Bl.* 27, 442; HOPPE, *H.* 3, 343). — *Darstellung.* Pfirsichblätter werden mit Aether extrahirt, mit Alkohol übergossen und dann nach zweitägigem Stehen der Alkohol abgegossen (BOUGAREL). — Rothe Blättchen mit grünem Reflexe. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien, sehr leicht löslich (mit gelbrother Farbe) in $CHCl_3$ und Benzol, und mit rosenrother Barbe in CS_2.

Xanthophyllidrin. *Vorkommen.* In den grünen Blättern (MACCHIATI, *G.* 16, 232). — Citronengelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Glycerin, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

13. Coleïn $C_{10}H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In Coleus Verschaffeltii (CHURCH, *J.* 1877, 933). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit Alkohol extrahirt, die Lösung mit $BaCO_3$ versetzt, filtrirt, das Filtrat abdestillirt und das ausgeschiedene Harz durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether oder Wasser gereinigt. — Purpurrothes Harz; unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

14. Curcumin $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_3(OH)(OCH_3).CH(C_5H_5).CO_2H$ ($CH:OCH_3:OH = 1:3:4$)(?). *Vorkommen.* In der Curcumawurzel (von Curcuma longa und C. viridiflora — Indien, Java) (DAUBE, *B.* 3, 609; IWANOW, *B.* 3, 624; KACHLER, *B.* 3, 713; JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 77). — *Darstellung.* Durch CS_2 oder durch Destillation mit Wasser wird aus Curcumawurzel zunächst ein Oel entfernt, dann durch Aether Curcumin ausgezogen, das man aus Aether oder Benzol umkrystallisirt (IWANOW). — Man kocht die Wurzel mit Benzol aus, löst das auskrystallisirte Curcumin in kaltem Alkohol, fällt die Lösung mit alkoholischem Bleiacetat, unter Zusatz von etwas Bleiessig, und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. Dem Schwefelblei wird das Curcumin durch Alkohol entzogen (DAUBE). — Das alkoholische Extrakt der Wurzel wird mit Aether. und der in Lösung gegangene Antheil mit NH_3 behandelt. Durch $CaCl_2$ werden aus der ammoniakalischen Lösung Beimengungen gefällt und dann durch HCl Curcumin niedergeschlagen (KACHLER). Man entzieht der Wurzel, durch Ligroïn, das Oel, dann erschöpft man die Wurzel durch Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und krystallisirt das Curcumin wiederholt aus Alkohol um (JACKSON, MENKE). — Gelbe oder orangegelbe Prismen mit blauem Reflex. Schmelzp.: 178° (JACKSON, MENKE). Löslich in 2000 Thln. Benzol (D.). Unlöslich in Wasser und Ligroïn; etwas löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig, schwerer in Aether; wenig löslich in CS_2 und Benzol. Die ätherische Lösung fluorescirt grün. Löst sich etwas beim Kochen mit Wasser und $CaCO_3$; giebt mit Kalkwasser eine rothe Lösung und mit Barytwasser einen schwarzbraunen, pulverigen Niederschlag. Löst sich in Alkalien mit lebhaft rothbrauner Farbe (Nachweis von freien Alkalien durch Curcumapapier). Bleiacetat bewirkt in einer alkoholischen Curcuminlösung einen feurig-rothen Niederschlag $Pb.C_{26}H_{18}O_6$ (DAUBE). Curcumin wird durch Borsäurelösung, erst nach dem Trocknen, orangeroth gefärbt; verdünnte Säuren heben die Färbung nicht auf, verdünnte Alkalien verändern aber die Färbung in Blau (D.) (Reaktion auf Borsäure). Von verdünnter Salpetersäure wird Curcumin zu Oxalsäure oxydirt (O.); mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2 und Essigsäure (J., M.; vgl. dagegen IWANOW, *B.* 6, 197). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wird etwas Vanillin gebildet. Von Natriumamalgam wird Curcumin zu Hydrocurcumin reducirt, während mit Zinkstaub und Essigsäure (oder Zinkstaub und NH_3) das Anhydrid des Hydrocurcumins entsteht. In Gegenwart von CS_2 nimmt Curcumin 4 Atome Brom auf, während in Gegenwart von Eisessig Pentabromcurcuminbromid entsteht. Liefert mit $POCl_3$ ein Anhydrid (?) (J., M., *Am.* 6, 80). Verhalten gegen Natriumamalgam: KACHLER.

Salze: JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 77. — $K.C_{14}H_{13}O_4$ bei 100°). Wird durch Versetzen einer heißen, alkoholischen Curcuminlösung mit K_2CO_3 und Fällen mit Aether

erhalten. — Dunkelrothe Flocken, welche zu einer grünen Masse austrocknen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, mit blutrother Farbe. — $K_2.C_{14}H_{12}O_4$ (bei 100°). Wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Curcumin und KOH erhalten. — Rothe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Aether. — Das rothe Calciumsalz, gebildet aus dem Kaliumsalz und $CaCl_2$, löst sich etwas in Wasser.

Diäthylester $C_{18}H_{22}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OC_2H_5).C_6H_6.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Dikaliumsalz und C_2H_5J (JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 77). — Braunschwarzer Theer. Liefert, beim Behandeln mit NaOH und $MnKO_4$, Vanillinäthyläthersäure.

p-Brombenzylester $C_{21}H_{19}BrO_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_6H_6.CO_2.C_7H_6Br$. *Darstellung.* Aus dem Monokaliumsalz und p-Brombenzylbromid (J., M., *Am.* 4, 77). — Hellgelbe, undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 76—78°. Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in CS_2; leicht löslich in Aether und Benzol; in Eisessig löslicher als in Alkohol. Unlöslich in K_2CO_3, löslich in Kalilauge.

Acetylcurcumin $C_{16}H_{16}O_5 = CH_3O.C_6H_3(OC_2H_3O).C_6H_6.CO_2H$. *Darstellung.* Man kocht Curcumin mit wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 16 Stunden lang und reinigt das gebildete Produkt durch wiederholtes Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser (JACKSON, MENKE, *Am.* 6, 78). — Braune, zähe Masse. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn, wenig löslich in Aether und Benzol, löslich in Alkohol, Eisessig und in Natronlauge.

Diacetylcurcumin $C_{18}H_{18}O_6 = CH_3O.C_6H_3(O.C_2H_3O).C_6H_6.CO_2.C_2H_3O$. *Bildung.* Wie das Monoacetylderivat (J., M., *Am.* 6, 78). — Gelbe, rhombische Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 154°. Löslichkeit wie beim Monoacetylderivat. In Alkohol weniger löslich als Curcumin. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Wasser; wird von Alkalien sehr langsam zersetzt.

Hydrocurcumin $C_{14}H_{16}O_4$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemenges von Curcumin, wässerigem Alkohol und Natriumamalgam (JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 360). Man fällt die Lösung mit HCl. — Bräunlich-weifses Pulver. Schmilzt gegen 100°. Unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroïn, reichlich löslich in Alkohol und Eisessig, wenig in Aether; löslich in warmer Kalilauge. Liefert mit Brom Tetrabromcurcumin.

Anhydrid $C_{28}H_{30}O_7$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Curcumin mit Zinkstaub und Essigsäure (von 85%) (JACKSON, MENKE). Man fällt mit Wasser und reinigt den Niederschlag durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser. Entsteht auch beim Kochen von Hydrocurcumin mit Eisessig und Zinkacetat (J., M.). — Schmutzigweifses Pulver. Schmilzt gegen 120°. Unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol, wenig löslich in $CHCl_3$, löslich in Alkohol, Eisessig und Kalilauge. Wird durch Kochen mit Natronlauge nur unvollkommen in Hydrocurcumin übergeführt.

Curcumintetrabromid $C_{14}H_{14}O_4Br_4$. *Bildung.* Beim Versetzen von, in CS_2 suspendirtem, Curcumin mit Brom (JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 364). — Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 185° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Ligroïn und Benzol; löst sich unter Zersetzung in Alkohol und Eisessig; sehr wenig löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

Tetrabromcurcumin $C_{14}H_{10}Br_4O_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Hydrocurcumin mit Brom (JACKSON, MENKE). — Roth, amorph. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Ligroïn und Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether; löslich in Eisessig. Wird beim Kochen mit Kalilauge lebhaft zersetzt, unter Abgabe von fast allem Brom.

Pentabromcurcuminbromid $C_{14}H_9Br_5O_4.Br_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Curcumin mit überschüssigem Brom, in Gegenwart von Eisessig (JACKSON, MENKE). — Roth, amorph. Schmilzt gegen 120°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig, wenig in Benzol. Wird von Soda zersetzt.

15. Farbstoffe in **Drosera Whittakeri**. Die Wurzelknollen dieser (australischen) Pflanze enthalten zwei Farbstoffe, die man durch Auskochen der Wurzel mit Alkohol auszieht (RENNIE, *Soc.* 51, 372). Man verdunstet die alkoholische Lösung, fällt den Rückstand mit Wasser und sublimirt den Niederschlag. Das Sublimat krystallisirt man aus Alkohol oder Eisessig um, wobei zunächst die Verbindung $C_{11}H_8O_5$ sich ausscheidet.

1. **Verbindung** $C_{11}H_8O_5$ (Trioxymethylnaphtochinon?). Kleine, glänzende, rothe Tafeln. Schmelzp.: 192—193°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Löslich in Aether und schwerer in Benzol und CS_2. Löst sich in Alkalien mit tief-violettrother Farbe. Absorptionsspektrum: *Soc.* 51, 377. Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter H_2SO_4 entsteht Essigsäure. Liefert, beim Kochen mit $SnCl_2$ und HCl, ein Reduktionsprodukt $C_{11}H_{10}O_5$, das in gelben Schuppen krystallisirt und bei 215—217° schmilzt.

2. **Verbindung** $C_{11}H_8O_4$. *Darstellung.* Siehe die Verbindung $C_{11}H_8O_5$ (RENNIE). Die Mutterlauge von der Darstellung der Verbindung $C_{11}H_8O_5$ wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit so viel mäfsig starker Essigsäure gekocht, dass 3/4 desselben ungelöst bleiben. Diesen Rückstand löst man dann nahezu vollständig in Essigsäure von derselben Stärke und erhält, beim Erkalten, die Verbindung $C_{11}H_8O_4$. — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 164—165°; 170°. Viel leichter löslich in Lösungsmitteln als die Verbindung $C_{11}H_8O_5$. Die Lösung in Alkalien ist dunkelroth. Absorptionsspektrum: *Soc.* 51, 377.

16. Farbstoffe in den **Eierschalen** von Vögeln: KRUKENBERG, *J. Th.* 1883, 321.

17. Der Farbstoff der auf Teichen oft dicke, ziegelrothe Schichten bildenden **Euglena sanguinea** ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol mit granatrother Farbe. Er scheidet sich aus heifsem Alkohol in granatrothen Oktaëdern ab. Sehr leicht löslich in Terpentinöl; löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe (WITTICH, *J.* 1864, 565).

18. Farbstoffe der **Federn** verschiedener Vögel: KRUKENBERG, *J. Th.* 1881, 367; *J. Th.* 1882, 342; — Turacin: KRUKENBERG; CHURCH, *B.* 3, 459.

19. **Gallenfarbstoffe.** Aus menschlichen Gallensteinen isolirte STÄDELER (*A.* 132, 325) vier Farbstoffe, indem er die Gallensteine zunächst durch Aether von Cholesterin und Fett befreite, dann mit heifsem Wasser und $CHCl_3$ wusch und nun die zum Theil an Basen (CaO) gebundenen Farbstoffe durch verdünnte Salzsäure in Freiheit setzte. Siedendes Chloroform löste jetzt Bilirubin und Bilifuscin auf, die sich durch Alkohol trennen liefsen (Bilirubin wird davon nicht gelöst): dem Rückstande konnte, durch Alkohol, Biliprasin entzogen werden, und es blieb Bilihumin zurück. Dieselben Gallenfarbstoffe sind auch in anderen Gallensteinen zum Theil nachgewiesen worden. Charakteristisch für die Farbstoffe ist ihr Verhalten gegen Salpetersäure (GMELIN'sche Gallenreaktion). Versetzt man eine Lösung derselben mit einer koncentrirten wässerigen Natriumnitratlösung und läfst vorsichtig Vitriolöl darunter fliefsen, so entsteht erst eine grüne, dann blaue, dann violette, dann rothe und zuletzt eine gelbe Färbung (FLEISCHL, *Fr.* 15, 502). Viel leichter gelingt die Reaktion unter Anwendung von Bromwasser (MALY, *J.* 1868, 825; 1869, 817) oder besser mit alkoholischer Bromlösung (CAPRANICA, *G.* 11, 430). Sehr empfindliche Reaktionen geben auch wässerige Lösungen von $HClO_3$ oder HJO_3 (von 20 %). Dabei entsteht zunächst eine grüne Färbung (kein Absorptionsstreif im Spektrum), dann eine blaue (ein Streifen im Roth), violette (ein Streifen im Blau, einer im Indigblau), gelbrothe (ein Streifen im Blau), und zuletzt erfolgt Entfärbung (CAPRANICA). Diese Reaktion kommt nicht dem Hämatoïdin, dem Luteïn der Retina, dem Hämoluteïn (aus Ovarien), den Pigmenten des Eies und Hydrobilirubin zu. Alle diese Pigmente entfärben sich an der Luft.

Die Gallenfarbstoffe sind als Zersetzungsprodukte des Blutfarbstoffes zu betrachten. Wird Hunden eine Hämoglobinlösung in die Venen eingespritzt, so treten im Harne Gallenpigmente auf (TARCHANOW, *J. Th.* 1874, 305). — Aus Hämoglobin entsteht durch Reduktion Biliverdin. Der Gallenfarbstoff (resp. dessen Muttersubstanz Choleglobin) geht aus dem Blutfarbstoffe hervor, unter gleichzeitiger Abspaltung eines dunklen, eisenhaltigen Pigmentes (Melanin) (LATSCHENBERGER, *M.* 9, 89).

Nachweis von Gallenstoffen im Harn: ULTYMANN, *Fr.* 17, 523. — Die Färbung der Vogeleier rührt nicht von Gallenfarbstoff her (CAPRANICA, *G.* 11, 430; vgl. dagegen L. LIEBERMANN, *B.* 11, 606).

Absorptionsspektra der Gallenfarbstoffe: HEYNSIUS, CAMPBELL, *J. Th.* 1871, 225.

1. **Bilirubin** $C_{32}H_{36}N_4O_6$. *Vorkommen.* Findet sich konstant im Serum des Pferdeblutes, nicht aber in dem von Menschen- oder Rindsblut (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1878, 129). — *Darstellung.* Man verwendet am besten Ochsengallensteine, die sehr häufig ganz aus Bilirubinkalk bestehen (MALY, *A.* 175, 76). Man verfährt wie oben, verdampft die Chloroformlösung, wäscht den Rückstand mit Alkohol und Aether, löst ihn dann in $CHCl_3$ und fällt mit Alkohol (STÄDELER). — Wird durch Fällung als amorphes, orangefarbenes Pulver erhalten. Unlöslich in Wasser, spurenweise löslich in Aether und wenig mehr in Alkohol; löslich in CS_2 und Benzol, am leichtesten in $CHCl_3$ (löslich in 586 Thln. $CHCl_3$ — THUDICHUM, *Z.* 1868, 555). Scheidet sich aus den Lösungen in dunkelrothen Krystallen ab. Leicht löslich in Alkalien mit orangerother Farbe, die bei starker Verdünnung gelb wird (Ursache der Färbung bei Gelbsucht). Löst sich in kaltem Vitriolöl mit bräunlicher Farbe; durch Wasserzusatz werden aus der Lösung grüne Flocken von Cholothallin $C_9H_{11}NO_3$ gefällt (THUDICHUM, *A.* 181, 253). Durch Oxydationsmittel geht Bilirubin zunächst in Biliverdin und zuletzt in Choletelin über. Versetzt man eine alkalische Bilirubinlösung mit dem gleichen Volumen Alkohol und giebt dann koncentrirte

Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, hinzu, so tritt die GMELIN'sche Gallenreaktion sehr schön ein (STÄDELER). Von Natriumamalgam wird Bilirubin zu Hydrobilirubin reducirt. Verhalten des Bilirubins: CAPRANICA, *J. Th.* 1882, 302; THUDICHUM, *J. Th.* 1885, 322. — Charakteristische Reaktion. Versetzt man eine Lösung von Bilirubin in $CHCl_3$ mit dem gleichen oder doppelten Volumen einer Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure (dargestellt aus 1 g p-Anilinsulfonsäure gelöst in 1 l Wasser, 15 ccm Salzsäure, 0,1 g $NaNO_2$ = EHRLICH'sche Lösung) und so viel Alkohol, dass eine homogene Flüssigkeit entsteht, so färbt sich diese roth, und giebt man allmählich konc. HCl hinzu, so wird die Färbung erst violett und dann blau. Durch Zusatz von Alkali geht dann die Färbung zunächst wieder in roth und bei überschüssigem Alkali in grünblau über (EHRLICH, *Fr.* 23, 275) (Unterschied des Bilirubins von den übrigen Gallenfarbstoffen). — $Ca.C_{32}H_{34}N_4O_6$. Findet sich in den menschlichen Gallensteinen und denen der Ochsen. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Bilirubinlösung mit $CaCl_2$ in voluminösen, rostfarbenen Flocken erhalten, die beim Trocknen eine metallglänzende, dunkelgrüne Masse bilden und beim Zerreiben ein dunkelblaues Pulver geben. Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ (STÄDELER). — Das Silbersalz bildet bräunlich-violette Flocken, die sich beim Kochen mit Wasser nicht zersetzen (ST.). Nach THUDICHUM (*Z.* 1868, 555; *J.* 1875, 882 und *A.* 181, 259) kommt dem Bilirubin nicht die von STÄDELER und MALY gegebene Formel $C_{32}H_{36}N_4O_6$ zu, sondern die Formel $C_9H_9NO_2$. Derselbe hat folgende Salze des Bilirubins dargestellt: $Ca(C_9H_8NO_2)_2 + 2H_2O$; — $Ca(C_9H_8NO_2)_2.C_9H_9NO_2 + 2H_2O$; — $Ba(C_9H_8NO_2)_2 + 2H_2O$; — $Ba(C_9H_8NO_2)_2.C_9H_9NO_2 + 2H_2O$; — $Zn(C_9H_8NO_2)_2.C_9H_9NO_2 + 2H_2O$; — $Pb.C_9H_7NO_2$; — $Ag.C_9H_8NO_2 + H_2O$; — $Ag_2.C_9H_7NO_2$.

Trichlorbilirubin $C_9H_6Cl_3NO_2$ und **Tetrachlorbilirubin** $C_9H_5Cl_4NO_2$ entstehen beim Behandeln einer Chloroformlösung von Bilirubin mit Chlor (THUDICHUM, *J.* 1875, 882).

Monobrombilirubin $C_9H_8BrNO_2$ ist das erste Produkt der Einwirkung von Brom auf Bilirubin. Es ist blau. Durch mehr Brom entsteht **Dibrombilirubin** $C_9H_7Br_2NO_2$, ein violetter Körper, der sich in Alkohol mit violetter und in Vitriolöl mit Purpurfarbe löst (THUDICHUM). Beide Bromderivate gehen, bei längerem Erwärmen mit Alkohol oder Aether oder beim Lösen in Vitriolöl und Fällen mit Wasser, über in **Hydrobrombilirubid** C_9H_8BrNO. Dieser grüne Körper, sowie das ebenfalls grüne **Hydrobrombilirubidbilirubin** $C_9H_8BrNO.C_9H_9NO_2$ entstehen auch bei der Einwirkung von HBr auf Bilirubin (THUDICHUM, *A.* 181, 253).

Tribrombilirubin $C_{32}H_{33}Br_3N_4O_6$ entsteht nach MALY (*A.* 181, 106) beim Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von Bilirubin. Es ist ein dunkel blaugrünes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether mit dunkelblauer Farbe, wenig in CS_2 und Benzol. Löslich in Alkalien; die Lösung zersetzt sich beim Stehen oder in der Wärme und hält dann Biliverdin. Wird von Natriumamalgam in Hydrobilirubin übergeführt.

Choletelin $C_{15}H_{18}N_2O_6$ (?). *Vorkommen.* Im normalen Harn (HEYNSIUS, CAMPBELL, *J. Th.* 1871, 226; MUNN, *J. Th.* 1881, 213). — *Bildung.* Man behandelt, in Alkohol suspendirtes, Bilirubin mit salpetriger Säure und fällt die Lösung mit Wasser (MALY, *J.* 1869, 817). — Braunes, amorphes Pulver. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; sehr leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Absorptionsspektrum: MUNN.

2. **Hydrobilirubin** (Urobilin) $C_{32}H_{40}N_4O_7$. *Vorkommen.* Findet sich im Harn, in Menschen- und Hundegalle (JAFFÉ, *Z.* 1869, 666), in den Fäces (JAFFÉ, *J. Th.* 1871, 230). Nach DISQUÉ (*H.* 2, 271) findet sich Hydrobilirubin nicht im normalen Harn, wohl aber im pathologischen (bei Fieber). Normaler Harn enthält ein Reduktionsprodukt des Hydrobilirubins, das sich zum Theil schon an der Luft in Bilirubin verwandelt. — *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Bilirubin mit Natriumamalgam (MALY, *A.* 163, 77; vgl. dagegen THUDICHUM, *A.* 181, 256). Beim Behandeln der alkoholischen Lösung von Hämatoporphyrin, resp. von Hämoglobin oder Hämatin, mit Zinn und Salzsäure (HOPPE, *B.* 7, 1065). Beim Behandeln einer essigsauren Albuminlösung mit Vitriolöl (Albuminreaktion von ADAMKIEWICZ) (MICHAILOW, *Ж.* 16, 269). — Rothbraunes Pulver mit grünem Reflex. Wenig löslich in Wasser mit röthlicher Farbe, leicht in Alkohol, weniger in Aether. Löst sich mit gelbrother Farbe in $CHCl_3$; sehr leicht und mit brauner Farbe in Alkalien und Erden. Verhält sich wie eine schwache Säure und bildet mit den Oxyden der schweren Metalle schwer- oder unlösliche Salze. Die Lösung des Hydrobilirubins in wässerigem Alkohol zeigt einen charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen den Linien b und F, bei starker Koncentration über F hinaus. Durch Zusatz von NH_3 verschwindet der Streifen, erscheint aber auf Zusatz von etwas $ZnSO_4$ wieder und ist dann nur etwas nach links gerückt (MALY). Absorptionsspektren verschiedener Hydrobilirubinlösungen: MUNN, *J. Th.* 1881, 212. Die mit Zinksalz versetzte ammoniakalische Lösung ist granat- bis rosenroth gefärbt und fluorescirt

mit grüner Farbe. Hydrobilirubin giebt nicht die GMELIN'sche Gallenreaktion; von Bromwasser wird es entfärbt. Beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Sn und HCl geht es in ein farbloses Reduktionsprodukt über, das keine Absorptionsstreifen zeigt, aber an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Säure, wieder in Hydrobilirubin übergeht. — $Zn_3(C_{32}H_{37}N_4O_7)_2$. *Darstellung.* Man löst Hydrobilirubin in Barytwasser, sättigt die Lösung mit CO_2 und fällt dann mit $ZnCl_2$ (MALY). — Dunkelrother, flockiger Niederschlag. — Durch Fällen mit NH_3 und Zinklösung entsteht ein voluminöser, dunkelrother, flockiger Niederschlag, der sich leicht in NH_3 löst. (Durch Darstellung dieses Niederschlages kann Hydrobilirubin aus dem Harn abgeschieden werden.) — Mit Silber-, Kupfer-, Blei- u. a. Lösungen entstehen braune Niederschläge.

3. **Biliverdin** $C_{32}H_{36}N_4O_8$. Ist wahrscheinlich in den grün gefärbten Gallen enthalten. Es entsteht bei der Oxydation der alkalischen Lösungen von Bilirubin an der Luft (STÄDELER, *A.* 132, 334) und kann auch durch Eintragen von PbO_2 in die alkalische Lösung erhalten werden, sowie durch Behandeln einer Chloroformlösung von Bilirubin mit alkoholischer Bromlösung (MALY, *Z.* 1869, 365). Entsteht durch Behandeln von Tribrombilirubin mit Alkalien (MALY, *A.* 181, 124). (MALY giebt hier dem Biliverdin die Formel $C_{32}H_{36}N_4O_8$ $= C_{32}H_{33}Br_3N_4O_6 + 3KHO - 3KBr$). Nach CAPRANICA (*G.* 11, 430) wandelt sich eine Lösung von Bilirubin durch Sonnenlicht in Biliverdin um, auch bei Abschluss von Luft. — Schwarzgrünes Pulver. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, CS_2 und Benzol mit saftgrüner Farbe. Löslich in kohlensauren und ätzenden Alkalien mit grüner oder braungrüner Farbe. Die alkoholische Lösung giebt mit $CaCl_2$ und etwas NH_3 einen dunkelgrünen Niederschlag. Auf Zusatz von HNO_3 wird die alkoholische Lösung blauviolett, roth und schliefslich gelb. In alkalischer Lösung oxydirt sich das Biliverdin weiter zu Biliprasin. Reduktionsmittel wirken leicht ein, ohne aber Bilirubin zu regeneriren (vgl. THUDICHUM, *J.* 1875, 935).

Dibrombiliverdin $C_{16}H_{18}Br_2N_2O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Bilirubin mit Brom (THUDICHUM, *J.* 1876, 935). — Schwarzes Pulver. Unlöslich in Aether, wenig löslich in Alkohol; löslich in Natronlauge und daraus durch Essigsäure fällbar.

4. **Bilifuscin** $C_{16}H_{10}N_2O_4$. *Darstellung.* Siehe Gallenfarbstoffe (S. 416). Die alkoholische Lösung des Bilifuscins wird verdunstet, der Rückstand mit Aether und dann mit $CHCl_3$ gewaschen und endlich in Alkohol gelöst (STAEDELER, *A.* 132, 337). — Fast schwarze, glänzende Masse, die, zerrieben, ein dunkelbraunes Pulver bildet. Fast unlöslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$ (die ursprüngliche Löslichkeit in $CHCl_3$ rührt von den mit gelösten Fettsäuren her); sehr leicht löslich in Alkohol und Alkalien mit tiefbraunrother Farbe. Giebt mit Salpetersäure die GMELIN'sche Gallenreaktion. In der ammoniakalischen Lösungen bewirkt $CaCl_2$ einen dunkelbraunen, flockigen Niederschlag.

Von diesem Bilifuscin verschieden ist ein von SIMONY (*J.* 1876, 935) aus Leichengalle dargestelltes Bilifuscin. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Aether und verdünnten Säuren, schwer löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Eisessig und Alkalien mit brauner, ins Olivengrüne ziehenden Farbe. Es giebt nicht die GMELIN'sche Reaktion.

5. **Biliprasin** $C_{16}H_{22}N_2O_6$ (?). *Darstellung.* Das durch Alkohol aus den Gallensteinen ausgezogene Biliprasin wird durch Waschen mit Aether und $CHCl_3$ gereinigt (STAEDELER, *A.* 132, 339). — Fast schwarze, glänzende Masse; giebt zerrieben ein grünlich schwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$; sehr leicht löslich in Alkohol mit grüner Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von NH_3 braun (Unterschied von Biliverdin). Giebt mit HNO_3 die GMELIN'sche Reaktion.

6. **Bilihumin.** Findet sich in ansehnlicher Menge in den Gallensteinen und ist das Endprodukt der Oxydation aller Gallenfarbstoffe, in alkalischer Lösung, an der Luft (STAEDELER, *A.* 132, 341). — Schwarzes Pulver. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln; ziemlich leicht löslich in warmer, verdünnter Natronlauge, sehr langsam in NH_3. Giebt die GMELIN'sche Reaktion.

7. **Gallenblau.** *Vorkommen.* In der Galle des Menschen, Ochsen, Schafes, Schweines, Hundes und der Katze (RITTER, *Bl.* 13, 212). — Unlöslich in $CHCl_3$ und Säuren. Die alkalische Lösung ist farblos oder gelblich. Gleicht sehr dem Indigblau; unterscheidet sich von diesem dadurch, dass die Lösung in alkalischem Zuckerwasser, auf Zusatz von Säure, langsam einen braunen Körper abscheidet, der nur sehr allmählich blau wird.

Löslichkeit, Verhalten und Spektrum von Gallenblau: ANDOUARD, *Bl.* 31, 139.

20. Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$. *Vorkommen.* Im Blauholz, Campecheholz (dem von Splint und Rinde befreiten Kernholze von Hämatoxylon campechianum — Mexico, Antillen. Die beste Sorte stammt von der Westküste Yucatans) (CHEVREUL, *A. ch.* [2] 82, 53 und 126; ERDMANN, *A.* 44, 292; HESSE, *A.* 109, 332). — *Darstellung.* Das

gepulverte, mit Sand gemengte Blauholzextrakt wird 12—15 Mal mit wasserhaltigem Aether extrahirt, die Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt (ERDMANN). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Wasser, unter Zusatz von etwas Ammoniumdisulfit, umkrystallisirt (HESSE). — Farblose, tetragonale Säulen (KOPP; RAMMELSBERG, *J.* 1857, 490), die bei 100—120° unter Wasserverlust schmelzen. Scheidet sich, beim langsamen Erkalten einer siedendheifs gesättigten Lösung, zuweilen mit $1 H_2O$ in rhombischen Krystallen ab. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Boraxlösung und in heifsem Wasser; löslich in Alkohol und Aether. Scheidet sich, beim Verdunsten der ätherischen Lösung, gummiartig ab. Färbt sich an der Sonne röthlich. Schmeckt süfs. Nicht sublimirbar. Rechtsdrehend; = 1,85° für 1 g in 100 g Lösung bei 200 mm Länge des Rohres (HESSE). Reducirt FEHLING'sche Lösung und Silberlösung (schon in der Kälte). Löst sich mit Purpurfarbe in Ammoniak; an der Luft absorbirt die Lösung Sauerstoff und hält dann Hämateïn. Dieser Körper entsteht auch bei vorsichtiger Oxydation des Hämatoxylins durch Salpetersäure; bei weiterer Einwirkung von HNO_3 entsteht Oxalsäure. Bei der trockenen Destillation des Hämatoxylins treten Pyrogallol und Resorcin auf (R. MEYER, *B.* 12, 1393). Beim Schmelzen mit Kali wird ebenfalls Pyrogallol gebildet. Natriumamalgam, sowie Zn und H_2SO_4, sind ohne Wirkung (REIM, *B.* 4, 329). Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, an der Luft, mit Purpurfarbe (Hämatoxylin als Indikator bei der Alkalimetrie). Beim Kochen mit Kalilauge wird Ameisensäure gebildet. Mit Barytwasser entsteht ein weifser Niederschlag, der an der Luft bald dunkelblau und später braunroth wird. Eisenoxylösung erzeugt nach einiger Zeit einen schwarzvioletten Niederschlag. Mit Ammoniumvanadanat entsteht eine tief schwarzblaue Färbung (Tinte) (WAGNER, *J.* 1877, 1156). Liefert keine Sulfonsäure. Verhalten gegen HCl, Zinkstaub u. s. w.: DRALLE, *B.* 17, 372.

Das Blauholzextrat wird in der Medicin verwandt; es dient hauptsächlich in der Färberei und zur Darstellung von Tinten. (Schwarzfärbung von Tuch u. s. w. mit Blauholzextrakt und $K_2Cr_2O_7$).

Pentacetylhämatoxylin $C_{26}H_{24}O_{11} = C_{16}H_9(C_2H_3O)_5O_6$. *Darstellung.* Aus Hämatoxylin und Acetylchlorid (REIM, *B.* 4, 331; E. ERDMANN, G. SCHULTZ, *A.* 216, 234). — Sehr feine, seideglänzende Krystallbüschel. Schmelzp.: 165—166° (E., SCH.). Zersetzt sich, im feuchten Zustande, rasch an der Luft.

Dibromhämatoxylin $C_{16}H_{12}Br_2O_6$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen eisessigsauren Lösung von Hämatoxylin mit einer Lösung von Brom in Eisessig (DRALLE, *B.* 17, 373). — Tiefrothe Spiefse. Zersetzt sich oberhalb 120°. Löslich in Wasser mit braunrother Farbe. Unzersetzt löslich in verdünnter Kalilauge.

Pentacetylbromhämatoxylin $C_{26}H_{23}BrO_{11} = C_{16}H_8BrO_6(C_2H_3O)_5$. *Bildung.* Man versetzt eine abgekühlte eisessigsaure Lösung von 1 Thl. Pentacetylhämatoxylin allmählich mit der eisessigsauren Lösung von 1 Thl. Brom und fällt, nach 1stündigem Stehen, mit wässeriger, schwefliger Säure. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (BUCHKA, *B.* 17, 685). — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol.

Pentacetyltetrabromhämatoxylin $C_{26}H_{20}Br_4O_{11} = C_{16}H_5Br_4O_6(C_2H_3O)_5$. *Bildung.* Bei 3—4stündigem Erhitzen von Pentacetylhämatoxylin mit einer 20procentigen Bromlösung (2 Mol.) in Eisessig auf 100—110° (DRALLE, *B.* 17, 374). — Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 180°, ohne zu schmelzen.

Hämatoxylinphtaleïn $C_{40}H_{30}O_{14}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Hämatoxylin mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 150—170° (LETTS, *B.* 12, 1652). — Braune, gummiartige Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe.

Hämateïn $C_{16}H_{12}O_6$ (bei 120°). *Bildung.* Beim Stehenlassen einer, mit einigen Tropfen koncentrirter Salpetersäure versetzen, ätherischen Hämatoxylinlösung (REIM, *B.* 4, 331). Aus einer ammoniakalischen Hämatoxylinlösung scheidet sich an der Luft Hämateïnammoniak ab, das durch Behandeln mit Essigsäure oder durch Erhitzen auf 130° sein Ammoniak verliert (ERDMANN; HESSE). — *Darstellung.* Man leitet einige Stunden lang Luft durch eine, mit überschüssigem NH_3 versetzte, Lösung von Campecheholzextrakt in Wasser. 40 g des erhaltenen Niederschlages werden in 1 l heifsem Wasser gelöst und mit 30—160 g Essigsäure (spec. Gew. = 1,04) versetzt. Man erwärmt einige Zeit, lässt erkalten und filtrirt. Das Ungelöste wird noch 3—4 Mal mit heifser, verdünnter Essigsäure behandelt und alle sauren Auszüge auf dem Wasserbade eingedampft. Man lässt erkalten, fügt zur Lösung etwas Essigsäure, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Essigsäure und dann mit Wasser (HUMMEL, PERKIN, *B.* 15, 2337; vgl. E. ERDMANN, G. SCHULTZ, *A.* 216, 236). — Mikroskopische, sehr dünne, röthlichbraune Tafeln mit gelblichgrünem Metallglanz. Krystallisirt wasserfrei (HALBERSTADT, REIS, *B.* 14, 611). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,06 Thle. (H., R.); schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. 100 Thle. Aether

lösen bei 20° 0,013 Thle. (H., R.); scheidet sich aus der ätherischen Lösung als metallschimmernde Haut ab. Löslich in NH_3 mit braunvioletter Farbe. Löst sich in verdünnter Natronlauge mit hellrother Farbe, in koncentrirter Lauge mit einer bläulichpurpurnen Farbe. Löst sich in kaltem Vitriolöl unter Bildung von Isohämateïnsulfat. Reichlich löslich in koncentrirter Salzsäure. Liefert, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 100°, Isohämateïnchlorhydrin. Löst sich leicht in Alkalidisulfiten unter Bildung von farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Additionsprodukten, aus denen heifse Mineralsäuren Hämateïn regeneriren. Auch durch Zink (und Schwefelsäure), Zinnchlorür (und Natron) erfolgt Entfärbung, ohne dass aber Reduktion zu Hämatoxylin eintritt. Wird von Salpetersäure sofort zerstört. Liefert mit Acetylchlorid kein Acetylderivat. Färbt Thonerdebeizen graublau bis schwarz. — $C_{16}H_{12}O_6 . 2NH_3$. Violettschwarze Körner. Löslich in Wasser mit intensiver Purpurfarbe, in Alkohol mit braunrother Farbe. Giebt mit den meisten Metallsalzen gefärbte Niederschläge (E.). Sehr leicht zersetzbar; verliert fortwährend NH_3. Krystalle, die 1 Stunde lang im Exsiccator gestanden hatten, entsprachen der Formel $NH_3.C_{16}H_{10}O_5 + 4H_2O$ (H.).

Isohaemateïnsulfat $C_{16}H_{11}O_5(SO_4H)$. *Darstellung.* Man löst Haemateïn in kaltem Vitriolöl und versetzt die Lösung mit dem 2—3fachen Volumen Eisessig (HUMMEL, PERKIN, *B.* 15, 2339). — Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol; etwas löslich in Eisessig und in kaltem Ammoniak. Verliert, beim Waschen mit Wasser oder Alkohol, Schwefelsäure. Löst sich in Natronlauge mit röthlichpurpurner Farbe. Die alkalischen Lösungen bräunen sich rasch an der Luft.

Basisches Sulfat $(C_{16}H_{12}O_6)_2 . C_{16}H_{11}O_5(SO_4H)$. *Darstellung.* Durch längeres Waschen von Isohämateïnsulfat mit Wasser oder mehrtägiges Stehen desselben mit Alkohol (HUMMEL, PERKIN). — Dunkelorangerothe, metallglänzende, mikroskopische Tafeln.

Isohaemateïnchlorhydrin $C_{16}H_{11}O_5Cl$. *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden lang Haemateïn mit HCl (spec. Gew. = 1,195), im Rohr, auf 100°, verdunstet das Produkt zur Trockne, löst den Rückstand in heifsem Wasser und etwas HCl und fällt die filtrirte Lösung mit koncentrirter HCl (HUMMEL, PERKIN, *B.* 15, 2341). — Kleine, rothe Krystalle. Löst sich sehr leicht in Wasser, unter Abgabe von etwas HCl, mit Orangefarbe; schwerer löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Isohämateïnsulfat.

Isohaemateïnbromhydrin $C_{16}H_{11}O_5Br$. *Bildung.* Aus Hämateïn und koncentrirter Bromwasserstoffsäure bei 100° (HUMMEL, PERKIN). — Dunkle, mikrokrystallinische Masse. Löslich in Alkalien mit violetter Farbe.

Isohaemateïn $C_{16}H_{12}O_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isohämateïnchlorhydrin mit Ag_2O (HUMMEL, PERKIN). — Amorphe, metallgrünglänzende Masse. In Wasser löslicher als Haemateïn. Färbt gebeizte Zeuge ganz anders wie dieses. Giebt mit Schwefelammonium einen röthlich purpurnen Niederschlag, während Hämateïn durch Schwefelammonium leicht entfärbt wird.

β-Haemateïn $C_{16}H_{12}O_6$. *Bildung.* Beim Stehenlassen einer, mit einigen Tropfen koncentrirter Salpetersäure versetzen, ätherischen Hämatoxylinlösung (REIM, *B.* 4, 331). — Kleine, braunrothe Krystalle. Wenig löslich in Wasser mit braunrother Farbe. Die Lösung hinterlässt beim Eintrocknen grüne Lamellen des Hydrates $C_{16}H_{12}O_6 + 3H_2O$, das über Schwefelsäure $2H_2O$ verliert. In siedendem Wasser viel löslicher als Hämateïn (E. ERDMANN, G. SCHULTZ, *A.* 216, 239). Wird, beim Kochen mit wässeriger, schwefliger Säure, in Hämatoxylin verwandelt. Die Lösung in Vitriolöl giebt mit Wasser keinen mennigrothen Niederschlag, wie Hämateïn. Liefert mit Acetylchlorid ein bei 216—219° schmelzendes **Acetylderivat**, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirt.

21. Harnfarbstoffe. 1. **Phymatorhusin** s. S. 423.

2. **Urobilin** s. S. 417.

3. **Urohämatin** u. a. Farbstoffe: MUNN, *J. Th.* 1881, 211.

4. **Urofuscohämatin** $C_{34}H_{37}N_4O_5 + 8H_2O$. *Darstellung.* Siehe Urorubrohämatin (BAUMSTARK, *B.* 7, 1171). — Schwarzes, glänzendes Pech. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Säuren, NaCl, salzsaurer Kochsalzlösung. Löslich in Alkalien, kohlensauren und phosphorsauren Alkalien mit brauner Farbe und daraus, durch Säuren, in braunen Flocken fällbar. Löslich in säurehaltigem Alkohol mit brauner Farbe. Liefert bei der trockenen Destillation Pyrrol. In der alkalischen Lösung ist ein Schatten zwischen D und E und ein solcher vor F nur mit Schwierigkeit zu erkennen.

5. **Uromelanin** $C_{36}H_{43}N_7O_{10}$. *Vorkommen.* Im Harne (THUDICHUM, *J.* 1868, 828). — *Bildung.* Entsteht durch Oxydation eines im Harne enthaltenen farblosen Chromogens. Kocht man Harn einige Minuten lang mit 5—10% HCl an der Luft, so bräunt

er sich durch Bildung von Uromelanin, das der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Fuselöl entzogen werden kann (PLOSZ, *H.* 8, 89). Man verdunstet das Fuselöl und wäscht den Rückstand mit Wasser, schwacher Natronlauge und verdünnter HCl. Aus normalem Menschenharn können täglich 5—6 g Uromelanin erhalten werden. — Glänzende, schwarze, brüchige Masse. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Aether, etwas löslich in Alkohol, mehr in Fuselöl. Ziemlich löslich in kochender, starker Natronlauge. Entwickelt bei der Destillation Pyrrol. Löst sich in koncentrirter, heifser Salpetersäure mit hellkirschrother Farbe. Wird von alkoholischem Kali bei 150° nicht angegriffen. Giebt mit Chlor ein braunes, in Alkohol lösliches Substitutionsprodukt $C_{36}H_{38}Cl_5N_7O_{10}$. Die ammoniakalische Lösung giebt mit fast allen Metallsalzen Niederschläge.

6. **Uroroseïn.** *Vorkommen.* Findet sich zuweilen im pathologischen Harn bei Diabetes, Chlorose, Osteomalacie u. s. w. (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 26, 333). — *Darstellung.* Man versetzt den, nach dem Erkalten, rasch auf die Hälfte des Volumens eingedunsteten Harn mit $^1/_{10}$ Volumen Schwefelsäure (von 25 %), giebt überschüssiges Natriumacetat hinzu und trägt entfettete Wolle ein. Die getrocknete Wolle wird mit absolutem Alkohol und etwas H_2SO_4 ausgekocht. — Der Farbstoff kann dem angesäuerten Harne durch Fuselöl entzogen werden, nicht aber durch Aether, $CHCl_3$, CS_2 oder Benzol. Die Lösung in Fuselöl ist rosa gefärbt und zeigt einen Absorptionsstreifen im Grün. Sehr unbeständig.

7. **Urorubin.** *Bildung.* Bei $^1/_4$ stündigem Kochen von Harn mit 5—10 % HCl an der Luft (PLOSZ, *H.* 6, 6; 8, 85). Wird der sauren Flüssigkeit durch Aether oder $CHCl_3$ entzogen. — Dunkelkirschrothe Masse. Scheidet sich bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung in mikroskopischen, rhombischen Blättchen aus. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und besonders in Aether mit granatrother Farbe. Unlöslich in Fuselöl. Die ätherische Lösung zeigt eine starke Absorption des Lichtes von D bis F. Wird durch Alkalien, schon in der Kälte, zerstört.

8. **Farbstoff.** *Bildung.* Normaler Menschenharn wird bei 60° auf $^1/_4$ des Volumens eingedampft, dann mit Salzsäure (1 Vol. auf 10 Vol. Harn) versetzt, die Flüssigkeit nach 48stündigem Stehen filtrirt und dann 18 Stunden lang gekocht (UDRANSZKY, *H.* 11, 550). Der gebildete Niederschlag wird nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, dann wiederholt in verdünnter Natronlauge gelöst und durch H_2SO_4 gefällt. — Schwarzbraune, glänzende Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser, verdünntem Alkohol, koncentrirter Salz- oder Schwefelsäure; gut löslich in Fuselöl und konc. NH_3, leicht in verdünnter Natronlauge. Zusammensetzung: C = 55,3—56,3 %; N = 4,2—4,4 %; N = 8,4—10,3 %.

9. **Urorubrohämatin** $C_{34}H_{31}N_4FeO_7 + 8H_2O$. *Vorkommen.* Fand sich, neben Urofuscohämatin, im Harne eines an Lepra Leidenden (BAUMSTARK, *B.* 7, 1170). — *Darstellung.* Man unterwirft den Harn der Dialyse, löst den Inhalt des Dialysators in Natronlauge und fällt die Lösung mit HCl. Hierdurch wird Urofuscohämatin gefällt, während Urorubrohämatin gelöst bleibt. Wird die saure Lösung dialysirt, so fällt auch das Urorubrohämatin aus. — Blauschwarze Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Salzlösungen. Löslich in Alkalien, kohlensauren Alkalien und Alkaliphosphaten und daraus durch Säuren nicht fällbar. Wird die mit Säure übersättigte alkalische Lösung dialysirt oder zur Trockne verdampft, so scheidet sich das Urorubrohämatin aus. Löslich in säurehaltigem Alkohol mit violetter Farbe, in salzsäurehaltiger Kochsalzlösung mit rother Farbe. Liefert bei der trockenen Destillation Pyrrol. Zeigt, in saurer Lösung, ein schmales Band vor D und ein breites hinter D; in alkalischer Lösung ein Band rechts von D, eines bei E, ein breites rechts von F und eins rechts von G.

10. **Huminartiger Farbstoff,** UDRANSZKY, *H.* 12, 33.

22. Rother Farbstoff $C_{20}H_{30}O_{10}$ in der Wurzel von **Lithospermum erythrorhizon** (Japan) (KUHARA, *Soc.* 35, 22). — *Darstellung.* Die mit Wasser erschöpfte und getrocknete Wurzel wird mit Alkohol ausgekocht und der alkoholische Auszug, nach dem Ansäuern durch HCl, verdunstet. Den ausgeschiedenen Farbstoff löst man in Alkohol, fällt mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag mit H_2S und behandelt das Schwefelblei mit Alkohol. — Dunkle, metallgrün glänzende, harzige Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und CS_2. Liefert, beim Behandeln mit Chlorwasser oder mit verdünnter Salpetersäure, einen braunen, amorphen, in Alkohol löslichen, in H_2O unlöslichen Körper $C_{20}H_{30}O_{15}$. — $Ba.C_{20}H_{28}O_{10}$. Dunkelpurpurfarbener, bronzeglänzender Niederschlag, wenig löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether.

Dichlorderivat $C_{20}H_{28}Cl_2O_{10}$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Farbstoffes mit PCl_5 (KUHARA). — Schwarzes Harz, löslich in Alkohol.

Pentabromderivat $C_{20}H_{25}Br_5O_{10}$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Farbstoffes mit Brom (KUHARA). — Dunkelbraune Masse, löslich in Alkohol und Aether.

23. Luteïn (Hämoluteïn). *Vorkommen.* Im corpus luteum der Kuh (HOLM, *J.* 1867, 779; LIEBEN, PICCOLO, *Z.* 1868, 645). In der Butter, dem Blutserum, Eidotter und pathologisch in Eierstockgeschwülsten, Cysten und serösen Ergüssen; im Mais, den Carotten und vielen Staubfäden (THUDICHUM, *J.* 1869, 816). In der Retina von Hühnern (CAPRANICA, *J. Th.* 1877, 317); KÜHNE, *J. Th.* 1877, 317). — *Darstellung.* Die gelben Körper des Eierstockes der Kuh werden mit Glaspulver zerrieben, mit $CHCl_3$ erschöpft und die Chloroformlösung an der Luft verdunstet. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen (HOLM). — Orangefarbene Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Alkalien und Säuren; löslich in $CHCl_3$ und CS_2, etwas weniger in Aether (HOLM). Löst sich, nach CAPRANICA, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Absorptionsspektrum: CAPRANICA. Löslich in Eisessig; die Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure rasch vorübergehend blau.

Nach MALY (*M.* 2, 359) ist das Luteïn ein Gemenge eines gelben (Vitelloluteïn) und eines rothen Farbstoffes (Vitellorubeïn). Zur Darstellung dieser Farbstoffe bedient man sich am besten der Eier der Seespinne (Maja Squinado). Beide Farbstoffe sind stickstofffrei. — *Darstellung.* Die frischen Eier der Seespinne werden in flachen Schalen bei 35—40° getrocknet und dann mit Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung wird durch heifses Barytwasser Vitellorubeïn gefällt; gelöst bleibt Vitelloluteïn. Den mit Alkohol gewaschenen Barytniederschlag zerlegt man durch verdünnte Salzsäure, zerreibt ihn noch feucht mit gebrannter Magnesia und zieht die erhaltene Masse mit kaltem Alkohol aus. Das ungelöste Magnesiumsalz wird in Aether oder $CHCl_3$ aufgenommen und aus der Lösung, durch Alkohol, gefällt. Der Niederschlag wird durch HCl zerlegt, der freie Farbstoff in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Natron geschüttelt, dann abgehoben und mit HCl oder Essigsäure versetzt. **Vitellorubeïn** ist löslich in Aether, $CHCl_3$; in Alkohol mit braunrother Farbe. Wird von koncentrirter Salpetersäure sofort indigblau gefärbt; löst sich in Vitriolöl mit dunkelsaftgrüner Farbe. Die alkoholische Lösung zeigt einen breiten Absorptionsstreifen, der die Linie F einschliefst. Dünne Schichten von Vitellorubeïnlösung werden am Lichte rasch gebleicht. Mit den Alkalien und Erden bildet Vitellorubeïn Verbindungen, die sich nicht in Alkohol, wohl aber in Aether, $CHCl_3$ und CS_2 lösen.

Vitelloluteïn. *Darstellung.* Das Filtrat vom Barytniederschlage des Vitellorubeïns wird wiederholt mit Ligroïn geschüttelt. In die ersten Portionen Ligroïn gehen, mit dem Farbstoffe, viele Nebenprodukte (Cholesterin u. s. w.) in Lösung. Die späteren Auszüge enthalten den Farbstoff in reinerem Zustande. — Löst sich in Alkohol mit reingelber Farbe. Die Lösung zeigt zwei schmale Absorptionsstreifen: einen die Linie F einschliefsend und einen zweiten in der Mitte zwischen F und G. Verhält sich gegen HNO_3 und H_2SO_4 wie Vitellorubeïn.

24. Luteolin $C_{12}H_8O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (?). *Vorkommen.* Im Wau, der aus Reseda luteola bereitet wird (MOLDENHAUER, *A.* 100, 180; SCHÜTZENBERGER, PARAF, *J.* 1861, 707). *Darstellung.* Die Pflanze wird mit Wasser, dem der achte Theil Alkohol (von 50%) zugesetzt ist, ausgekocht, der Auszug heifs filtrirt und eingekocht. Das ausgeschiedene Luteolin löst man in der kleinsten Menge siedenden Alkohols, giefst die Lösung in Wasser und kocht (ROCHLEDER, *Z.* 1886, 602). Man reinigt das Luteolin durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol (MOLDENHAUER). Wässeriges Glycerin eignet sich gut zum Krystallisiren des Luteolins (R.). — Kleine, gelbe Nadeln. Verliert über Schwefelsäure 1 H_2O und den Rest des Krystallwassers bei 150° (SCHÜTZENBERGER, PARAF). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung oberhalb 320° (M.). Sublimirbar. Löslich in 14000 Thln. kaltem und in 5000 Thln. kochendem Wasser; in 37 Thln. Alkohol und in 625 Thln. Aether (M.). Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit tiefgelber Farbe; beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung bleibt freies Luteolin zurück. Wird von HNO_3 leicht zu Oxalsäure oxydirt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Phloroglucin und Protokatechusäure (R.). Giebt mit wenig Eisenchlorid eine grüne und mit mehr Eisenchlorid eine braunrothe Färbung. — $PbO.C_{12}H_8O_5$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Luteolinlösung mit alkoholischem Bleiacetat erhalten (SCHÜTZENBERGER, PARAF).

25. Melanin. *Vorkommen.* Als Ueberzug auf der Chorioïdea des Auges (SCHERER, *A.* 40, 63). — *Darstellung.* Von der mit Wasser gewaschenen Chorioïdea wird das Pigment mit einem feinen Pinsel, unter Wasser, abgestreift. Den abgesetzten Farbstoff filtrirt man durch Leinwand, trocknet ihn und behandelt ihn mit Alkohol und Aether.

Ist nach SIEBER (*J. Th.* 1886, 333) schwefelfrei und enthält: C = 60,1; H = 1,8; N = 10,8; Asche = 2,15 %.

Für das aus den schwarzen Knoten eines melanotischen Krebses ausgeschiedene **Melanin** fand DRESSLER (*J.* 1866, 722) die Formel $C_9H_{10}N_2O_4$. Es war unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und schwefelsäurehaltigem Alkohol; quoll in Wasser auf und löste sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien.

Zusammensetzung des Melanins von verschiedener Abstammung: H. 11, 75.

Phymatorhusin. *Vorkommen.* Fand sich im Harne und in den melanotischen Geschwülsten eines Patienten (BERDEZ, NENCKI, *J. Th* 1886, 477; MÖRNER, *H.* 11, 81). — *Darstellung.* Der Urin wurde durch Baryt gefällt, der Niederschlag mit Soda behandelt und die alkalische Lösung durch verdünnte H_2SO_4 gefällt. Das ausgefällte Phymatorhusin wurde in Natron gelöst und daraus durch Essigsäure gefällt. Das Filtrat davon gab, mit Baryt unvollständig gesättigt, einen neuen Niederschlag, aus welchem, durch Behandeln mit Essigsäure von 50—75 %, noch etwas Phymatorhusin abgeschieden werden konnte. Gelöst blieb ein anderer, durch wenig Baryt fällbarer Farbstoff *n* (s. u.). Auf ähnliche Weise geschah die Abscheidung des Phymatorhusins aus den Geschwülsten (MÖRNER). Braunschwarzes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, in verdünnten Mineralsäuren und in Essigsäure von 50—75 %. Sehr leicht löslich in NH_3, Na_2CO_3, Na_2HPO_4 und in Natronlauge. Wird aus der Lösung in verdünnter Natronlauge durch Baryt, Bleiacetat, $BaCl_2$ und $MgSO_4$ gefällt. Phymatorhusin ist verschieden vom Farbstoff der Chorioïdea, der schwarzen Haare und dem Farbstoffe aus melanotischen Geschwülsten bei Pferden. Liefert, bei Schmelzen mit KOH, Skatol, flüchtige Fettsäuren, Nitrile, HCN, H_2S, aber kein Phenol (B., N.). Beim Erhitzen mit Vitriolöl wird Pyridin gebildet. — Die analysirten Präparate enthielten über 9 % Asche. Zusammensetzung (nach Abzug der Asche): C = 55,7; H = 6,0; N = 12,3; S = 8,0 bis 9,1 %; Fe = 0,07—0,2 % (MÖRNER).

Farbstoff *n*. Im Urin und den melanotischen Geschwülsten des Patienten (s. o.) fand sich, in sehr kleiner Menge, ein zweiter Farbstoff vor, der sich durch seine Löslichkeit in Essigsäure von 50—75 % vom Phymatorhusin unterschied. Er konnte aus den Filtraten von diesem, durch vorsichtigen Zusatz von Baryt, ausgefällt werden. Dieser Farbstoff enthielt 6,9 % Asche. Zusammensetzung, nach Abzug der Asche: S = 5,9 %; Fe = 0,2 %. Er glich äufserlich dem Phymatorhusin (MÖRNER).

Aus melanotischen Geschwülsten von Pferden stellten BERDEZ und NENCKI (*J. Th.* 1886, 478) das **Hippomelanin** dar. Zusammensetzung: C = 53,5—55,6 %; H = 3,7—3,9; N = 10,5—10,9; S = 2,8—3,0 % dar. Schwarze Körner. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnten Säuren oder Alkalien erst beim Erwärmen auf. Liefert, beim Schmelzen mit KHO, Ameisensäure, Bernsteinsäure, HCN, eine schwarze, amorphe Hippomelaninsäure u. s. w.

Der schwarze Farbstoff der dunklen **Haare** und **Vogelfedern** entspricht, nach dem Reinigen durch alkoholisches Ammoniak und verdünnte Schwefelsäure, der Formel $C_{18}H_{16}N_2O_8$ (HODGKINSON, SORBY, *J.* 1876, 936). Derselbe wird von verdünnten Säuren und Alkalien nicht verändert. Brom wirkt ein unter Bildung mehrerer Verbindungen, von denen eine in Wasser löslich ist und ein charakteristisches Absorptionsspektrum besitzt. Nach SIEBER (*J. Th.* 1886, 333) enthält der Farbstoff aus Haaren: C = 57,2; H = 7,0; S = 2,7 %.

26. Farbstoffe in den **Nebennieren:** KRUKENBERG, *J. Th.* 1885, 332; vgl. MUNN, *J. Th.* 1885, 328.

27. Orseille, Persio, Lackmus (KANE, *A.* 39, 25). Diese drei Farbstoffe werden durch Gährung aus verschiedenen Flechten gewonnen. Die Flechten enthalten farblose Säuren, welche bei der Gährung, in Gegenwart von Ammoniak, zerfallen. Meistens ist das Spaltungsprodukt der Flechtensäuren Orcin $CH_3.C_6H_3(OH)_2$, das sich, bei Gegenwart von NH_3, an der Luft zu rothem Orceïn oxydirt. Da in den Flechten verschiedene Säuren vorkommen, so ist auch das Handelsprodukt für gewöhnlich ein Gemenge von mehreren Farbstoffen.

Orseille wird besonders aus Roccella und Lecanoraarten bereitet (Rocc. tinctoria *D. C.* — Canarische Inseln, Ostindien, am Cap, Süd- und Centralamerika, Senegambien; R. phycopsis *Ach.* — Mittelmeerküsten; R. fuciformis *Ach.* — Mittelmeer, Westeuropa, R. Montagnei *Bel.* — Angola, Madagaskar, Ostindien, Java). Die Flechten wachsen theils auf Bäumen, theils an Felsen an der Meeresküste. Sie werden gemahlen und mit gefaultem Harn oder mit Ammoniaklösung übergossen und bleiben einige Wochen der Gährung überlassen. Zuweilen wird dem Gemisch noch Kalk und Alaun zugesetzt; Letzterer (und ebenso As_2O_3) um Fäulniss zu verhindern.

Aus der Orseille isolirte KANE Orceïn, Azoerythrin und Erythroleïnsäure. **Azoerythrin** ist rothbraun, pulverig, nicht schmelzbar; unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkalien mit weinrother Farbe. — Die **Erythroleïnsäure** ist halbflüssig, löslich in Alkohol und Aether, aber unlöslich in Wasser; sie löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe.

Persio (Cudbear, rother Indigo) wird hauptsächlich in Schottland aus Lecanoraarten bereitet (L. parella, L. tartarea).

Lackmus wird hauptsächlich in Holland aus Roccella-, Lecanora- und Variolariaarten bereitet, die in Schweden, Norwegen, auf den canarischen Inseln und an den Ufern des Mittelmeeres gesammelt werden. Lackmus wird durch eine viel längere Gährung gebildet als Orseille, auch setzt man dem Gemisch anfangs noch Potasche und kohlensaures Ammoniak zu. Ist die Masse violett geworden, so wird sie, nach Zusatz von Kalk, Potasche und Harn, wieder einige Wochen der Fäulniss überlassen. Man mischt dann Kreide und Gyps hinzu und formt aus der durch ein Sieb gegossenen Masse kleine Tafeln.

Aus dem Lackmus isolirte KANE: Erythroleïn, Erythrolitmin, Azolitmin und Spaniolitmin, und zwar besteht die Hauptmasse aus Erythrolitmin und Azolitmin, gebunden an NH_3, Kali und Kalk.

Erythroleïn ist halbflüssig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether mit rother, in Ammoniak mit purpurrother Farbe.

Erythrolitmin scheidet sich aus heifsem Alkohol in weichen, tiefrothen Krystallkörnern ab. Wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol; löslich in koncentrirter (nicht in verdünnter) Kalilauge mit blauer Farbe. Färbt sich mit NH_3 blau, ohne gelöst zu werden.

Azolitmin ist ein dunkelrothbraunes, amorphes Pulver; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Bildet mit den Alkalien leicht lösliche blaue Salze (blaue Farbe des Lackmus).

Spaniolitmin ist hellroth, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch Alkalien gebläut.

Durch 4—5-tägiges Digeriren von Orcin mit (1 Thl.) wässerigem Ammoniak, 5 Thln. Wasser und 25 Thln. krystallisirter Soda bei 60—80° soll sich nach LUYNES (*J.* 1864, 551) der **blaue Farbstoff** des Lackmus rein darstellen lassen. Er wird aus der blauvioletten, alkalischen Flüssigkeit durch HCl gefällt. Er löst sich wenig in Wasser mit weinrother, in Alkalien mit blauvioletter Farbe. Er löst sich leicht in Aether mit gelber und in Alkohol mit rother Farbe. In Benzol und CS_2 ist er unlöslich.

WARTHA (*B.* 9, 217) fand im käuflichen Lackmus Indigo, der wahrscheinlich absichtlich zugesetzt war (oder aus dem Harn stammte?). Durch kalten Alkohol entfernte W. aus Lackmus einen rothen Farbstoff, der sich indifferent gegen Säuren zeigte. Wasser zog nun Lackmusblau, mit einem anderen Körper gemengt, aus. Durch Verdunsten des wässerigen Extraktes und Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol und etwas Essigsäure wird ein scharlachrother Farbstoff entfernt, welcher sich mit NH_3 purpurroth färbt. Es bleibt jetzt der reine, gegen Alkalien u. s. w. höchst empfindliche Lackmusfarbstoff als ein braunes Pulver zurück, das sich in Wasser mit röthlichbrauner Farbe löst und durch die geringsten Mengen Alkalien oder Erden gebläut wird.

Die Lackmusfarbstoffe sind leicht kenntlich an ihren Absorptionsspektren (H. VOGEL, *Praktische Spektralanalyse* 1877, S. 269). Aus einer angesäuerten Lackmuslösung wird durch Aether, oder leichter durch Fuselöl, der Farbstoff extrahirt. Die ätherische Lösung ist gelb und löscht die linke Seite des Spektrums bis $E\,^1/_2\,D$ aus. Ein Tropfen NH_3 färbt die Lösung blau, unter Bildung eines Absorptionsstreifens, der, von d an intensiv ansetzend, allmählich nach E hin abnimmt. Beim Schütteln mit Wasser geht die blaue Farbe in das Wasser über, und die blaue Flüssigkeit zeigt einen Absorptionsstreifen auf D. Auf Zusatz von Säure wird die Lösung ziegelroth und zeigt dann ein ähnliches Spektrum wie Wein (Nachweis von Lackmus im Wein).

Wässerige Auszüge des rohen Lackmus schimmeln bald und entfärben sich, wenn sie in verstöpselten Flaschen aufbewahrt werden. Lässt man Luft frei hinzutreten, so erfolgt Oxydation, und die Blaufärbung tritt wieder ein. — Lackmus wird in der Färberei nicht benutzt; man verwendet ihn in chemischen Laboratorien (Darstellung von Lackmuspapier), zum Färben von Wein oder Essig, Bläuen der Wäsche u. s. w.

Nachweis von Orcin liefernden Flechten. Man kocht die Flechte einige Minuten lang mit 5-procentiger Kalilauge, giefst die klare Lösung ab, fügt $CHCl_3$ hinzu und erwärmt 10 Minuten lang. Beim Verdünnen mit Wasser zeigt die Lösung eine starke grüngelbe Fluorescenz (s. Orcin) (H. SCHWARZ, *B.* 13, 543).

28. Palmellin. *Vorkommen.* In einer Alge Palmella cruenta (PHIPSON, *J.* 1879, 903.) — Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Dichroïtisch. Hält Eisen und Stickstoff. Giebt ein Absorptionsspetrum mit zwei schwarzen Bändern. Wird durch Alkohol, Essigsäure oder durch Erwärmen coagulirt. Fault leicht. Gleicht dem Hämoglobin.

29. Punicin. Ist der Farbstoff des Purpurs der Alten. Er entsteht aus dem farblosen Safte von Muscheln der Purpurschnecke (Purpura lapillus, P. haemastoma, Murex-Arten) — an der Sonne (LACAZE-DUTHIERS, *Wagner's Jahresb. d. chem. Technologie* 1860, 488). Eine Absorption von Sauerstoff findet hierbei nicht statt (SCHUNCK, *B.* 12, 1359). Der Farbstoff ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; wenig löslich in siedendem Benzol oder Eisessig, leicht in kochendem Anilin. Die Lösung in Anilin hat einen breiten Absorptionsstreifen zwischen C und D, jene in Vitriolöl einen solchen zwischen D und E (SCH.). Sublimirt in metallglänzenden Krystallen.

30. Pyocyanin. *Vorkommen.* Im blauen Eiter (FORDOS, *J.* 1860, 596; LÜCKE, *J.* 1863, 658). — *Darstellung.* Das Verbandleinen wird mit Wasser, dem einige Tropfen NH_3 zugesetzt sind, digerirt, die wässerige Lösung mit $CHCl_3$ geschüttelt und Letzterem das Pyocyanin, durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser, entzogen. Die rothe Lösung wird mit $BaCO_3$ gesättigt und die nun wieder blau gewordene Lösung mit $CHCl_3$ geschüttelt. Man lässt das Chloroform an der Luft verdunsten und entfernt aus dem auskrystallisirten Pyocyanin einen gelben Farbstoff durch Aether (FORDOS, *J.* 1863, 657). — Blaue Prismen oder Nadeln, die beim Aufbewahren grün oder gelbgrün werden und dann an Aether einen gelben Farbstoff abgeben. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger in Aether. Wird durch Säuren roth, durch Alkalien wieder blau. Die alkalischen Lösungen werden durch Alaun und Bleizucker gefällt. Reaktion des Pyocyanins: GESSARD, *J. Th.* 1882, 55.

31. Farbstoff der Blumenblätter von **Rosa gallica**. *Darstellung.* Die mit Aether erschöpften Blumenblätter werden mit Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt (SENIER, *J.* 1878, 970). — Liefert mit Alkalien krystallisirte, mit den Oxyden der schweren Metalle amorphe Verbindungen. — $Pb_2.C_{21}H_{29}O_{30}$.

32. Rottlerin (Mallotoxin) $C_{11}H_{10}O_3$. *Vorkommen.* In dem Bandwurmmittel Kamala, das durch Abbürsten der hochrothen Drüschen und Sternhaare von den Früchten der Rottlera tinctoria *Roxb.* (Mallotos Phillipinensis *Müller*) erhalten wird. (Dient in Ostindien zum Färben der Seide) (ANDERSON, *J.* 1855, 669). Das Rottlerin wird daraus durch Aether ausgezogen. — Gelbe, seideglänzende Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem. Löslich in Alkalien mit tiefrother Farbe. Die alkoholische Lösung wird nicht gefällt durch Bleizucker. Mit HNO_3 entsteht Oxalsäure.

Nach A. und W. PERKIN (*B.* 19, 3109), sowie nach JAWEIN (*B.* 20, 182) lässt sich das Rottlerin, aus der Kamala, durch CS_2 ausziehen. Es bildet kleine fleischfarbige Nadeln (P., P.); ockergelbe, stark glänzende Krystalle. Schmelzp.: 200° (J.). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Essigsäure. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, ein Acetylderivat.

Nach LEUBE (*J.* 1860, 562) werden aus der Kamala durch Aether zwei Harze ausgezogen, die sich durch kalten Alkohol trennen lassen. Das darin leicht lösliche Harz $C_{15}H_{18}O_4$ schmilzt bei 80°, das schwer lösliche Harz $C_8H_{12}O_5$ schmilzt bei 191°. Beide Harze sind spröde, rothgelb und lösen sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe.

33. Rubidin. *Vorkommen.* In den Wassermelonen, Paradiesäpfeln, rothen Rüben (A. und G. DE NEGRI, *J.* 1879, 904). — Rothe Krystalle, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Die Lösungen zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Wird durch NH_3 nicht verändert. Wird durch H_2SO_4 oder HNO_3 blau.

34. Santalin (Santalsäure) $C_{15}H_{14}O_5$. *Vorkommen.* Im rothen Santelholze (von Pterocarpus santalinus) (MEIER, *J.* 1847/48, 784; WEYERMANN, HÄFFELY, *A.* 74, 226). — *Darstellung.* Man zieht Santelholz mit Aether oder Weingeist aus, verdunstet den Auszug, kocht den Rückstand mit Wasser aus, löst ihn dann in Weingeist und fällt mit alkoholischem Bleiacetat. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht und dann mit etwas Weingeist und verdünnter Schwefelsäure zerlegt (MEIER). — Rothe, mikroskopische

Prismen. Schmelzp.: 104°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether; in jedem Verhältniss löslich in absolutem Alkohol mit blutrother Farbe; löslich in Alkalien mit violetter Farbe. Bildet mit Kalk und Baryt fast unlösliche Verbindungen. — $Ba(C_{15}H_{13}O_5)_2$ (bei 100°). Dunkelvioletter, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der ammoniakalischen Lösung des Santalins mit $BaCl_2$ (W., H.). — $PbO.C_{15}H_{14}O_5$ (bei 100°) (W., H.).

In den wässerigen Auszug des Santelholzes sollen nach MEIER übergehen: Santalid, Santalidid, Santaloid, Santaloidid und in den alkoholischen, aufser dem Santalin, noch Santaloxyd. WEYERMANN und HÄFFELY gelang die Darstellung all' dieser Körper nicht.

FRANCHIMONT (*B.* 12, 14) erhielt das Santalin nach diesem Verfahren nur amorph. In gröfserer Menge war dasselbe im Caliaturholze enthalten. Die Zusammensetzung ergab sich zu $C_{17}H_{16}O_6$. Schmelzp.: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Essigsäure und Resorcin. Beim Erhitzen mit sehr concentrirter Salzsäure auf 150—180° entweicht (1 Mol.) Methylchlorid, und es entstehen zwei in HCl unlösliche Körper (von denen der eine schwarz und in Alkohol unlöslich ist; der darin lösliche Körper entspricht der Formel $C_8H_{10}O_5$) und ein in der Säure löslicher, krystallisirter Körper. Mit HNO_3 giebt das Santalin $C_{17}H_{16}O_6$, Oxalsäure und eine Nitrosäure. Reduktionsmittel (Zn und HCl, Zinkstaub und Kalilauge) wirken nicht ein. Mit HJ entsteht CH_3J. Eine alkalische Chamäleonlösung liefert Oxalsäure, Essigsäure und Vanillin (?).

Santal $C_8H_6O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Gemahlenes Santelholz wird mit kalihaltigem Wasser ausgekocht, die Lösung mit HCl gefällt, der Niederschlag abgepresst, getrocknet und mit Aether extrahirt. Der Aether zieht anfangs Santal aus und dann einen Körper $C_{14}H_{12}O_4$. Man verdunstet den Aether, setzt zum Rückstand Alkohol und lässt an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (WEIDEL, *Z.* 1870, 83). — Farblose, viereckige Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol u. s. w. Leicht löslich in verdünnter Kali- oder Natronlauge, schwer in NH_3. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure.

Dibromsantal $C_8H_4Br_2O_3$. Kleine Krystallkörner, in Alkohol schwer löslich (WEIDEL).

Körper $C_{14}H_{12}O_4$. *Darstellung.* Siehe Santal (WEIDEL). — Zinnoberrothes Krystallpulver mit grünem Metallglanze. Schwer löslich in heifsem Weingeist, sehr schwer in Aether, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien mit purpurrother Farbe. Die alkalische Lösung giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ violettrothe Niederschläge.

Pterocarpin $C_{20}H_{16}O_6$. *Darstellung.* 500 Thle. Santelholz werden mit 500 Thln. gelöschten Kalkes gemengt, mit Wasser angefeuchtet, eingetrocknet und mit Aether ausgezogen. Man verdunstet den Aether, behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol (von 93%) und behandelt das aus dem Alkohol sich ausscheidende Pulver mit kaltem CS_2, der Homopterocarpin löst und Pterocarpin ungelöst lässt (CAZENEUVE, HUGOUNENQ, *Bl.* 48, 87; vgl. CAZENEUVE, *Bl.* 23, 97). — Monokline (MOREL, *Bl.* 48, 88) Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, bei 152°. Unlöslich in Wasser, Säuren, Alkalien, in kaltem Alkohol und CS_2, wenig löslich in Aether. Für die Lösung von 4,64 g in 100 ccm $CHCl_3$ ist $\alpha_j = -211°$.

Homopterocarpin $C_{12}H_{12}O_3$. *Darstellung.* Siehe Pterocarpin (CAZENEUVE, HUGOUNENQ, *Bl.* 48, 90). — Krystalle. Beginnt bei 82° zu schmelzen und ist bei 86° völlig geschmolzen. Wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in CS_2, $CHCl_3$, Aether und Benzol. Für die Lösung von 4,22 g in 100 ccm $CHCl_3$ ist $\alpha_j = -199°$. Wird von koncentrirter, wässeriger Kalilauge bei 200° nicht angegriffen. Beim Schmelzen mit Kali entstehen CO_2 und Phloroglucin. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 120° wird CH_3Cl gebildet.

35. **Tetronerythrin**. *Vorkommen.* In der „Rose", d. h. in dem rothen, warzigen Fleck über den Augen des Auer- und Birkhahnes (WURM, *J.* 1872, 842). Sehr verbreitet in den Wirbellosen und bei vielen Fischen (MEREJKOWSKI, *J. Th.* 1881, 371). Wird aus der „Rose" durch $CHCl_3$ ausgezogen. — Löslich in $CHCl_3$, Alkohol, Aether, CS_2. Wird durch Chlorwasser entfärbt; färbt sich mit Vitriolöl indigblau und dann schwarz (WURM, *J.* 1875, 885).

In verschiedenen Schwämmen (namentlich Suberites domuncula, Sub. massa, Sub. lobatus) hat KRUKENBERG (*J. Th.* 1879, 268) einen rothen Farbstoff aufgefunden, der sich ganz wie Tetronerythrin verhält. Er ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Glycerin, Terpentinöl und besonders in Alkohol u. s. w. Diesem rothen Farbstoff scheint ein besonderes Absorptionsspektrum anzugehören.

36. Farbstoff der **Weintrauben** und des (Roth-) Weines (Oenolin). In den verschiedenen Rebensorten sind verschiedene säureartige, zum Theil an Eisenoxydul

gebundene Farbstoffe enthalten. Dieselben entstehen durch Oxydation der in den Trauben enthaltenen Gerbstoffe (GAUTIER, *Bl.* 32, 103).

Eigenschaften des Farbstoffes der rothen Trauben: TERREIL, *Bl.* 44, 2.

Carignanetraubenfarbstoff (aus Roussillon) $C_{21}H_{20}O_{10}$. *Darstellung.* Die ausgepressten rothen Traubenhülsen (von frischen Trauben) werden mit Alkohol (von 85%) ausgezogen, in die alkoholische Lösung Bleizucker eingetragen und der entstandene Niederschlag, nach dem Trocknen bei 60°, mit Aether behandelt, welcher vorher mit Salzsäure gesättigt worden ist. Man filtrirt, wäscht den Rückstand mit Aether und zieht nun das freie Oenolin durch Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird eingedunstet und durch Wasser gefällt (GLÉNARD, *J.* 1858, 476; GAUTIER). — Violettrothes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit carminrother Farbe. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oenoglucin $C_6H_6O_3$.

Dieselbe Weinsorte enthält einen **blauen Farbstoff** $C_{63}H_{60}N_2O_{30}.Fe$, den man durch partielles Neutralisiren des Weins mit Soda und Fällen mit NaCl als indigblaues Pulver erhalten kann. Das Eisen ist darin als Oxydul enthalten. Durch Behandeln des Farbstoffes mit salzsäurehaltigem Aether erhält man die freie, rothgefärbte Säure.

Der Farbstoff der **Grenachetrauben** (aus Roussillon) $C_{23}H_{22}O_{10}$ ist ein violettrothes Pulver.

Für technische Zwecke lässt sich Oenolin vortheilhaft aus Weinhefe gewinnen, die man mit Kalkmilch versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol und der genau nöthigen Menge Schwefelsäure zerlegt. Der Alkohol hinterlässt beim Verdampfen das Oenolin als schwarzes Pulver. Dasselbe wird zum Färben des Weins benutzt (VARENNE, *Bl.* 29, 109).

37. Xylindeïn. *Vorkommen.* Im grünen Holze, das sich unter dem pathologischen Einflusse von Peziza aeruginosa im absterbenden Holze der Buche, Eiche und Birke bildet (ROMMIER, *Z.* 1868, 253; LIEBERMANN, *B.* 7, 1102). *Darstellung.* Man zieht das Holz mit kaltem Phenol aus und fällt die Lösung mit Alkohol oder Aether (L.). — Krystallisirt aus warmem Phenol in kleinen, stark kupferglänzenden, blauen, vierseitigen Plättchen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Vitriolöl mit grasgrüner, in Anilin mit dunkelgrüner Farbe. Zusammensetzung: C = 65,5%; H = 4,7%; N = 1,0% (L.).

b. Künstlich dargestellte Farbstoffe. Es sind im Folgenden nur diejenigen Farbstoffe aufgeführt, deren Konstitution noch nicht erforscht ist. Eine Zusammenstellung (mit Literaturnachweis) der künstlich dargestellten Farbstoffe findet sich in: R. MEYER, „Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe". Braunschweig, 1880; — 2. K. HEUMANN, „Die Anilinfarben und ihre Farbrikation. Bd. I. Triphenylmethanfarbstoffe". Braunschweig, 1888; — 3. P. FRIEDLÄNDER, „Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 1877—1887". Berlin, 1888.

Die Bildung von Farbstoffen aus aromatischen Verbindungen knüpft sich an folgende Bedingungen (O. WITT, *B.* 9, 522). 1. Die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden (Chromophor) und einer salzbildenden Gruppe. Im Nitrobenzol oder Nitrophenol ist NO_2 der Chromophor. Bei den Nitroderivaten des Diphenylamins wächst die färbende Kraft mit steigender Zahl von Nitrogruppen. Azobenzol ist wohl gefärbt, aber kein Farbstoff. Dahingegen sind Oxy-, Amido- und besonders Triamidoazobenzol Farbstoffe. — 2. Der Chromophor äufsert seinen farbstofferzeugenden Einfluss mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe, als wenn dieselben in freiem Zustande sich befinden. Nitroanilin und die Nitrophenole sind blassgelb gefärbt, ihre Salze sehr stark (orangeroth) gefärbt; Rosanilin ist farblos, seine Salze intensiv gefärbt. Im Alizarin bildet die $(CO)_2$-Gruppe den Chromophor; das freie Alizarin ist viel weniger gefärbt als seine Salze (Lacke). Erhöhen wir die „salzbildende Kraft" des Alizarins durch Einführung von NO_2, NH_2, OH (Purpurin), so steigt auch das Färbevermögen. — 3. Von zwei im übrigen gleichgebauten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen „Salze" beständiger sind. Fluoresceïn ist ein unsolider Farbstoff seiner schwach sauren Natur wegen. Durch Eintritt von Brom entsteht der intensive, beständige Farbstoff, das Eosin. — 4. Diejenigen Farbstoffe, welche eine korrespondirende Anzahl von NH_2- oder OH-Gruppen besitzen, sind meist gleich gefärbt, z. B. Trinitrophenol und Trinitranilin, Alizarin und Diamidoanthrachinon, Rosanilin und Rosolsäure. — In der Reihe der Rosanilinfarbstoffe ist die Triphenylmethangruppe die Trägerin des farbstoffbildenden Elementes. Während Rosolsäure und die Phtaleïne gefärbt sind, ist das Oxydibenzophenon farblos (DÖBNER, *B.* 13, 614).

Von den Oxyanthrachinonen färben diejenigen gebeizte Zeuge, welche zwei Hydroxyle in o-Stellung enthalten (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 240, 246). Dasselbe

thun überhaupt phenolartige Farbstoffe, mit zwei OH in o-Stellung, wie z. B. Nitrobrenzkatechin ($CH : OH : NO_2 = 1 : 2 : 4$) u. s. w. (KOSTANECKI, *B.* 20, 3148) und o-Nitrosophenole (KOSTANECKI). Daher färbt o-Nitrosophenol, aber p-Nitroso-α-Naphtol nicht.

1. Aldehydgrün $C_{22}H_{27}N_3S_2O$. *Darstellung.* 4 Thle. Fuchsin werden in 2 Thln. H_2O und 6 Thln. H_2SO_4 gelöst und, nach Zusatz von 16 Thln. Aldehyd, so lange im Wasserbade erhitzt, bis ein Tropfen der Mischung mit H_2SO_4 angesäuertes Wasser rein blau färbt. Dann gieſst man die Mischung in eine kochende Lösung von 48 Thln. Natriumhyposulfit in 3000 Thln. Wasser, lässt absetzen und filtrirt die grüne Lösung (REIMANN, *J.* 1869, 1164). Durch Versetzen mit NaCl oder Tannin kann der Farbstoff gefällt werden. Zur Reinigung löst man den Niederschlag in Alkohol und fällt mit Aether (HOFMANN, *B.* 3, 761). $C_{20}H_{19}N_3 + C_2H_4O + 2H_2S = C_{22}H_{27}N_3S_2O$. — Amorphe, grüne Masse, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

2. Anilinbraun. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. geschmolzenem Anilinblau (oder Anilinviolett) mit 4 Thln. wasserfreiem, salzsaurem Anilin auf 240° (DE LAIRE, *J.* 1863, 785). Ein anderer Farbstoff entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Rosanilin mit 1 Thl. Ameisensäure und ½ Thl. Natriumacetat erst für sich auf 140° und dann mit 3 Thln. Anilin (WISE, *J.* 1868, 906). JACOBSEN (*J.* 1865, 857) erhielt „Anilinbraun“ durch Erhitzen von 2 Thln. Anilin mit 1 Thl. Pikrinsäure auf 140°. — Ein ähnliches Braun entstand beim Erhitzen von Anilin mit Ammoniumchromat, unter nachherigem Zusatz von Ameisensäure.

3. Anilingelb s. Amidoazobenzol.

4. Anilingrau. *Bildung.* Durch Erhitzen von Anilinviolett mit Aldehyd (P. und E. DEPOUILLY, *J.* 1866, 906).

Ein anderes Grau — **Mureïn** — entsteht durch Vermischen der Lösungen von salzsaurem Anilin, $K_2Cr_2O_7$ und Eisenvitriol (CARVÈS, THIRAULT, *J.* 1867, 964). Wahrscheinlich bildet sich dasselbe Grau beim Erhitzen von 1 Thl. Anilin mit 5 Thln. flüssiger Arsensäure (BLOCH, *J.* 1869, 1165).

5. Anilinschwarz $C_{30}H_{25}N_5$ (?) $= 5C_6H_5N$. LIGHTFOOT (*J.* 1864, 819) erhielt zuerst Anilinschwarz durch Behandeln von salzsaurem Anilin mit Kaliumchlorat und Kupferchlorid. KÖCHLIN (*J.* 1865, 858) ersetzte das Kupferchlorid durch rothes Blutlaugensalz; PARAF-JAVAL (*J.* 1868, 990) durch Chromdioxyd. Später fand LIGHTFOOT (*J.* 1872, 1076), dass Vanadinsalze noch viel geeigneter zur Darstellung von Anilinschwarz sind, als Kupferchlorid. Aehnlich verhalten sich Cersulfat (KRUIS, *J.* 1874, 1217) und $KMnO_4$ (R. MEYER, *B.* 9, 141). Auch durch Einwirkung von elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff auf Anilinsalze kann Anilinschwarz bereitet werden (COQUILLON, *J.* 1875, 1180; 1876, 1202). Das durch Elektrolyse einer Lösung von salzsaurem Anilin am + Pole abgeschiedene Anilinschwarz ist nach GOPPELSRÖDER (*J.* 1876, 702) $C_{24}H_{21}N_4Cl = (C_6H_5N)_4.HCl$. Dem rohen Produkte werden durch Wasser, Alkohol, Aether und Benzol fremde, farbstoffartige Beimengungen entzogen. Durch Kalilauge erhält man aus dem Salze die freie Base, welche schwarz, metallglänzend, krystallinisch ist. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol; einsäuerig (vgl. GÖPPELSRÖDER, *J.* 1877, 1237; RHEINECK, *J.* 1872, 1076).

Das durch $KClO_3$ und Kupfersalze u. s. w. aus Anilin erhaltene Anilinschwarz ist augenscheinlich mit dem durch Elektrolyse bereiteten identisch. Die Basis in demselben ist $(C_6H_4N)_x$, verbunden mit wechselnden Mengen Säure. — Nach AL. MÜLLER (*J.* 1871, 1110) erhält man dieses Schwarz durch Erwärmen einer Lösung von 20 g $KClO_3$, 16 g NH_4Cl, 30 g Kupfervitriol und 40 g salzsauren Anilins in 500 ccm Wasser auf 60°. Durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Alkohol wird dem Niederschlag ein brauner Farbstoff entzogen (NIETZKI, *B.* 9, 617). Derselbe löst sich in warmem Anilin mit blauer Farbe und wird daraus durch HCl gefällt. Er löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe, und Wasser fällt aus der Lösung das Sulfat in grünen Flocken. Bei 100° getrocknet, entspricht das Anilinschwarz der Formel $(C_6H_5N)_3.HCl$; das im Vakuum getrocknete Salz ist $(C_6H_5N)_5.2HCl$. Trocknet man bei höherer Temperatur (110—160°), so verliert das Anilinschwarz fortwährend HCl (NIETZKI, *B.* 11, 1094). Bei längerem Kochen von Anilinschwarz mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen p-Phenylendiamin und p-Diamidophenylamin $NH(C_6H_4.NH_2)_2$ (NIETZKI, *B.* 11, 1097).

Diacetylanilinschwarz $C_{34}H_{29}N_5O_2 = C_{30}H_{23}(C_2H_3O)_2N_5$. *Bildung.* Beim Kochen der freien Base des Anilinschwarzes mit Essigsäureanhydrid (NIETZKI, *B.* 11, 1096). — Hellgraues Pulver, ganz unlöslich in Anilin und Vitriolöl.

Sulfonsäure des Anilinschwarzes. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Anilinschwarz mit rauchender Schwefelsäure und Fällen der Lösung mit Wasser (NIETZKI, *B.* 9, 690). — Schwarzgrüne Flocken, löslich in Wasser, unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. Löslich in Alkalien. Die Salze sind amorph, schwarz, meist unlöslich.

Phenylanilinschwarz $C_{36}H_{29}N_5 = C_{30}H_{24}(C_6H_5)N_5$. *Bildung.* Bei 6—8tägigem Erhitzen von essigsaurem Anilinschwarz mit 8—10 Thln. Anilin auf 150—160° (NIETZKI, *B.* 9, 1168; vgl. *B.* 11, 1096). Sobald eine Probe des Produktes sich ziemlich vollständig in Alkohol löst, wird dasselbe in verdünnte Salzsäure gegossen, der Niederschlag in Alkohol gelöst, mit Natron gefällt und das freie Phenylanilinschwarz wiederholt in Aether gelöst und daraus mit HCl gefällt. — Die freie Base löst sich mit Fuchsinfarbe in Aether; in Vitriolöl mit blauer Farbe. Beim Erhitzen mit H_2SO_4 wird eine Sulfonsäure gebildet. — $C_{36}H_{29}N_5.HCl$. Kleine kupferglänzende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. — $(C_{36}H_{29}N_5.HCl)_2.PtCl_4$. Violetter, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — $C_{36}H_{29}N_5.HJ$. — Pikrat. $C_{36}H_{29}N_5.C_6H_3(NO_2)_3O$. Undeutlich krystallinisches Pulver. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Toluidinschwarz $(C_7H_7N)_5$. *Bildung.* Ist dem Anilinschwarz beigemengt, wenn dieses aus toluidinhaltigem Anilin bereitet wird. Entsteht bei der Oxydation von o-Toluidin (NIETZKI, *B.* 11, 1097). — Blauviolett; etwas löslich in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Anilin. Kann daher aus der Base des rohen Anilinschwarzes durch $CHCl_3$ ausgezogen werden. Die Salze sind grün.

Käufliches Anilinschwarz. Bemerkenswerth für die Darstellung dieses Farbstoffes ist, dass zu seiner Darstellung äufserst geringe Mengen von vanadinsauren Salzen genügen (GUYARD, *J.* 1876, 1205; HOMMEY, GOUILLON, WITZ, *J.* 1876, 1208). 1 Thl. Vanadin genügt für 270000 Thle. Anilinsalz (WITZ, *J.* 1877, 1239 und 1241). Nach GRAWITZ (*Bl.* 32, 456) soll übrigens 0,1 mg $K_2Cr_2O_7$ auch schon genügend sein, um die Lösung von 125 g Anilinsalz in 1 l Wasser schwarz zu färben.

Dem Anilinschwarz kommt die unangenehme Eigenschaft zu, beim Lagern, nachzugrünen. Nach BRANDT (*J.* 1875, 1179) wird diese Erscheinung hervorgerufen durch einen Säuregehalt des Farbstoffes. Man erhält ein nicht nachgrünendes Schwarz, wenn der Farbstoff noch mit $K_2Cr_2O_7$ behandelt wird (vgl. KÖCHLIN, *J.* 1877, 1240). Der Farbstoff nimmt hierbei CrO_3 auf und wandelt sich dadurch in das Chromat der Anilinschwarzbase um (NIETZKI, *B.* 11, 1101).

Ein in Wasser lösliches Anilinschwarz bildet sich beim Erhitzen von 175 Thln. Nitrobenzol, 175 Thln. Anilin, 200 Thln. Salzsäure, 16 Thln. Eisenfeile und 2 Thln. feinzertheiltem Kupfer auf 200° (COUPIER, *J.* 1868, 990). Der Farbstoff löst sich in Alkohol und Säuren und ist daher verschieden von LIGHTFOOT's (unlöslichem) Anilinschwarz. — Darstellung einer unzerstörbaren Anilinschwarztinte: REIMANN, *J.* 1870, 1263.

6. Violettblauer Farbstoff aus **Dimethylanilin** und **Chloranil.** *Bildung.* Beim Erwärmen von 2 Thln. Dimethylanilin mit 1 Thl. rohem Chloranil auf 60—70° (MEISTER, LUCIUS, BRÜNING, *B.* 13, 212, 2100). Entsteht auch bei der Einwirkung von Trichlorchinon oder Dichlornaphtochinon auf Dimethylanilin (WICHELHAUS, *B.* 14, 1952; vgl. GREIFF, *B.* 12, 1610). — Liefert, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, die Base $C_{16}H_{20}N_2$.

7. Gallocyanin $C_{15}H_{12}N_2O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Gallussäure mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1740). $3N(CH_3)_2.C_6H_4.NO + 2C_7H_6O_5 = 2C_{15}H_{12}N_2O_5 + N(CH_3)_2.C_6H_4.NH_2 + 3H_2O$. — Grünglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien und in Soda. Liefert mit Anilin das Anilid $C_{21}H_{17}N_3O_4$. Färbt (mit Chromoxyd bebeizte) Zeuge violett. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. — Die Verbindungen mit Säuren werden durch Wasser zerlegt.

Methylester (Prune) $C_{16}H_{14}N_2O_5 = C_{15}H_{11}N_2O_5.CH_3$. *Bildung.* Aus Gallussäuremethylester und salzsaurem Nitrosodimethylanilin (NIETZKI, OTTO). — Bildet mit Säuren beständige Salze. Liefert mit Anilin die Verbindung $C_{16}H_{14}N_2O_5 + C_6H_7N$. — $C_{16}H_{14}N_2O_5.HCl$. Krystalle.

Diacetylderivat $C_{20}H_{18}N_2O_7 = C_{16}H_{12}N_2O_5(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus dem Methylester mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, OTTO). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

Anilid $C_{27}H_{24}N_4O_4 = C_{21}H_{17}N_3O_4 + C_6H_5.NH_2$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Gallocyanin mit Anilin (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1741). — Lange, grünglänzende Nadeln. Wird von Alkalien in Anilin und Gallocyanin zerlegt. Verbindet sich mit Säuren.

8. Lydin. *Bildung.* Beim Kochen der Lösungen von 100 g Anilin, 100 g rauchender Salzsäure, 120 ccm Wasser und von 90 g rothem Blutlaugensalz in 850 ccm Wasser (GUYOT, *Z.* 1869, 734). — Violettes Pulver; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und Benzol, sehr leicht in organischen Säuren mit violetter Farbe.

9. Mauvanilin $C_{19}H_{17}N_3 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin mit etwas Toluidin. Ist daher ein Nebenprodukt der Darstellung von Rosanilin (DE LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1867, 236). $2C_6H_7N + C_7H_9N + O_3 = C_{19}H_{17}N_3 + 3H_2O$. — Hellbraune Krystalle. Verliert das Krystallwasser erst oberhalb 120—130° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Salze krystallisiren und sind metallgrünglänzend. Sie lösen sich etwas in kaltem Wasser. Sie färben Seide und Wolle malvenroth.

Triäthylmauvanilin $C_{25}H_{29}N_3 = C_{19}H_{14}(C_2H_5)_3N_3$. Weiſs, krystallinisch. Löslich in Alkohol und Aether. Die Salze färben Seide und Wolle blauviolett.

Triphenylmauvanilin $C_{37}H_{29}N_3 = C_{19}H_{14}(C_6H_5)_3N_3$. *Darstellung.* Aus Mauvanilin und Anilin (D., G., CH.). Gelblichweiſs, krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind blaue Farbstoffe.

10. Mauveïn (*Mauve*, *Anilinpurpur*) $C_{27}H_{24}N_4$. War der erste (PERKIN, 1856) technisch dargestellte Anilinfarbstoff. Entsteht beim Vermischen der Lösungen von Anilinsulfat und $K_2Cr_2O_7$ (PERKIN, *J.* 1859, 756). Man sammelt den Niederschlag nach 10—12 Stunden, digerirt ihn wiederholt mit Benzol und löst ihn dann in Holzgeist. — Auch durch Behandeln von Anilinsalzen mit anderen Oxydationsmitteln entsteht Mauveïn, z. B. mit $KMnO_4$ (WILLIAMS, *J.* 1859, 759), mit PbO_2 und Schwefelsäure (PRICE, *J.* 1859, 759) u. s. w. Die bekannte Violettfärbung des Anilins durch Chlorkalklösung beruht auf der Bildung von Mauveïn. — Das käufliche Mauveïn wird durch Oxydation eines Gemenges von Anilin mit viel (p-?)Toluidin bereitet (PERKIN, *J.* 1863, 420; *Soc.* 35, 717). — Das freie Mauveïn ist ein glänzend schwarzes Krystallpulver, das sich in Alkohol mit violetter, durch Säuren purpurroth werdender Farbe löst. Unlöslich in Aether. Treibt Ammoniak aus. Verbindet sich mit 1 und 2 Mol. einer einbasischen Säure. Die zweifachsauren Salze sind blau, sehr unbeständig und geben schon an Alkohol die Hälfte der Säure ab. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht, ohne gleichzeitige Ammoniakentwickelung, ein blauer Farbstoff; wie es scheint entsteht derselbe auch beim Erhitzen von Mauveïn für sich. Löst sich beim Erwärmen in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure, deren Salze violettblau sind. — $C_{27}H_{24}N_4.HCl$. Kleine, metallgrünglänzende Prismen (aus Alkohol). — $(A.HCl)_2.PtCl_4(A = C_{27}H_{24}N_4)$. Groſse, goldfarbene Krystalle, schwer löslich in Alkohol. — $A.2HCl$. Blaue, kupferglänzende Krystalle. — $A.2HCl.PtCl_4$. Dunkelblauer Niederschlag; wird durch Wasser zersetzt. — $A.HCl.AuCl_3$. Krystallinisches Pulver. — $A.HBr$. Schwerer löslich als das salzsaure Salz. — $A.HJ$. Grünglänzende Prismen; noch schwerer löslich. — Das **Sulfat** ist schwer löslich in Alkohol. — **Acetat** $A.C_2H_4O_2$. Krystalle. — **Carbonat** $A.H_2CO_3$. Metallgrüne Prismen; verliert beim Trocknen CO_2.

Aethylmauveïn (*Dahlia*) $C_{29}H_{28}N_4 = C_{27}H_{23}(C_2H_5)N_4$. *Darstellung.* Man erhitzt Mauveïn mit Aethyljodid und Alkohol, filtrirt, verdunstet das Filtrat und versetzt den Rückstand mit Alkohol und Natron. Man fällt den Farbstoff durch Wasser, wäscht ihn mit kaltem Wasser und löst ihn dann in heiſsem. Die Lösung fällt man mit Kochsalz und krystallisirt den Niederschlag des salzsauren Salzes aus heiſsem Wasser um (PERKIN, *Soc.* 35, 721). — $C_{29}H_{28}N_4.HCl$. Rothbraunes Krystallpulver. Mäſsig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol mit hellpurpurrother Farbe; löslich in koncentrirter Salzsäure mit blauer Farbe. — $(C_{29}H_{28}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgrünglänzender Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{29}H_{28}N_4.HJ.J_2$. Wird zuweilen direkt bei der Einwirkung von C_2H_5J auf Mauveïn erhalten. — Goldgrünglänzende Krystalle.

Pseudomauveïn (*Phenomauveïn*) $C_{24}H_{20}N_4$. *Bildung.* Bei der Oxydation von reinem Anilin (PERKIN, *Soc.* 35, 725). — Krystallinisch; in Alkohol leichter löslich als Mauveïn. Starke Base; verbindet sich mit CO_2. Die Salze sind in Alkohol sehr leicht löslich (Unterschied von den Mauveïnsalzen). Färbt Seide auf dieselbe Weise wie Mauveïn. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser blau und dann purpurn wird. — $C_{24}H_{20}N_4.HCl$. Goldgrün glänzend. In Wasser leichter löslich als salzsaures Mauveïn; äuſserst leicht löslich in Alkohol. — $(C_{24}H_{20}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Schwarzer, unkrystallinischer Niederschlag.

Vielleicht ist die Formel des Pseudomauveïns $C_{28}H_{18}N_4$ und dasselbe identisch mit Phenylsafranin (s. Basen $C_nH_{2n-38}N_4$).

11. Nigrosin. Mit diesem Namen werden blaue oder schwarze Farbstoffe bezeichnet, die bei der Oxydation von Anilin entstehen. Zu ihrer Darstellung werden (nach WOLFF, *J.*

1879, 1161) 22 Thle. reines salzsaures Anilin mit 10 Thln. syrupförmiger Arsensäure (70% trockene Säure enthaltend) 4—5 Stunden lang auf 190° und dann auf 220—240° erhitzt. Das unangegriffene Anilin destillirt man, nach dem Zusatz von Natronlauge, ab, löst die rückständige Base in kochender Salzsäure und fällt die Lösung mit NaCl.

Das Nigrosin $C_{36}H_{27}N_3$ aus reinem Anilin ist tiefblauschwarz, jenes aus toluidinhaltigem Anilin schwarz. Die Lösungen des Nigrosins in säurehaltigem Wasser besitzen eine starke blutrothe Fluorescenz. Sie lösen sich ziemlich in Alkalien, leicht in Benzol und Petroleum und werden durch Reduktionsmittel entfärbt. $C_{36}H_{27}N_3.HCl$.

12. Orcinfarbstoffe s. Bd. II, S. 622.

13. Phenolfarbstoffe. 1. **Phenocyanin** (Phenolblau) C_6H_5NO oder $C_6H_7NO_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Sauerstoff (Luft) auf ein Gemenge von Phenol und NH_3 (PHIPSON, *B.* 6, 823). — Dunkelblaue, kupferglänzende Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und NH_3. Wird durch Säuren roth gefärbt.

2. **α-Phenoldichroïn** $C_{18}H_{15}NO_3 = OH.C_6H_4.N(O.C_6H_5)_2$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Phenol mit salpetrigsäurehaltigem Vitriolöl (LIEBERMANN, *B.* 7, 247). $3C_6H_6O + HNO_2 = C_{18}H_{15}NO_3 + H_2O$. Beim Versetzen einer Lösung von p-Nitrosophenol in Phenol mit Vitriolöl (BAEYER, CARO, *B.* 7, 966). Man fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Aether. Hierbei löst sich α-Phenoldichroïn, und es hinterbleibt Phenoloxychroïn (KRÄMER, *B.* 17, 1877). — Braunes Pulver. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit königsblauer Farbe (LIEBERMANN, *B.* 7, 1099).

Acetylderivat $C_{20}H_{17}NO_4 = C_{18}H_{14}NO_3.C_2H_3O$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen auf 140° von 1 Thl. α-Phenoldichroïn mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. Natriumacetat (BRUNNER, CHUIT, *B.* 21, 250). — Braune, amorphe Masse. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton.

3. **Phenoloxychroïn** $C_{18}H_{15}NO_4 + H_2O = OH.C_6H_4.NO(OC_6H_5)_2 + H_2O$ (?). *Bildung.* Siehe α-Phenoldichroïn (KRÄMER, *B.* 17, 1878). — Schwarz. Löst sich in Vitriolöl mit grüner, in Alkalien mit brauner Farbe.

Acetylderivat $C_{20}H_{17}NO_5 = C_{18}H_{14}NO_4.C_2H_3O$. Gleicht dem Acetylderivat des α-Phenoldichroïns (BRUNNER, CHUIT, *B.* 21, 251).

14. Thymolfarbstoff s. Bd. II, S. 499.

15. Xylidinroth. Reines Xylidin, sowie ein Gemenge von Xylidin und Toluidin, liefern bei der Oxydation keinen rothen Farbstoff. Wohl aber entsteht ein solcher bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und Xylidin (HOFMANN, *B.* 2, 378).

XVI. Gerbstoffe.

(Vgl. Glykoside S. 338.)

WIESNER: Rohstoffe des Pflanzenreichs.

Es werden gegenwärtig unter der Bezeichnung Gerbstoffe eine Reihe verschiedenartiger Körper zusammengefasst, denen eigentlich nur die Eigenschaft gemeinsam zukommt, mit Eisenchlorid eine blaue oder grüne Färbung zu erzeugen. Diese Verbindungen haben meist einen zusammenziehenden Geschmack, werden von Leimlösung gefällt, reduciren die Lösungen der edlen Metalle, absorbiren, in Gegenwart von Alkalien, Sauerstoff und bräunen sich dabei. Sehr häufig schlagen sie sich auf der frischen thierischen Haut nieder, aber nicht immer wird hierbei eine Gerbung bewirkt, d. h. der Haut die Fähigkeit zu faulen benommen und zu dem geschmeidigen „Leder" auszutrocknen. So ist z. B. die *Gerbsäure* der Galläpfel — das Tannin — ganz ungeeignet zur Lederfabrikation.

Die „Gerbstoffe" sind sehr verbreitet im Pflanzenreiche, besonders die eisengrünenden. Man findet sie namentlich in den jungen Pflanzenzellen, in Blüthen und unreifen Früchten. (Beim Zerschneiden von Aepfeln mit einem eisernen Messer wird das Eisen gebläut.)

WAGNER (*Fr.* 5, 1) unterscheidet pathologischen und physiologischen Gerbstoff. Die pathologischen Gerbstoffe sind häufig Glykoside, sie werden zwar durch Leim gefällt, bewirken aber keine Gerbung. Sie liefern, bei der Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure, Gallussäure und dann auch bei der trockenen Destillation Pyrogallol. Die physiologischen Gerbstoffe sind die allein Leder erzeugenden. Sie liefern, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechin. Nach WATTS (*B.* 10, 1764) werden die pathologischen Gerbstoffe durch Eisenchlorid gebläut, die physiologischen aber dadurch grün gefärbt.

Die Gerbstoffe sind meist saurer Natur. Wenn man aber bedenkt, dass Eisenchlorid nicht blofs mit Säuren (Salicylsäure, Gallussäure . .), sondern auch mit Phenolen, Alkoholen, Aldehyden u. s. w. Färbungen erzeugt, so ist wohl anzunehmen, dafs die jetzt als Gerbstoffe bezeichneten Körper den verschiedensten Körperklassen der organischen Chemie angehören.

Quantitative Bestimmung der Gerbstoffe. Von den zahlreichen, zur Prüfung von Gerbstoffen vorgeschlagenen Methoden sind jene von Hammer (*J. pr.* 81, 159) und von Löwenthal (*Fr.* 16, 33) wesentlich in Gebrauch. Nach dem Verfahren von Hammer bestimmt man das specifische Gewicht der Gerbstofflösung, entfernt dann durch gepulverte, thierische Haut (Blösse) (4 Thle. auf 1 Thl. Gerbstoff) den Gerbstoff und bestimmt abermals das specifische Gewicht der filtrirten Lösung. Die Abnahme des specifische Gewichts ist proportional dem Gerbstoffgehalte (vgl. Muntz, Ramspacher, *Fr.* 13, 462). Villon (*Bl.* 47, 97) verfährt ähnlich, nur fällt er den Gerbstoff durch eine mit Natriumacetat versetzte Bleizuckerlösung. Der Gerbstoffgehalt wird dann vermittelst einer besonderen Formel und Tabellen berechnet. — Das Verfahren von Löwenthal beruht auf der Oxydirbarkeit der Gerbstoffe durch Chamäleonlösung. Die Oxydation verläuft aber nur dann gleichmäfsig, wenn gleichzeitig ein anderer oxydirbarer Körper — Indigo — vorhanden ist. Man titrirt den wässerigen Auszug des Gerbmaterials mit $KMnO_4$, fällt dann einen anderen Theil des Auszuges durch Leim (oder thierische Haut) und titrirt in der filtrirten Flüssigkeit abermals mit $KMnO_4$. Dadurch erfährt man, wie viel Chamäleonlösung zur Oxydation der Beimengungen erforderlich ist. Die Methode erfordert folgende Lösungen:

Chamäleonlösung. 1 g Salz im Liter (Kathreiner, *Fr.* 18, 113). — Lösung von Indigokarmin in Wasser. Von der filtrirten Lösung sollen 20 ccm durch 10 ccm Chamäleonlösung oxydirt werden. — Leimlösung. 75 g hellster Leim werden über Nacht in kaltem Wasser eingeweicht, dann das Wasser abgegossen, der Leim im Wasserbade geschmolzen und mit reinem Kochsalz gesättigt. Man verdünnt hierauf mit gesättigter Salzlösung auf 3 l und filtrirt.

Von der zu titrirenden Menge Gerbstoffauszug wird so viel genommen, dass man 0,06–0,08 g $KMnO_4$ zur Titrirung bedarf. (Hat man Sumach zu analysiren, so koche man 10 g davon wiederholt mit Wasser aus, bringe die Auszüge auf 2 l und wende 100 ccm = 0,5 g Sumach an.) Die gerbstoffhaltigen Auszüge sind in Gefäfse zu giefsen, welche einige Tropfen Eisessig oder reine Phosphorsäure enthalten. Dies geschieht, um das Schimmeln der Auszüge zu vermeiden.

Um absolute Zahlen, oder wenigstens vergleichbare Resultate, zu erhalten, darf man den Titer der Chamäleonlösung nicht auf einen Gerbstoff stellen (z. B. Galläpfel), wenn man einen anderen (z. B. Sumach) bestimmen will, sondern man wählt die beste Handelswaare als Einheit und vergleicht Sumach mit Sumach u. s. w. Es wird zunächst der Wirkungswerth des Chamäleons festgestellt und dazu 20 ccm Indigolösung mit 1 l Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann mit $KMnO_4$ titrirt, bis alle grünliche Färbung (am besten auf weifser Unterlage wahrnehmbar) verschwunden ist. Dann wiederholt man den Versuch, nachdem man dem Gemisch von Indigo und Wasser zuvor 20 ccm der Gerbstofflösung zugesetzt hat. (Letztere wird bereitet durch Auskochen von 10 g Sumach, Galläpfel oder 25 g Eichenrinde) mit Wasser und verdünnen des Auszuges auf 2 l). Endlich werden 100 ccm Gerbstofflösung mit 100 ccm Leim und hierauf mit 50 ccm Wasser, welche 5 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) oder 2—2,5 g H_2SO_4 enthalten, versetzt. Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt und verwendet 50 ccm des Filtrates zur Titration, indem wiederum 20 ccm Indigolösung und 1 l Wasser vorher zugesetzt werden. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Bestimmung giebt an, wie viel Chamäleonlösung zur Oxydation fremder Stoffe verbraucht worden ist. Ein kleiner Fehler (etwa 0,4 ccm Chamäleonlösung entsprechend) rührt davon her, dass die Leimlösung ebenfalls durch $KMnO_4$ oxydirbare Stoffe enthält. (Vgl. Kathreiner, *Fr.* 18, 114). Weil das Leimtannat nicht völlig unlöslich ist, bedarf es einer Korrektion, oder man fällt besser den Gerbstoff durch Osseïn (Simand, *Fr.* 22, 595). Schröder (*Fr.* 25, 121) beschreibt ausführlich eine Modifikation des Löwenthal'schen Verfahrens. 56 Thle. Eisen reduciren ebensoviel Chamäleon wie 63 Thle. Oxalsäure oder 34,25 Thln. Tannin (Councler, Schröder, *B.* 15, 1373).

Andere Methoden der Gerbstoffbestimmung: *Fr.* 24, 271; Kolorimetrische Bestimmung (mit $FeCl_3$): Jean, *Bl.* 44, 183.

Industrie der Gerbstoffe. Es ist schon oben angeführt worden, dass nicht jeder sogenannte Gerbstoff sich zur Lederfabrikation eignet. Für die Gerberei werden hauptsächlich verwendet die Gerbstoffe der Eichen-, Weiden-, Buchen-, Fichtenrinde, der Wallonen, der Dividivischoten, des Sumachs u. a. Alle übrigen Gerbstoffe verwendet man hauptsächlich in der Färberei, Medicin, zur Darstellung von Gallussäure, Tinte u. s. w.

— Der Process des Gerbens ist kein chemischer; der auf der Haut niedergeschlagene Gerbstoff bildet mit dieser keine chemische Verbindung, sondern wirkt rein mechanisch. Daher ist eine wahre Gerbung auch durch andere Stoffe möglich (wie schwefelsaures Eisenoxyd nach KNAPP, durch Alaun und Kochsalz bei der Weifsgerberei, durch Fette bei der Sämischgerberei).

Die gewöhnliche Schreibtinte besteht aus, in Wasser suspendirtem, gallussaurem Eisenoxyduloxyd. Damit der Niederschlag sich nicht allzu schnell absetzt, wird Gummi arabicum hinzugesetzt. Man bereitet die Tinte direkt durch Stehenlassen eines Gemenges von Galläpfeln, Wasser, Eisenvitriol und Gummi. Eine mit Indigolösung versetzte Gallustinte heifst Alizarintinte. Sie enthält das Eisensalz zum Theil gelöst durch anwesende Säure; daher ihre Dünnflüssigkeit. Das Nachdunkeln derselben rührt davon her, dass die freie Säure der Tinte durch Basen im Papier, vielleicht auch durch atmosphärisches Ammoniak, abgestumpft wird. — Die Copirtinte ist gewöhnliche Gallustinte nur mit einem gröfseren Zusatz von Gummi.

Farbige Tinten werden jetzt meist durch Auflösen von Anilinfarben dargestellt (auch schwarze Tinte). Die rothe Tinte wurde früher aus Cochenille bereitet, die blaue durch Auflösen von Berlinerblau in Oxalsäure.

1. Gerbstoffe der **Acacien**. Als **Bablah** werden die Hülsenfrüchte verschiedener Acaciaarten bezeichnet, besonders von A. arabica (ostindisches Bablah) und A. nilotica (egyptisches Bablah). Die Früchte sind sehr gerbstoffreich und werden zum Gerben und zum Schwarzfärben benutzt. — Hält 19% Gerbstoff (WAGNER, *Fr.* 5, 10).

2. **Birkenrinde** (Betula alba). Hält indifferentes Betulin und eisengrünenden Gerbstoff. Zum Gerben eignet sich nur die innere Rinde. Zur Darstellung von Birkentheer (für die Juchtenfabrikation) benutzt man nur die weifse, betulinreiche Aufsenrinde. — Bestandtheile: STÄHELIN, HOFSTETTER, *A.* 51, 78.

3. **Callutansäure** $C_{14}H_{14}O_9$ in Calluna vulgaris. Siehe Bd. II, S. 1325.

4. **Chinagerbsäure** s. Glykoside S. 338.

5. **Chinovasäure** s. Glykoside S. 339.

6. **Dividivi**. Mit diesem Namen bezeichnet man die in Südamerika und Westindien einheimischen Früchte von Caesalpinia coriaria *Willd.* Das Parenchym derselben hält 19% Gerbstoff (WAGNER). Die Früchte werden zum Gerben und Schwarzfärben benutzt. Sie enthalten Gallussäure (STENHOUSE, *A.* 45, 16) und Ellagengerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ (LÖWE, *Fr.* 14, 40).

7. **Eichengerbstoff**. Die gerbstoffreichsten Rinden kommen von Quercus pedunculata *Ehr.*, Q. sessiliflora *Sm.*, Q. Cerris *L.* (Mitteleuropa) und Q. rubra *L.* (Nordamerika). Der Gerbstoff findet sich nur im jungen Gewebe und fehlt gänzlich in der Borke. Die reichsten Rinden („Spiegelrinde") gewinnt man von den jungen borkefreien Stämmen und Zweigen. Gerbsäuregehalt: 6—11% (WAGNER; vgl. OSER, *J.* 1876, 903).

Die **Eichenrinde** enthält einen leicht in Wasser löslichen und einen darin schwer löslichen Gerbstoff (NEUBAUER, *Fr.* 10, 37), jedenfalls aber kein Galläpfeltannin (LÖWE, *Fr.* 11, 381. Die Rinde enthält einen durch Brom fällbaren Gerbstoff und einen dem Tannin nahestehenden Körper, welcher durch Brom und Wasser zerstört wird, unter Bildung von CO_2 und Oxalsäure (BÖTTINGER, Privatmittheilung). Nach GRABOWSKI (*A.* 145, 1) zieht Wasser aus der Eichenrinde Eichenroth und ein Glykosid — Eichengerbsäure (s. Glykoside S. 339) — aus. Eichenrinde enthält aufserdem Quercit, Gallussäure (BÖTTINGER, *A.* 202, 270; ETTI, *M.* 1, 264), einen in Aether löslichen Körper, dessen wässerige Lösung, beim Kochen, Ellagsäure abscheidet (LÖWE, *Fr.* 20, 211), Glykose (BÖTTINGER, *B.* 14, 1598) und Lävulin (ETTI, *B.* 14, 1827).

8. Der Gerbstoff des **Erlenholzes** ist ein Glykosid (s. S. 342).

9. **Fichtenrinde** (von Abies excelsa *Lam.* in Europa, von A. alba *Mill.* und A. canadensis *Mich.* in Nordamerika) hält 7,3% Gerbstoff (WAGNER).

Fichtengerbsäure $C_{21}H_{20}O_{10}$. **Bromderivat** $C_{21}H_{14}Br_6O_{10}$. *Bildung.* Beim Versetzen eines kalt bereiteten, wässerigen Auszuges der Fichtenrinde mit Brom (BÖTTINGER, *B.* 17, 1127). — Leicht löslich in verdünnten Alkalien, Alkohol, Eisessig und Essigäther. Verliert, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 190°, CO_2 und CH_3Cl. Liefert mit Essigsäureanhydrid das **Acetyldervat** $C_{21}H_5Br_5(C_2H_3O)O_{10}$.

Fichtenroth $C_{42}H_{34}O_{17}$. *Bildung.* Beim Kochen eines wässerigen Auszuges der Fichtenrinde mit Salzsäure (BÖTTINGER, *B.* 17, 1128). Man reinigt den erhaltenen Nieder-

schlag durch Behandeln mit Alkohol und Aether. — Braun. Unlöslich in Alkohol. Liefert mit Essigsäureanhydrid die Derivate $C_{42}H_{26}(C_2H_3O)_6O_{16}$ und $C_{42}H_{27}(C_2H_3O)_7O_{17}$. Mit Brom entsteht das Derivat $C_{42}H_{24}Br_{10}O_{17}$.

10. **Filixgerbsäure** ist ein Glykosid (s. S. 341).

11. **Fraxinusgerbsäure** $C_{26}H_{32}O_{14}$. *Vorkommen.* In den Blättern von Fraxinus excelsior *L.* (GINTL, REINITZER, *M.* 3, 745). — *Darstellung.* Der wässerige Auszug der Blätter wird mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag einige Male mit heifser Essigsäure (von 10%) behandelt, wobei das meiste mitgefällte äpfelsaure Blei ungelöst bleibt. Die essigsaure Lösung fällt man fraktionnirt mit NH_3 und entfernt die letzten, fast farblosen Niederschläge. Die ersten, stark gefärbten, Niederschläge reinigt man durch Behandeln mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Essigsäure und Fällen der Lösung mit NH_3. Die Bleiniederschläge werden dann durch H_2S zerlegt, die Lösung im Vakuum verdunstet und der Rückstand in, mit CO_2 gefüllten, Kolben mit absolutem Alkohol ausgezogen. Man verdunstet die Alkohollösung im Kohlensäurestrome, löst den Rückstand in Wasser und verdunstet die wässerige Lösung im Vakuum. — Gelbbraune, glänzende, amorphe Masse, die zerrieben ein goldgelbes, zerfliefsliches Pulver bildet. Löslich in Wasser und daraus durch HCl, H_2SO_4 oder NaCl fällbar. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und absolutem Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, unter gleichzeitiger Fällung; auf Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien wird die Färbung blutroth. Wird nicht gefällt durch Brechweinstein, liefert aber mit Bleizucker einen goldgelben Niederschlag, der sich an der Luft rasch oxydirt. Reducirt in der Wärme FEHLING'sche Lösung. Geht bei 100° in ein in kaltem Wasser fast unlösliches **Anhydrid** $C_{26}H_{80}O_{13}$ über. Wird durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 oder mit Baryt zersetzt, ohne dass eine Zuckerart abgeschieden wird. Entwickelt, beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure, Chinon. Bei wiederholtem Abdampfen einer neutralen oder sehr schwach alkoholischen Lösung entsteht u. a. eine Verbindung $C_{63}H_{72}O_{27}$.

Acetylderivat $C_{26}H_{28}(C_2H_3O)_4O_{14}$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Fraxinusgerbsäure mit Essigsäureanhydrid auf 100° (GINTL, REINITZER, *M.* 3, 752). — Gelblichweifse, amorphe Masse. Schmilzt wenig oberhalb 100°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Benzoylderivat $C_{26}H_{28}(C_7H_5O)_4O_{14}$. *Darstellung.* Aus der Gerbsäure und Benzoësäureanhydrid (G., R.). — Hellbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol.

Tribromfraxinusgerbsäure $C_{26}H_{29}Br_3O_{14}$. **Acetylderivat** $C_{26}H_{25}Br_3(C_2H_3O)_4O_{14} + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Fraxinusgerbsäure in Essigsäureanhydrid (G., R.). — Hell orangerothes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol.

Verbindung $C_{63}H_{72}O_{27}$. *Bildung.* Entsteht bei wiederholtem Abdampfen einer neutralen oder sehr schwach alkalischen Lösung der Fraxinusgerbsäure an der Luft (GINTL, REINITZER). — Braunes Pulver, unlöslich in Wasser, Aether und Benzol; löslich in starkem Alkohol, Eisessig, Essigäther und in Alkalien. Verhält sich gegen Eisenchlorid und FEHLING'sche Lösung wie Fraxinusgerbsäure.

Benzoylderivat $C_{63}H_{66}(C_7H_5O)_6O_{27}$. Hellbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in $CHCl_3$.

Verbindung $C_{26}H_{32}O_{16}$. *Vorkommen.* In den Blättern von Fraxinus excelsior (GINTL, REINITZER). Wird neben der Fraxinusgerbsäure ausgezogen und bleibt beim Auflösen dieser Säure in absolutem Alkohol zurück. — Glänzende, braunschwarze Masse. Leicht löslich in Wasser zu einer gelbbraunen, neutral reagirenden Lösung. Wird aus der wässerigen Lösung durch NaCl und Mineralsäuren gefällt. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in Alkohol von 92—93%. Sehr wenig löslich in Essigsäureester. Geht bei 100° in die Verbindung $C_{26}H_{30}O_{15}$ über. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Giebt mit Bleizucker einen braungrünen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine schmutzig braungrüne Fällung, welche durch Alkalien blutroth wird.

12. Die **Galläpfel** entstehen durch den Stich der Weibchen der Gallwespe (Cynips gallae tinctoriae *Oliv.*), welche in die Rinde von jungen Zweigen von Eichen u. s. w. ein Ei legen. Es entsteht hierdurch eine Anschwellung, in welchem das junge Insekt sich völlig entwickelt, alsdann die Anschwellung („Galle") durchbohrt und entschlüpft. Die nicht durchbohrten Gallen sind die gerbstoffreichsten. Am gesuchtesten sind die kleinasiatischen Galläpfel, welche sich auf Quercus infectoria *Oliv.* bilden. Die mitteleuropäischen Galläpfel werden durch den Stich von Cynips Kollari *Hart.* auf Quercus sessiliflora, Q. pubescens erzeugt. Die grofsen ungarischen Galläpfel werden von Cynips hungarica *Hart.* auf

Quercus pedunculata *Ehrh.* gebildet. Die sehr gerbstoffreichen chinesischen Galläpfel entstehen an den Blättern und Blattstiehlen von Rhus semialata *Mur.* (?) durch den Stich einer Blattlaus Aphis chinensis *Doubl.*

13. Gambir (Terra japonica) wird durch Auskochen der jungen Triebe und Blätter von Uncaria Gambir *Roxburgh* (auf den holländischen Inseln der Riouw-Lingga-Gruppe) dargestellt. Findet die gleiche Verwendung wie Katechu. — Nach GAUTIER (*Bl.* 30, 567) erhält Gambir drei durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennbare Katechine, die in mikroskopischen Nadeln krystallisiren.

a-Katechin $C_{40}H_{38}O_{18} + 2H_2O$ ist in gröfster Menge vorhanden (12%); Schmelzp.: 204—205°. 100 Thle. Wasser lösen bei 50° 9,9 Thle.

b-Katechin $C_{42}H_{38}O_{16} + H_2O$. Schmelzp.: 176—177°. Ist zu 2% im Gambir enthalten.

c-Katechin $C_{40}H_{38}O_{16} + H_2O$. Schmelzp.: 163°. 100 Thle. Wasser von 50° lösen 5,3 Thle. Gehalt: 6,5% vom Gambir.

14. Gelbholz. a. Echtes Gelbholz, Färber-Maulbeerbaum (Morus tinctoria *L.* = Maclura aurantiaca *Nutt.*). Kommt aus Cuba, Jamaica, Portorico und wird in der Färberei benutzt. Hält Maklurin, Morin und eine Gerbsäure $C_{15}H_{12}O_7$.

1. **Maklurin** (Moringerbsäure) $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$. *Darstellung.* Das geraspelte Gelbholz wird 2—3 Mal mit Wasser ausgekocht, die Auszüge bis auf die Hälfte vom Gewicht des angewandten Holzes verdampft und stehen gelassen. Es scheiden sich Morin und Morinkalk aus. Das Filtrat dampft man ein und setzt HCl hinzu. Dadurch fällt Maklurin aus (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 352). — LÖWE (*Fr.* 14, 118) schüttelt das Filtrat vom Morinniederschlag mit Essigäther aus, verdunstet den Essigäther, löst den Rückstand in kaltem Wasser und fällt die Lösung durch festes Kochsalz. Hierbei scheidet sich zunächst eine braune, amorphe Gerbsäure $C_{15}H_{12}O_7$ ab und später Maklurin. — BENEDIKT (*A.* 185, 114) empfiehlt, die schlammigen Bodensätze, welche sich gelegentlich der Darstellung von Gelbholzextrakt im Grofsen bilden, mit verdünnter Salzsäure anzurühren und dann wiederholt aus heifsem Wasser umzukrystallisiren. — Die Ablagerungen in der Mitte der Blöcke von Gelbholz bestehen gröfstentheils aus Maklurin. Man braucht sie nur wiederholt aus salzsäurehaltigem Wasser umzukrystallisiren (WAGNER, *J.* 1850, 529). — Hellgelbes Krystallpulver. Verliert bei 130° das Krystallwasser, schmilzt bei 200° (W.) und zersetzt sich oberhalb 270° unter Bildung von CO_2 und Brenzkatechin. 1 Thl. löst sich in 190 Thln. Wasser von 14° (B.); leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenoxyduloxydlösung einen grünschwarzen Niederschlag. Wird durch Alkaloïde, Leimlösung und Albuminate gefällt; kann aber nicht zum Gerben benutzt werden. (L.) Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Die Lösungen in Alkalien bräunen sich an der Luft. Zerfällt, beim Kochen mit konzentrirter Kalilauge (H., P.) oder beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° (B.), glatt in Phloroglucin und Protokatechusäure. $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O = C_6H_6O_3 + C_7H_6O_4$. Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure entstehen Phloroglucin und Machromin. Beim Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam werden Phloroglucin und ein Körper $C_{14}H_{12}O_5$ gebildet. Die Lösung in Vitriolöl scheidet nach einigem Stehen Rufimorinsäure aus. Schwache Säure; · treibt indessen, beim Kochen mit $BaCO_3$ und Wasser, 1 Mol. CO_2 aus (B.). Färbt gebeizte Zeuge sehr schwach schmutzig braungelb. — Kalk- und Eisenoxydsalz: WAGNER. — $Pb.C_{13}H_8O_6 + H_2O$. Gelbe, blättrige Krystalle, erhalten durch Versetzen einer siedenden Maklurinlösung mit heifser, verdünnter Bleizuckerlösung (HLASIWETZ, PFAUNDLER); — $Pb_5(C_{13}H_7O_7)_2 + 2H_2O = 2C_{13}H_6O_6.Pb_2 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$. Eigelber Niederschlag, gebildet durch Eingiefsen einer alkoholischen Maklurinlösung in überschüssige alkoholische Bleizuckerlösung (LÖWE).

Acetylmaklurin $C_{15}H_{12}O_7 + {}^1/_2H_2O = C_{13}H_9(C_2H_3O)O_6 + {}^1/_2H_2O$. *Bildung.* Aus Maklurin und Acetylchlorid bei 100° (HLASIWETZ, PFAUNDLER *J.* 1864, 560). — Dickflüssiges Oel.

Brommaklurin $C_{13}H_7Br_3O_6 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen von, unter Wasser befindlichem, Maklurin mit (3 Mol.) Brom (BENEDIKT, *A.* 185, 117). — Mikroskopische Nadeln (aus wässerigem Alkohol).

Machromin $C_{14}H_{10}O_5 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man kocht eine nicht zu koncentrirte Maklurinlösung mit Zink und Schwefelsäure, versetzt die hochrothe Lösung mit $^1/_3$ Vol. Alkohol und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Bleizucker Machromin gefällt, während Phloroglucin in Lösung bleibt. Der Bleiniederschlag wird durch H_2S zerlegt, die Lösung eingedunstet und das Auskrystallisirte aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 558). — Farblose, flimmernde Kryställchen. Sehr schwer löslich in Wasser und

Alkohol, etwas leichter in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Die heifs bereitete, wässerige Lösung färbt sich an der Luft tief veilchenblau. In der sehr verdünnten, alkoholischen Lösung bewirkt Eisenchlorid eine violettrothe, später königsblau werdende Färbung. Dieses blaue Oxydationsprodukt wird durch Natriumamalgam (oder Zn und HCl) wieder zu Machromin reducirt.

Reduktionsprodukt $C_{14}H_{12}O_5$ (?). *Darstellung.* Man erhitzt eine Lösung von Maklurin in 10 Thln. Wasser mit Natriumamalgam, sättigt die gelbe Lösung, bei Luftabschluss, mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. In den Aether gehen Phloroglucin und der Körper $C_{14}H_{12}O_5$ über, von denen nur Letzterer durch Bleiactetat fällbar ist (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 559). — Amorph. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine grasgrüne, auf Zusatz von Soda roth werdende Färbung. Reducirt Silber- und alkalische Kupferlösung.

Rufimorinsäure $C_{16}H_{14}O_9$ (?). *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Maklurin in kaltem Vitriolöl oder beim Kochen von Maklurin mit verdünnter Salzsäure (WAGNER, *J.* 1851, 420; vgl. J. 1850, 530; 1864, 556). — Dunkelrothe Masse. Leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser, sehr wenig in Aether. Leicht löslich in Alkalien mit karminrother Farbe. Geht beim Kochen mit Barytwasser zum Theil wieder in Maklurin über. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und eine Nitrosäure. — Die Lösung der Säure in alkalihaltigem Wasser giebt mit Bleizucker einen rothen Niederschlag $C_{16}H_{14}O_9.2PbO$ (?) und mit Kupferacetat einen braunrothen Niederschlag $2C_{16}H_{14}O_9.3CuO$ (?).

Produkt $C_{26}H_{14}O_{15}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Maklurin mit Vitriolöl auf 160—170° und zuletzt auf 190° (HLASIWETZ, *A.* 143, 308). — Braun; löslich in NH_3 und daraus durch Säuren fällbar. Giebt beim Schmelzen mit Kali weder Phloroglucin, noch Protokatechusäure.

2. **Gerbsäure** $C_{15}H_{12}O_7$ (?). *Darstellung.* Siehe Maklurin (LÖWE, *Fr.* 14, 127). — Braungelbe, glänzende, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser; die Lösung giebt Niederschläge mit Eiweifs, Leim, Alkaloïden. Eisenchlorid erzeugt einen braunschwarzen Niederschlag. Wird von frischer Thierhaut aufgenommen. — $2C_{15}H_{12}O_7.5PbO$. *Darstellung.* Durch Eingiefsen einer alkoholischen Lösung der Gerbsäure in heifse, alkoholische Bleizuckerlösung.

3. **Morin** (Morinsäure) $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O(C_{13}H_8O_6 + H_2O)$. *Darstellung.* Der bei der Verarbeitung des wässerigen Gelbholzauszuges erhaltene Morinniederschlag (siehe Maklurin) wird mit heifser Salzsäure behandelt, dann in heifsem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit $^1/_{10}$ Vol. Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisirt Morin aus. Das Filtrat erhitzt man zum Kochen und setzt wieder etwas Wasser hinzu. Das partielle Fällen des Morins wird in gleicher Weise fortgesetzt, bis zuletzt amorphe Massen auftreten (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 352; BENEDIKT, HAZURA, *M.* 5, 167). — Glänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). 1 Thl. löst sich in 4000 Thln. Wasser bei 20° und in 1060 Thln. Wasser bei 100° (WAGNER, *J.* 1850, 529). Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether, unlöslich in CS_2. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief olivengrün gefärbt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 353). Sehr leicht löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung reducirt Silberlösung in der Kälte und FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. Liefert bei der trockenen Destillation Resorcin und wenig Paramorin. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und (a-)m-Dioxybenzoësäure $C_7H_6O_4$. Liefert, beim Behandeln mit Natriumamalgam, Phloroglucin (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 557) und eine Resorcincarbonsäure (BENEDIKT, HAZURA). Auch beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Phloroglucin und Resorcin, neben etwas Oxalsäure. Nach LÖWE (*Fr.* 14, 119), welcher dem Morin die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ giebt, entspricht die aus Alkohol krystallisirte Substanz der Formel $C_{15}H_{10}O_7 + H_2O$ und die aus Wasser krystallisirte der Formel $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$. Färbt gebeizte Zeuge intensiv gelb.

Salze: HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 557. — $K.C_{12}H_9O_6$ krystallisirt aus der warmen Lösung von Morin in koncentrirter, wässeriger Potaschelösung in gelben Nadeln. — $Ca(C_{12}H_9O_6)_2$. Gelber Niederschlag. — $Zn(C_{12}H_9O_6)_2$. Citronengelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol. — $PbO.C_{15}H_{10}O_7.H_2O$ (?). Eigelber Niederschlag, erhalten durch Eingiefsen von alkoholischer Bleizuckerlösung in alkoholische Morinlösung; — giefst man, umgekehrt, das Morin in überschüssige, heifse, alkoholische Bleizuckerlösung, so entsteht ein orangerother Niederschlag $2PbO.C_{15}H_{10}O_7$ (LÖWE).

Tetrabrommorin $C_{15}H_6Br_4O_7 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von 90 g Brom in eine Lösung von 50 g Morin in 500 ccm Alkohol (BENEDIKT, HAZURA, *M.* 5, 667; vgl. HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 557). Man fällt die alkoholische Lösung mit Wasser, löst den erhaltenen Niederschlag in verdünnter Kalilauge und fällt die filtrirte

Lösung mit verdünnter H_2SO_4. Der Niederschlag ist **Tetrabrommorinäthyläther** $C_{15}H_5Br_4O_7 . C_2H_5 + 4H_2O$; er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, bräunt sich bei 100° und schmilzt bei 135° unter Zersetzung. 50 g dieses Aethylesters rührt man mit 50 ccm koncentrirter Zinnchlorürlösung an, setzt 100 ccm rauchende Salzsäure hinzu und erwärmt unter allmählichem Zugiefsen von 250 ccm Salzsäure. Dann verdünnt man mit Wasser, löst das gefällte Tetrabrommorin, nach dem Waschen und Trocknen, in siedendem Alkohol und verdünnt mit heifsem Wasser bis zur beginnenden Trübung. — Feine Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt bei 258°. Löslich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Färbt Seide und Wolle, aus sauren Bädern, auch ohne Beizen, gelb.

Morinsulfonsäure $C_{15}H_{10}SO_{10} + 2H_2O$. *Bildung.* Bei einstündigem Erwärmen von 10 g wasserfreiem Morin mit 11 ccm Vitriolöl auf dem Wasserbade (BENEDIKT, HAZURA, *M.* 5, 670). — Scheidet sich, beim Eindampfen der wässerigen Lösung, als gallertartige Masse ab, die aus feinen Fäden besteht. Wird bei 100° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether. Liefert mit Brom Tribromphloroglucin und mit Salpetersäure Trinitrophloroglucin. — $K_2.C_{15}H_8SO_{10} + \frac{1}{2}H_2O$. Schwefelgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Ba. $C_{15}H_8O_{10}$. Sehr schwer löslich in Wasser. Versetzt man die Lösung der Morinsulfonsäure mit Aetzbaryt bis zu schwach alkalischer Reaktion, so fällt das Salz $Ba_2.C_{15}H_6SO_{10}$ in gelben Flocken aus.

Isomorin. *Bildung.* Beim Verdampfen einer alkoholischen, mit HCl angesäuerten und mit Natriumamalgam behandelten Morinlösung, ehe völlige Reduktion zu Phloroglucin eintritt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 557). — Purpurrothe Prismen. Geht, beim Erhitzen für sich oder mit Alkohol, rascher beim Behandeln mit Alkalien, in Morin über.

Paramorin $C_{12}H_8O_5$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Destilliren von 1 Thl. Morin mit 4—5 Thln. Sand (BENEDIKT, *B.* 8, 606). Das Destillat wird aus Wasser umkrystallisirt, wobei zuerst Paramorin auskrystallisirt, während Resorcin in Lösung bleibt. — Gelbliche, wollige Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether und in siedendem Wasser. Die Lösung in Alkalien ist sattgelb gefärbt. Verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Wird von Eisenchlorid nur wenig gefärbt. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Löst sich, ohne Färbung, in Vitriolöl. — Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung nur einen geringen, farblosen, krystallinischen Niederschlag.

b. Ungarisches Gelbholz (Fisetholz, Perückenbaum, Rhus cotinus *L.*). Wird in der Färberei verwendet. Hält Fustin (s. Glykoside, S. 337).

15. Die **Granatwurzelrinde** (von Punica Granatum *L.*), bekannt als wurmtreibendes Mittel, enthält viel einer Glykosidgerbsäure S. 343.

16. Hemlockgerbsäure $C_{20}H_{18}O_{10}$. *Vorkommen.* In der Rinde der Hemlocktanne (Schierlingstanne, Abies canadensis *L.*) (BÖTTINGER, *B.* 17, 1041). — Wird der wässerigen Lösung schwer durch Essigäther entzogen. Verhält sich gegen Alkalien und verdünnten Mineralsäuren wie Eichenrindegerbsäure.

Tetrabromhemlockgerbsäure $C_{20}H_{14}Br_4O_{10}$. *Bildung.* Beim Schütteln einer wässerigen Lösung der Gerbsäure mit Brom (BÖTTINGER *B.* 17, 1041). — Röthlichgelb. Leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Eisessig, Aceton, wenig in Aether, unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und CS_2. Entwickelt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, CO_2 und CH_3Cl. Liefert, in $CHCl_3$ gelöst, mit Brom das in Aether leicht lösliche Hexabromderivat $C_{20}H_{12}Br_6O_{10}$ (?).

Pentacetylderivat $C_{30}H_{24}Br_4O_{15} = C_{20}H_9Br_4O_{10}(C_2H_3O)_5$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Tetrabromhemlockgerbsäure mit Essigsäureanhydrid (B., *B.* 17, 1042). — Leicht löslich in einem Gemisch aus Alkohol und Essigäther.

Hemlockroth $C_{40}H_{30}O_{17}$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Hemlockgerbsäure mit konc. HCl (BÖTTINGER, *B.* 17, 1125). — Rothes Pulver. Löslich in kalter, verdünnter Natronlauge und in warmer Sodalösung. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180° werden CO_2 und CH_3Cl abgespalten. Beim Versetzen einer Lösung von Hemlockroth in $CHCl_3$ mit Brom fallen die Bromderivate $C_{40}H_{20}Br_{10}O_{17}$ und $C_{40}H_{16}Br_{14}O_{17}$ nieder, von welchen Letzteres in Aether löslicher ist als Ersteres.

Acetylderivat $C_{40}H_{23}(C_2H_3O)_7O_{11}$. *Bildung.* Aus Hemlockroth und Essigsäureanhydrid (B., *B.* 17, 1126). — Unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigäther.

17. Die **Hopfenzapfen** (von Humulus lupulus *L.*) enthalten ein Phlobaphen $C_{50}H_{46}O_{25}$ und eine Glykosidgerbsäure $C_{25}H_{24}O_{13}$ S. 343. — Gerbsäuregehalt: 4,25 % (WAGNER).

18. Die Gerbsäure der **Kaffeebohnen** ist ein Glykosid S. 343.

19. Der Gerbstoff $C_{13}H_{12}O_6$ der **Rosskastanie** (Aesculus hippocastanum) findet sich in fast allen Theilen dieses Baumes (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 76), ferner in der Wurzelrinde des Apfelbaumes (ROCHLEDER, *Z.* 1866, 369) und in den Nadeln der Tanne (Abies pectinata) (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 728). Auch den Gerbstoff aus den Blättern von Epacris und in Ledum palustre hält ROCHLEDER (*Z.* 1866, 382) für identisch mit Kastaniengerbstoff. — Der Kastaniengerbstoff ist amorph, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Fällt Leimlösung. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin und Protokatechusäure. $K_2Cr_2O_7$ erzeugt in der wässerigen Lösung einen braunen Niederschlag, das Chromoxydsalz einer rothbraunen, pulverigen Säure $C_{26}H_{22}O_{13}$. Bei kurzem Kochen mit Kalilauge entsteht eine rehfarbene Säure $C_{26}H_{24}O_{13}$, die in kaltem Wasser fast unlöslich ist.

Anhydride. 1. $C_{52}H_{46}O_{23}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Kastaniengerbsäure auf 127° oder durch Fällen einer wässerigen Lösung derselben mit HCl, Zufügen von Aether, und Stehenlassen (ROCHLEDER). — Rehfarbenes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Fast unlöslich in kalter Kalilauge. Geht, beim Kochen mit Wasser, wieder in Kastaniengerbsäure über.

2. **Anhydrid** $C_{26}H_{22}O_{11}$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Kastaniengerbsäure mit Salzsäure. — Zinnoberrothe Flocken, löslich in Alkohol und löslich mit violetter Farbe in Sodalösung. — Zuweilen wird bei der Darstellung dieses Anhydrides ein isomeres Anhydrid erhalten, das cochenilleroth ist, sich nicht in Alkohol und nicht in Soda löst.

Capsuläscinsäure $C_{13}H_{12}O_8$. *Vorkommen.* In den Fruchtschalen der Rosskastanie (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 83). — *Darstellung.* Man kocht die Fruchtschalen mit Alkohol aus, destillirt die filtrirte Lösung ab und fällt den Rückstand, nach dem Lösen in Wasser, mit Bleizucker. Der mit warmer, verdünnter Essigsäure gewaschene Niederschlag wird durch H_2S zerlegt. — Farblose Krystalle. Sublimirt unzersetzt. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkel grünlichblaue Färbung.

Phylläscitannin $C_{26}H_{24}O_{13} + H_2O$. *Vorkommen.* In den kleinen Blättern der Rosskastanie, solange dieselben noch in den Blattknospen eingeschlossen sind (ROCHLEDER, *Z*, 1867, 84). — Amorph.

20. Katechu. Wird durch Auskochen des zerkleinerten, älteren Holzes von Acacia Catechu *Willd*, Eindampfen des wässerigen Extraktes und Troknen desselben auf großen Blättern bereitet (besonders in Pegu, Hinterindien). — Dient als Gerbmaterial und, in viel größerem Maßstabe, in der Färberei. Hält Katechin von verschiedener Zusammensetzung und Katechugerbsäure

Katechin $C_{21}H_{20}O_9 + 5H_2O$ oder $C_{18}H_{18}O_8$ (s. S. 440). *Vorkommen.* Im Katechu. Im Mahagoniholz (CAZENEUVE, *B.* 8, 828). — *Darstellung.* Man lässt 1 Thl. Katechu mit 8—10 Thln. kaltem Wasser einige Tage stehen, filtrirt das ungelöste Katechin ab, presst es, trocknet bei mäßiger Wärme und digerirt es mit Essigäther. Nach 12stündigem Stehen wird der Essigäther abfiltrirt, das Filtrat abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Zur Reinigung löst man das Katechin in Aether und krystallisirt es noch wiederholt aus Wasser um, oder man fällt seine wässerige Lösung mit, durch Essigsäure angesäuertem, Bleizucker und löst den Niederschlag in Essigsäure, wobei Beimengungen zurückbleiben (LÖWE, *Fr.* 13, 113; LIEBERMANN, TAUCHERT, *B.* 13, 694). — Analysen und Verhalten des Katechins: NEUBAUER, *A.* 96, 337; KRAUT, DELDEN, *A.* 128, 285; ETTI, *A.* 186, 327; SCHÜTZENBERGER, RACK, *Bl.* 4, 5. — Kleine Nädelchen, die, aus heißem Wasser krystallisirt, $5H_2O$ enthalten (L., T.). Schmelzp.: 217° (SCH., R.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Essigäther. Löslich in 5—6 Thln. kaltem und in 2—3 Thln. heißem Alkohol; in 120 Thln. kaltem und in 7—8 Thln. heißem Aether (WACKENRODER, *A.* 37, 311). Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt (WACKENRODER, *A.* 31, 78). Die Lösung in festen Alkalien färbt sich an der Luft dunkel unter Bildung verschiedener Produkte (SVANBERG, *A.* 24, 218). Reducirt, in der Hitze, die Lösungen der edlen Metalle. Löst sich unzersetzt in verdünnter Schwefelsäure; beim Kochen damit wird Katechuretin gebildet. Liefert mit HCl und $KClO_3$ eine Verbindung $C_{20}H_{19}Cl_4O_{12}$ (?), die in Alkohol löslich ist und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt wird. Sie gleicht ganz dem Produkte aus Jutefaser und Chlor (CROSS, BEVAN, *Soc.* 41, 92). Brom erzeugt aus Katechin Bromkatechuretin. Beim Erhitzen mit Wasser und Jodphosphor auf 100° entsteht ein Reduktionsprodukt $C_{21}H_{20}O_8$ (?). Mit Essigsäure und Baryumsuperoxyd wird ein Körper $C_{21}H_{20}O_{10}$ gebildet, während Chromsäure die Verbindung $C_{21}H_{14}O_{10}$ liefert. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Phlorogluein $C_6H_6O_3$ und Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ (HLASIWETZ, *A.* 134, 118). Bei der trockenen Destillation werden **Brenzkatechin**

$C_6H_4(OH)_2$, Essigsäure und Phenol (A. MILLER, *A.* 220, 115) erhalten. — Katechin erzeugt in Leimlösung und mit Alkaloïden keine Niederschläge. — $2C_{21}H_{20}O_9.3PbO$ (?). Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der wässerigen Katechinlösung mit Bleizucker und etwas Essigsäure (LÖWE). — Leicht löslich in Essigsäure.

Diacetylkatechin $C_{25}H_{24}O_{11} = C_{21}H_{18}(C_2H_3O)_2O_9$. *Darstellung.* Durch $^1/_4$stündiges gelindes Sieden von 30 Thln. entwässertem Katechin mit 40 Thln. Natriumacetat und 60 Thln. Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, TAUCHERT, *B.* 13, 695). — Gelbliche Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 129—130°. Leicht löslich in allen nicht wässerigen Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroïn. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Unlöslich in kalten Alkalien. Unzersetzt löslich in farbloser, koncentrirter Salpetersäure.

Dibenzoylkatechin $C_{35}H_{28}O_{11} = C_{21}H_{18}(C_7H_5O)_2O_9$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzoylkatechuretin, beim Erhitzen von Katechin mit Benzoylchlorid auf 190°. Behandelt man das Produkt, nach dem Waschen mit siedendem Wasser, mit Alkohol, so geht nur das Dibenzoylkatechin in Lösung (SCHÜTZENBERGER, RACK, *Bl.* 4, 6). — Braune Flocken.

Diacetyldichlorkatechin $C_{25}H_{22}Cl_2O_{11} = C_{21}H_{16}Cl_2(C_2H_3O)_2O_9$. *Darstellung.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in eine kalte, eisessigsaure Lösung von Diacetylkatechin (LIEBERMANN, TAUCHERT). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Essigäther.

Diacetylbromkatechin $C_{25}H_{23}BrO_{11} = C_{21}H_{17}Br(C_2H_3O)_2O_9$. *Darstellung.* Man löst 3 Thle. Diacetylkatechin in Eisessig und giebt 1 Thl. Brom hinzu (LIEBERMANN, TAUCHERT). — Asbestähnliche Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 120°. Färbt sich beim Kochen mit verdünntem Alkali blutroth.

Katechinanhydride (ETTI, *A.* 186, 332). **Erstes Anhydrid** (Katechugerbsäure) $C_{21}H_{18}O_8$ (?). *Vorkommen.* Im Katechu. Beim Ausziehen des Katechu mit Wasser geht die Katechugerbsäure in Lösung. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Katechin mit Wasser, im Rohr, auf 110° (LÖWE, *Fr.* 12, 285); bei längerem Stehen einer wässerigen Katechinlösung oder rasch beim Kochen von Katechin mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, Erden, $Pb(OH_2)$ (ETTI). — *Darstellung.* Das wässerige Filtrat von der Darstellung des Katechins wird mit Essigäther ausgeschüttelt, der Essigäther verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung durch festes Kochsalz gefällt (LÖWE, *Fr.* 13, 119). — Man kocht 1 Stunde lang 2 Thle. Katechin mit $^1/_2$ Thle. wasserfreier Soda und 100 Thln. Wasser, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt sie dann mit HCl (ETTI). — Dunkelröthlichbraunes Pulver. Leicht löslich in Essigäther, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Die noch feuchte Katechugerbsäure ist in Wasser ziemlich löslich, die wässerige Lösung wird durch Leim und Eiweißlösung vollständig gefällt und ebenso durch verdünnte Schwefelsäure. — Das Calcium- und Baryumsalz sind unlöslich. — $3PbO.2C_{21}H_{18}O_8$. Gelblichweißer Niederschlag, der an der Luft rasch in ein kastanienbraunes Pulver übergeht (LÖWE, *Fr.* 13, 121).

Zweites Anhydrid $C_{42}H_{34}O_{15}$ (?). *Darstellung.* Durch Erhitzen von Katechugerbsäure auf 162° (ETTI). — Verhält sich gegen Lösungsmittel, Leim u. s. w. ganz wie Katechugerbsäure. Verändert sich nicht bei 190°.

Drittes Anhydrid $C_{21}H_{16}O_7$ (?). *Darstellung.* Durch mehrstündiges Kochen von Katechin mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 24 Thle. H_2O) (NEUBAUER, *A.* 96, 356; ETTI). — Zimmtfarbig. Unlöslich in Wasser, Aether und Kalilauge.

Viertes Anhydrid (Katechuretin) $C_{42}H_{30}O_{13} + 6H_2O$(?). *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine siedende, alkoholische Lösung von Katechin (KRAUT, DELDEN, *A.* 128, 291); durch Erhitzen von Katechin, im Rohr, mit koncentrirter Salzsäure auf 160—180° (ETTI). — Dunkelrothbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Kalilauge. Bleibt bei 190° unverändert.

Dibenzoylkatechuretin $C_{35}H_{24}O_9$ (?) $= C_{21}H_{14}(C_7H_5O)_2O_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzoylkatechin (s. d.), beim Erhitzen von Katechin mit Benzoylchlorid auf 190° (SCHÜTZENBERGER, RACK). — Braun, unlöslich in Alkohol.

Bromkatechuretin $C_{21}H_9Br_7O_7$ (?). *Bildung.* Durch Versetzen von Katechin mit überschüssigem Bromwasser KRAUT, DELDEN). — Röthlich-gelbbraunes, unlösliches Pulver.

Verbindung $C_{21}H_{16}O_8$ (?). *Bildung.* Beim Einkochen eines Gemisches von 1 Thl. Katechin, 3 Thln. KOH und 30 Thln. H_2O (ETTI). — Schwarzbraunes Pulver. Löslich in Alkohol und Alkalien. Die wässerige Lösung wird durch Leimlösung und Eiweiß gefällt. Geht bei 165—170° über in $C_{42}H_{30}O_{15}$ (?).

Oxydationsprodukte. 1. $C_{21}H_{20}O_{10}$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Baryumsuperoxyd in eine Lösung von Katechin in Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, RACK, *Bl.* 4, 8). — Farbloses Pulver. Schmilzt unter 100°. Löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser.

2. $C_{21}H_{14}O_{10}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Katechin mit Kaliumdichromatlösung (Schützenberger, Rack). — Hellbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure.

Reduktionsprodukt $C_{21}H_{20}O_8$ (?). *Darstellung.* Durch Erhitzen von Katechin mit Wasser und PJ_3 (Schützenberger, Rack). — Elastische Masse von körniger Struktur. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure.

Nach Etti (*M.* 2, 547) kommt im Würfel-Gambirkatechu und im Pegukatechu einerlei **Katechin** vor. Dasselbe entspricht, bei 100° getrocknet, der Formel $C_{18}H_{18}O_8$. Es besitzt die S. 438 für das Katechin angegebenen Eigenschaften. Oberhalb 100° geht es in. Anhydride über. Es schmilzt bei 140° und wandelt sich bei 150—160° in **Katechugerbsäure** $C_{36}H_{34}O_{15}$ um, die auch im Katechu vorkommt. Diese Gerbsäure ist amorph, unlöslich in Wasser, löslich in verdünntem Weingeist. Diese Lösung wird durch Leimlösung gefällt. Bei 170—180° geht die Katechugerbsäure in das **Anhydrid** $C_{36}H_{32}O_{14}$ über. Bei 190 bis 200° erfolgt abermalige Schmelzung und Bildung des **Anhydrides** $C_{36}H_{30}O_{13}$. Letzteres erhält man auch durch längeres Kochen von Katechin mit verdünnter Schwefeläure. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefeläure (1 : 8), im Rohr, auf 140° entstehen nur Brenzkatehin und Phloroglucin. $C_{18}H_{18}O_8 = C_6H_4(OH)_2 + 2C_6H_3(OH)_3$. Gegen Eisenchlorid verhält sich Katechin wie Brenzkatechin und gegen Fichtenholz wie Phloroglucin. Beim Erhitzen mit verdünnter Säure auf 180° liefert Katechin hauptsächlich unlösliches Anhydrid und nur wenig Brenzkatechin. Beim Schmelzen mit Kali entstehen zunächst Phloroglucin und Brenzkatechin und dann Protokatechusäure. Bei der trockenen Destillation wird nur Brenzkatechin, neben Spuren von Phloroglucin, erhalten. Die Destillation mit Zinkstaub giebt blofs kleine Mengen Benzol.

Katechinazobenzol $C_{30}H_{26}N_4O_8 = C_{18}H_{16}O_8(N_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen einer Lösung von (2 Mol.) Diazobenzolchlorid in eine koncentrirte Lösung von (1 Mol. = 362 Thle.) Katechin in sehr verdünntem Weingeist (Etti, *M.* 2, 552). Man filtrirt nach 12 Stunden den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, trocknet ihn an der Luft und dann bei 70° und krystallisirt ihn aus starkem Alkohol um. — Dunkelrothbraune Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in Alkalien.

Katechine anderer Abstammung. Gautier (*Bl.* 30, 568) stellte aus **Acajouholz** ein Katechin $C_{42}H_{34}O_{16}$ dar, das bei 164—165° schmolz. — Katechin aus braunem Katechu schmolz bei 140° und entsprach der Formel $C_{42}H_{36}O_{16} = C_{21}H_{18}O_8$. Die gleiche Zusammensetzung kam einem Katechin aus gelbem Katechu zu, das aber bei 188—190° schmolz. Das Katechin $C_{21}H_{18}O_8$ lieferte, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure, Phloroglucin und Ameisensäure (Gautier, *Bl.* 28, 146).

Dem Katechu sehr ähnlich sind nach Bereitung und Anwendbarkeit Gambir und Kino.

21. Kino. Das Pterocarpuskino, Malabarkino wird auf der Malabarküste durch Einschnitte in die Rinde von Pterocarpus Marsupium *Mart.* gewonnen. Der ausfliefsende Saft verdickt sich rasch an der Luft. Das australische Kino wird aus verschiedenen Eucalyptusarten bereitet. — Kino dient, wie Katechu, zum Färben, Gerben und in der Medicin.

Malabarkino hält freies Brenzkatechin und liefert auch diesen Körper bei der trockenen Destillation (Eisfeld, *A.* 92, 101). Beim Schmelzen mit Kali wird sehr viel Phloroglucin (Hlasiwetz, *A.* 134, 122) und Protokatechusäure (Stenhouse, *A.* 177, 187) erhalten.

Kinoïn $C_{14}H_{12}O_6$. *Darstellung.* Man trägt in 2 Thle. kochende, verdünnte Salzsäure (1 : 5), 1 Thl. Malabarkino ein, kocht auf, filtrirt und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Wasser um (Etti, *B.* 11, 1879). — Farblose Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether. Wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Fällt nicht Leimlösung. Geht bei 120—130° in Kinoroth über. Beim Erhitzen mit mäfsig starker Salzsäure auf 120—130° entstehen Methylchlorid, Gallussäure und Brenzkatechin. $C_{14}H_{12}O_6 + H_2O + HCl = CH_3Cl + C_7H_6O_5 + C_6H_6O_2$.

Kinoroth $C_{28}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* Findet sich in Malabarkino und bleibt beim Eintragen desselben in kochende, verdünnte Salzsäure ungelöst (Etti, *B.* 11, 1879). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Kinoïn auf 120—130° (Etti). $2C_{14}H_{12}O_6 = C_{28}H_{22}O_{11} + H_2O$. — Rothes Harz. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Eisenchlorid schmutzig grün gefärbt. Löslich in Alkalien. Fällt Leimlösung. Schmilzt bei 160—170° und geht dabei in das Anhydrid $C_{28}H_{20}O_{10}$ über, welches auch durch Kochen von Kinoroth mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht. Dieses Anhydrid ist ebenfalls roth, amorph und fällt Leimlösung. Kinoroth liefert bei der trockenen Destillation etwas Phenol. Brenzkatechin und Methyläther.

22. **Knoppern** sind Gallen, entstanden durch den Stich einer Gallwespe (Cynips calicis *Brgdf.*) in die junge Frucht von Quercus pedunculata *Ehr.* (Oesterreich). Anwendung zum Gerben. — Die Knoppern enthalten Gallusgerbsäure $C_{14}H_{10}O_9$ (Löwe, *Fr.* 14, 46).

23. Der Gerbstoff in den Blättern von **Ledum palustre** (Leditannsäure) (Willigk, *J.* 1852, 686; Rochleder, Schwarz, *J.* 1852, 687) ist nach Rochleder (*Z.* 1866, 382) identisch mit dem Gerbstoff der Rosskastanie. Thal (*J.* 1883, 1402) ertheilt der Leditannsäure die Formel $C_{15}H_{20}O_8$; beim Behandeln mit verdünnter H_2SO_4 liefert sie **Ledixanthin** $C_{30}H_{34}O_{13}$, aber keinen Zucker.

24. **Myrobolanen** sind die Früchte von Terminalia Chebula *Willd.* (Myrobolanus Chebula *Gärt.*). Ihre Schale ist sehr gerbstoffreich. Sie dienen zum Gerben und in der Färberei. — Sie enthalten dieselbe Ellagengerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ wie die Dividivischoten (Löwe, *Fr.* 14, 44).

25. Gerbstoff der **Persea lingue** $C_{17}H_{17}O_9$ (Arata, *G.* 11, 245). Blassrosenrothes Pulver. Liefert bei der trockenen Destillation Brenzkatechin. Mit koncentrirter Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Kochen mit Kalilauge wird Phloroglucin gebildet. Gleicht dem Gerbstoffe aus Quebracho colorato, Katechu u. s. w.

26. Die Nadeln von **Pinus** sylvestris enthalten Pinitannsäure $C_7H_8O_4$ (s. Bd. I, S. 635), die sich auch in den grünen Theilen von Thuja occidentalis findet.

27. **Ratanhia.** Die Wurzel von Krameria triandria *Ruiz, Pavon* bildet die in der Medicin als adstringirendes Mittel benutzte Peru-Ratanhia. Man bereitet daraus ein wässeriges Extrakt, welches eine Glykosidgerbsäure (S. 344) und das stickstoffhaltige Ratanhin enthält.

28. Im **Rhabarber** ist eine Glykosidgerbsäure enthalten (S. 344).

29. Die Blätter von **Rhododendron ferrugineum** halten Rhodotannsäure $C_{14}H_{14}O_8$ (s. Bd. II, S. 1317).

30. **Sumach** wird durch Mahlen der getrockneten Blätter von Rhus coriaria *L.* bereitet. Die beste Sorte ist der sicilianische, dann folgen der spanische, portugiesische und griechische Sumach. — Rhus cotinus *L.* liefert den Sumach von Ungarn und Südtyrol, Coriaria myrtifolia *L.* den provençalischen Sumach. — Sumach enthält 13—16,5% Gerbstoff (Wagner) Er wird sehr viel zum Gerben und in der Färberei verwendet. — Sicilianischer Sumach enthält Galläpfelgerbsäure $C_{14}H_{10}O_9$ (Löwe, *Fr.* 12, 128).

31. Gerbstoffe der **Terra japonica**: Böttinger, *B.* 17, 1129.

32. Die **Theeblätter** enthalten Eichengerbsäure (Rochleder, *A.* 63, 205) und daneben Gallussäure, Oxalsäure, Theïn, Quercetin (Hlasiwetz, Malin, *Z.* 1867, 271). Der Gerbstoffgehalt des Thees beträgt 5—19% (Clark, *J.* 1876, 1149), meist etwa 10% (Allen *J.* 1874, 1041). Quantitative Bestimmung des Gerbstoffes im Thee: Allen.

33. Die in Apotheken verwendete **Tormentillwurzel** (von Potentilla Tormentilla *Sib.*) enthält Chinovasäure, Tormentillroth, Tormentillgerbsäure und eine Säure, die beim Kochen mit Kali Ellagsäure liefert (Rembold, *A.* 145, 5).

Tormentillgerbstoff $C_{26}H_{22}O_{11}$ (bei 120°). Amorph, röthlich. Giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung. Fällt Leimlösung.

Tormentillroth $C_{26}H_{22}O_{11}$. *Bildung.* Findet sich in der Tormentillwurzel und entsteht beim Kochen von Tormentillgerbstoff mit verdünnter Schwefelsäure. Es wird hierbei kein Zucker abgeschieden. — Rothbraun, amorph. Bildet mit Baryt eine unlösliche Verbindung. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin und Protokatechusäure. Ist wahrscheinlich identisch mit Ratanhiaroth und Kastanienroth.

34. Gerbstoff in den **Vogelbeeren**: Vincent, Delachanal, *Bl.* 47, 492.

35. **Wallonen** sind die Fruchtbecher einiger Eichen. Die griechischen Wallonen stammen von Quercus graeca *Kotschy*, die kleinasiatischen von Quercus Vallonea *Kotschy.* Sie werden zum Gerben und auch in der Färberei benutzt. Gerbstoffgehalt: 19—27% (Wagner).

36. Gerbstoff der Baumrinde der **Weichselkirsche** (Cerasus acida *Borckh.*) (Rochleder, *Z.* 1870, 177). Aus dem wässerigen Dekokt der Rinde wird zunächst durch Zinkacetat **Fuscophlobaphen** $C_{27}H_{26}O_{12}$ gefällt. Es ist dies ein amorpher, brauner Körper, in Alkohol löslich und daraus durch Aether fällbar. Oxydirt sich leicht zu $C_{27}H_{26}O_{14}$. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in ein ziegelrothes Harz $C_{21}H_{18}O_8$ +

$^1/_2 H_2O$ (bei 105°) und ein Kohlehydrat. Wird von Natriumamalgam in einen fleischrothen Körper $C_{27}H_{26}O_{11} + {}^1/_2 H_2O$ (bei 100°) übergeführt.

Nach der Abscheidung von Fuscophlobaphen, aus dem wässerigen Dekokt der Rinde, wird durch Bleizucker **Rubrophlobaphen** $C_{35}H_{34}O_{17}$ (?) und Gerbstoff gefällt. Aus dem Bleiniederschlag nimmt Essigsäure nur Rubrophlobaphen auf. Dieser Körper ist ziegelroth, löslich in Alkohol und Kalilauge.

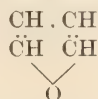
Der **Gerbstoff** $C_{21}H_{20}O_{10} + {}^1/_2 H_2O$ ist löslich in Wasser und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Mit Leimlösung giebt er nur eine Trübung. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird ein rother Körper abgeschieden, aber kein Zucker gebildet.

37. Die Rinde einiger **Weiden** (Salix caprea *L.*, S. pentandra *L.*, S. arenaria *L.*) werden zum Gerben benuzt. Sie finden auch in der Medicin Verwendung (namentlich S. fragilis *L.*, S. purpurea *L.* u. a.

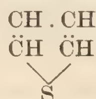
38. Gerbstoff des **Rothweins** (Oenotannin). *Darstellung.* Der mit Soda genau neutralisirte Wein wird mit NH_4Cl gefällt und die hierdurch vom Farbstoff befreite Flüssigkeit mit frisch gefälltem Kupfercarbonat digerirt. Man zerlegt hierauf den Kupferniederschlag durch H_2S (GAUTIER, *Bl.* 27, 496). — Farblose, krystallinische Häutchen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid einen bouteillengrünen Niederschlag. Wird von Leimlösung unvollständig gefällt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, aber eine heifse, ammoniakalische Silberlösung. Geht an feuchter Luft rasch in einen unlöslichen, rosenrothen und dann braunrothen Körper über. Der rosenrothe Körper ist vielleicht identisch mit dem Farbstoffe des Rothweins.

Furanreihe.

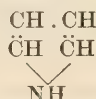
Gleich wie die Fettkörper vom Sumpfgas abgeleitet werden können, die aromatischen Verbindungen als Abkömmlinge des Benzols zu betrachten sind, so enthalten die Furanderivate die Stammsubstanz C_4H_4O. In dieser kann der Sauerstoff durch Schwefel oder Imid vertreten werden; es resultiren dann wieder Stammsubstanzen für zwei neue Reihen von Derivaten.



Furan.



Thiophen.

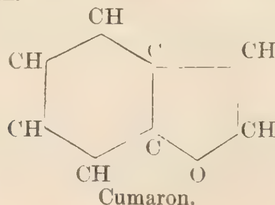


Pyrrol.

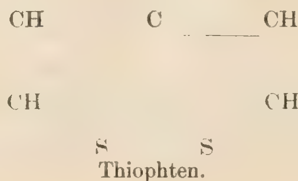
Dass ein Zusammenhang zwischen diesen drei Körpern, nicht blofs den Formeln nach, besteht, beweisen folgende Thatsachen. Bei der trockenen Destillation der Schleimsäure entsteht Brenzschleimsäure (Furancarbonsäure) $C_4H_3O.CO_2H$. Beim Erhitzen derselben Schleimsäure mit Schwefelbaryum wird das Baryumsalz einer Thiophensäure $C_4H_3S.CO_2H$ gebildet. Unterwirft man das Ammoniaksalz der Schleimsäure der Destillation, so resultirt das Amid der Carbopyrrolsäure $C_4H_4N.CO_2H$.

Durch Einführung von Alkoholradikalen, an die Stelle von Wasserstoff im Furan, Thiophen oder Pyrrol entstehen die Homologen (und Analogen) dieser Körper. Ersetzt man den Wasserstoff durch $CH_2.OH$, so resultiren primäre Alkohole, wie z. B. $C_4H_3O.CH_2.OH$. Tritt CO_2H an die Stelle von Wasserstoff, so erhält man Säuren u. s. w. Wir haben in allen diesen Abkömmlingen den Kern C_4H_4O, C_4H_4S oder C_4H_5N und die Seitenketten CH_3, CO_2H u. s. w.

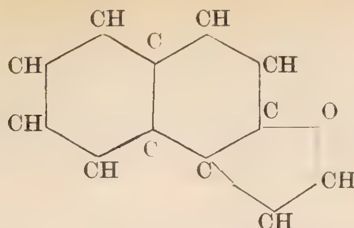
Analog dem Naphtalin, das man sich durch Zusammenwachsen zweier Benzolmoleküle entstanden denken kann, giebt es auch Furanderivate, die durch das Aneinanderlegen eines Furan- und eines Benzolmoleküls (oder mehrerer Furan- oder Benzolmoleküle) hervorgehen.



Cumaron.



Thiophten.



Naphtofuran.

Natürlich repräsentiren alle diese Verbindungen wiederum Stammsubstanzen (Kerne), aus welchen, durch den Eintritt von Seitenketten, verschiedene Derivate hervorgehen.

XVII. Einkernige Furankörper.

1. Furan (Furfuran, Tetrol, Tetraphenol) $C_4H_4O = \begin{matrix}CH:CH\\ \dot{C}H:CH\end{matrix}\rangle O$. *Bildung.* Bei der Destillation von brenzschleimsaurem Baryum mit Natronkalk (LIMPRICHT, *A.* 165, 281). $C_5H_4O_3 = C_4H_4O + CO_2$. Bei der Destillation von kienigem Fichtenholz (ATTERBERG, *B.* 13, 879). Beim Destilliren von Hydrofuran (s. u.) mit PCl_5 (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 220). $C_4H_6O + PCl_5 = C_4H_4O + PCl_3 + 2HCl$. — Flüssig; erstarrt bei raschem Verdunsten. Siedep.: 31,4—31,6° bei 756 mm; spec. Gew. = 0,9644 bei 0°; 0,9444 bei 15° (H.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natrium oder Alkalien nicht angegriffen. Verbindet sich weder mit NH_3O noch mit Anilin. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn smaragdgrün (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 16, 490).

Hydrofuran $C_4H_6O = CH_2:CH.\overline{CH.CH_2}$ (?) [—O— bridging CH and CH₂]. *Bildung.* Bei der Destillation von 1 Thl. Erythrit mit 2½ Thln. koncentrirter Ameisensäure (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 217). $C_4H_{10}O_4 + 2CH_2O_2 = C_4H_8O_2(CHO_2)_2 + 2H_2O = C_4H_6O + CO_2 + CO + 4H_2O$. Das über K_2CO_3 entwässerte Destillat wird fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 67°; spec. Gew. = 0,9674 bei 0°; 0,9503 bei 15°. Wird von koncentrirtem Kali bei 180° nicht verändert. Essigsäureanhydrid wirkt bei 200° nicht ein. Wird durch Natriumamalgam nicht verändert. Mit HJ und Phosphor entsteht glatt sekundäres Butyljodid. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Liefert mit PCl_5 Furan.

Dibromid $C_4H_6Br_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Hydrofuran in CCl_4 (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 219). — Flüssig. Siedep.: 95° bei 20 mm.

β-Bromfuran $C_4H_3BrO = \begin{matrix}CBr:CH\\ \dot{C}H:CH\end{matrix}\rangle O$. *Bildung.* Beim Destilliren von 1 Thl. β-Brombrenzschleimsäure mit 4 Thln. CaO (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 17, 43). — Flüssig. Siedep.: 103°. Riecht ätherisch.

Dibromfuran $C_4H_2Br_2O$. a. α-Derivat $\begin{matrix}CH:CBr\\ \dot{C}H:CBr\end{matrix}\rangle O$. *Bildung.* Man tröpfelt allmählich 1 Mol. Brom in eine Lösung von Monobrombrenzschleimsäure in überschüssiger Kalilauge, trocknet den erhaltenen Niederschlag bei Luftabschluss und destillirt ihn im Vakuum (HILL, HARTSHORN, *B.* 18, 448). — Erstarrt bei 7—8° und schmilzt bei 9—10°. Siedep.: 62—63° bei 15 mm; siedet unter starker Zersetzung bei 164—165° bei 764 mm. Oxydirt sich an der Luft rasch zu der Verbindung $C_4H_2Br_2O_2$, die amorph und unlöslich ist. Bedeckt man das Dibromfuran mit Wasser, so oxydirt es sich zu Maleïnsäure. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Fumarsäure. Nimmt direkt 4 Atome Brom auf.

Dasselbe Dibromfuran (?) entsteht beim Eintröpfeln von Brom (gelöst in CCl_4) in eine auf — 5° abgekühlte Lösung von Furan in CCl_4 (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7,222). — Erstarrt im Kältegemisch blätterig. Schmelzp.: + 5°; Siedep.: 64—66° bei 30 mm.

α-Tetrabromid $C_4H_2Br_6O$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Eintröpfeln von Brom in ein Gemisch aus 1 Thl. δ-Brombrenzschleimsäure und 30 Thln. Wasser (HILL, *B.* 16, 1132). $C_5H_3BrO_3 + 6Br = C_4H_2Br_6O + HBr + CO_2$. Aus α-Dibromfuran und Brom (HILL, HARTSHORN, *B.* 18, 449). — *Darstellung.* Man giefst überschüssiges Brom in eine alkalische Lösung von Brombrenzschleimsäure, lässt einige Zeit stehen und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol oder Ligroïn um. — Feine Prismen

(aus Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in HBr und Tetrabromfuran. Liefert, bei längerem Kochen mit Wasser Bromfumarsäure (Schmelzp.: 176—177°) und Brommaleïnsäure (?); beim Kochen mit Wasser und $CaCO_3$ entsteht nur Brommaleïnsäure. Wird von kalter, rauchender Salpetersäure zu Isodibrombernsteinsäure oxydirt.

β-**Isotetrabromid** $C_4H_2Br_6O$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben dem *α*-Tetrabromid, aus Dibromfuran und Brom (HILL, HARTSHORN, *B.* 18, 449) — Schmelzp.: 55°. Liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure gewöhnliche Dibrombernsteinsäure.

b. *β*-Derivat $\begin{matrix}CBr:CH\\ \dot{C}Br:CH\end{matrix}\!\!>\!O$. *Bildung.* Beim Destilliren von 1 Thl. *α*-Dibrombrenzschleimsäure mit 2 Thln. trocknem Kalkhydrat (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 15, 115). — Flüssig. Siedep.: 165—167°.

c. Beim Behandeln von Brenzschleimsäuretetrabromid mit koncentrirtem, alkoholischem Natron entstehen, in kleiner Menge, zwei isomere flüssige Dibromfurane, die bei 57—62° (bei 20 mm) und bei 62—69° (bei 20 mm) sieden (HILL, SANGER, *A.* 232, 70).

Tribromfuran C_4HBr_3O. *Bildung.* Bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf *δ*-Brombrenzschleimsäuretetrabromid oder (in sehr kleiner Menge) aus rohem Brombrenzschleimsäuretetrabromid und alkoholischem NaHO (HILL, SANGER, *A.* 232, 72). — Flüssig. Siedep.: 96—98° bei 20 mm. Entwickelt mit Brom, schon in der Kälte, HBr.

Tetrabromfuran $C_4Br_4O = \begin{matrix}CBr:CBr\\ \dot{C}Br:CBr\end{matrix}\!\!>\!O$. *Bildung.* Beim Behandeln von *α*-Dibromfuran-*α*-Tetrabromid mit alkoholischem Kali (HILL, *B.* 16, 1132). Aus *α*-Dibrombrenzschleimsäure und wässerigem Brom (HILL, SANGER, *A.* 232, 87). Aus Tribrombrenzschleimsäure und wässerigem Brom (H., S., *A.* 232, 96). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 64—65°. Unlöslich in Soda, leicht löslich in heifsem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder mit Bromwasser, Dibrommaleïnsäure (HILL, HARTSHORN, *B.* 18, 450). Nimmt direkt 2 Atome Brom auf.

Dibromid C_4Br_6O. *Bildung.* Aus Tetrabromfuran und Brom (HILL, HARTSHORN, *B.* 18, 450). — Sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 122—123°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, etwas schwerer in Alkohol oder Benzol, ziemlich schwer in CS_2 und Ligroïn. Beim Kochen mit Wasser entsteht Dibrommaleïnsäure.

Verbindungen $C_4H_3BrO_2$. a. *Bildung.* Entsteht zuweilen beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Brenzschleimsäure mit 2 Atomen Brom (LIMPRICHT, *A.* 165, 291). — Campherartig riechende Nadeln. Schmelzp.: 84°. Leicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch alkoholisches Kali bei 180° nicht verändert. Natriumamalgam erzeugt einen flüssigen Körper $C_4H_4O_2$.

b. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Behandeln von rohem Brenzschleimsäuretetrabromid mit koncentrirtem alkoholischen Natron (HILL, SANGER, *A.* 232, 71). — Breite, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwerer in CS_2 und Ligroïn. Löst sich leicht und unter Zersetzung in wässerigen Alkalien. Mit HNO_3 entsteht Oxalsäure.

Dibromdinitrofuran $C_4Br_2N_2O_5 = \begin{matrix}CBr:C(NO_2)\\ \dot{C}Br:C(NO_2)\end{matrix}\!\!>\!O$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromnitrobrenzschleimsäure, beim Eintragen von *βγ*-Dibrom-*δ*-Sulfobrenzschleimsäure in rauchende Salpetersäure (HILL, PALMER, *Am.* 10, 391). — Krystallisirt aus heifsem Wasser in Prismen oder Nadeln. Scheidet sich aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 in grofsen, gelben Prismen ab. Schmelzp.: 150—151°. Schwer löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, reichlich in Benzol.

2. **Sylvan** C_5H_6O. *Bildung.* Bei der Destillation von kienigem Fichtenholz (ATTERBERG, *B.* 13, 881). — Flüssig. Siedep.: 63—63,5°. Spec. Gew. = 0,887. Färbt sich an der Luft bald gelblich. Wird von den meisten Reagenzien polymerisirt, indem harzige Produkte entstehen. Entzündet sich mit Brom. Wird von $KMnO_4$ zu Essigsäure oxydirt. Koncentrirte Salzsäure wirkt heftig ein. Leitet man Salzsäuregas in eine ätherische Sylvanlösung, so entsteht eine kleine Menge einer bei 235—245° siedenden Flüssigkeit $C_{15}H_{22}O$. Natrium, Alkalien und Essigsäureanhydrid wirken auf Sylvan nicht ein.

3. Verbindungen C_6H_8O.

1. *α*-**Dimethylfuran** $\begin{matrix}CH:C(CH_3)\\ \dot{C}H:C(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!O$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Carbopyrotritarsäure $C_8H_8O_5$ oder Pyrotritarsäure $C_7H_8O_3$ (DIETRICH, PAAL, *B.* 20, 1085). Beim Destilliren von 1 Thl. Acetonylaceton $C_6H_{10}O_2$ mit 3 Thln. $ZnCl_2$ (DIETRICH, PAAL).

— Flüssig. Siedep.: 94°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; mischt sich mit Alkohol u. s. w. Wird durch Erwärmen mit koncentrirten Mineralsäuren verharzt. Beim Erhitzen mit verdünntem HCl auf 170° entsteht Acetonylaceton. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

2. **Furfuräthan** $C_6H_8O = C_4H_3O.C_2H_5$. **Nitrofurfurdibromnitroäthan** $C_6H_4Br_2N_2O_5 = C_4H_2(NO_2)O.CHBr.CHBr.NO_2$. *Bildung.* Aus Nitrofurfurnitroäthylen und Brom (PRIEBS, *B.* 18, 1362). — Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 110—111°.

4. Furfuräthylen C_6H_6O.

Furfurnitroäthylen $C_6H_5NO_3 = C_4H_3O.CH:CH.NO_2$. *Bildung.* Aus Furfurol, Nitromethan und Kali (PRIEBS, *B.* 18, 1362). $C_4H_3O.CHO + CH_3.NO_2 = C_6H_5NO_3 + H_2O$. — Lange, gelbe, glänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 74—75°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Greift die Schleimhäute an.

Nitrofurfurnitroäthylen $C_6H_4N_2O_5 = C_4H_2(NO_2)O.CH:CH.NO_2$. *Bildung.* Durch Nitriren von Furfurnitroäthylen (PRIEBS, *B.* 18, 1362). — Hellgelbe Nädelchen. Schmilzt unter Bräunung bei 143—144°. Wird von Chromsäuregemisch zu Nitrobrenzschleimsäure oxydirt. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf.

5. Furfurbutylen $C_8H_{10}O = C_4H_3O.CH:C(CH_3)_2$ (?). *Bildung.* Erwärmt man Furfurol mit isobuttersaurem Kalium und Isobuttersäureanhydrid, so beginnt schon bei 70° CO_2 zu entweichen. Bei 150° ist die Reaktion in 4 Stunden beendet, und man erhält wesentlich Furfurbutylen (BAEYER, TÖNNIES, *B.* 10, 1364). $C_5H_4O_2 + C_4H_8O_2 = C_8H_{10}O + CO_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man kocht 300 g Furfurol mit 700 g Isobuttersäureanhydrid und 400 g frisch geschmolzenem Natriumacetat 12 Stunden lang, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört, übersättigt dann mit Natron und destillirt mit Wasser (TOENNIES, STAUB, *B.* 17, 851). — Flüssig. Siedep.: 153°. Spec. Gew. = 0,9509 bei 14,5°. Verbindet sich direkt mit N_2O_3.

Nitrit $C_8H_{10}O.N_2O_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Furfurbutylen in 2 Thln. Eisessig mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Natriumnitritlösung, unter Abkühlen (TÖNNIES, STAUB, *B.* 17, 853). Nach beendeter Reaktion giefst man die Lösung in koncentrirte Sodalösung und krystallisirt den gefällten Niederschlag aus Benzol um. — Krystallisirt aus Benzol in grofsen, glänzenden Tafeln, die an der Luft zerfallen. Schmelzp.: 94°. Zerfällt bei 145—150° in N_2O_3 und Furfurbutylen, das sofort verharzt. Unzersetzt löslich in Vitriolöl und daraus durch Wasser fällbar. Liefert mit Sn + HCl Furfurbutylenoxyd $C_8H_{10}O_2$ und die Base $C_8H_{11}NO_2$.

Furfurbutylenoxyd $C_8H_{10}O_2 = C_4H_3O.CH\langle{}^{C(CH_3)_2}_{O}$. *Bildung.* Beim Eintragen von Furfurbutylennitrit in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure (TOENNIES, STAUB, *B.* 17, 854). Man destillirt das Produkt mit Wasser, wobei Furfurbutylenoxyd übergeht, während in der sauren Lösung die Base $C_8H_{11}NO_2$ gelöst bleibt. Entsteht auch beim Behandeln der Base $C_8H_{11}NO_2$ mit Sn + HCl (T., St.). $C_8H_{11}NO_2 + H_2 = NH_3 + C_8H_{10}O_2$. — Flüssig. Siedep.: 186°. Wird von Essigsäureanhydrid, Natriumamalgam und Hydroxylamin nicht verändert. Liefert mit Brom ein krystallisirtes Produkt $C_8H_{10}O_2.Br_4$.

Base $C_8H_{11}NO_2 = C_4H_3O.C(NH_2)\langle{}^{C(CH_3)_2}_{O}$. Siehe Furfurbutylenoxyd (TOENNIES, STAUB, *B.* 17, 854). Der salzsaure Rückstand von der Darstellung des Furfurbutylenoxyds wird durch H_2S entzinnt und eingedampft. — Flüssig. Siedep.: 215—220°. Leicht mit Wasserdämpen flüchtig; geht aber beim Erhitzen theilweise in die Base C_8H_9NO über. Verhält sich wie in eine primäre Base. Wird durch Sn + HCl in Furfurbutylenoxyd und NH_3 gespalten. — $C_8H_{11}NO_2.HCl + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wassser und Alkohol. — $(C_8H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Acetylderivat $C_{10}H_{13}NO_3 = C_8H_9O_2.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Durch Behandeln des Hydrochlorids der Base $C_8H_{11}NO_2$ mit Essigsäureanhydrid (TOENNIES, STAUB, B. 17, 856). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 153°. Destillirt fast unzersetzt bei 305 bis 310°. Leicht löslich in Salzsäure.

Base $C_8H_9NO = C_4H_3O.C\langle{}^{C(CH_3)_2}_{N}$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Base $C_8H_{11}NO_2$ (TOENNIES, STAUB, *B.* 17, 857). — Krystalle. Schmelzp.: 142°. Siedep.: 300—310°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Wasser. Wird von salpetriger Säure und von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Beim Kochen der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes entweicht die freie Base. — $(C_8H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle.

6. Phenylfuromethan $C_4H_3O.CH_2.C_6H_5$. **Amidophenylfuromethan** $C_{11}H_{11}NO = C_4H_3O.CH_2.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer verdünnten, wässerigen Lösung

von Furfuralkohol mit einer koncentrirten wässerigen Anilinlösung (SCHIFF, *A.* 239, 376). — Gelber flockiger Niederschlag. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Verbindung mit salzsaurem Anilin $C_{11}H_{11}NO + C_6H_5.NH_2 + HCl$. *Bildung.* Beim Vermischen der koncentrirten alkoholischen Lösungen von Amidophenylfuromethan und salzsaurem Anilin (SCHIFF). — Kleine, grüne Krystalle. Löst sich mit rother Farbe in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt.

Die Abkömmlinge des Furans, entstanden durch Eintritt von CH_2, OH, CO_2H u. s. w. an die Stelle von Wasserstoff im Furan sind bereits früher beschrieben worden.

7. **Alkohole**. **Furfuralkohol** $C_4H_3.CH_2.OH$ s. Bd. I, S. 277.
Aethylfurfurcarbinol $C_4H_3.CH(OH).C_2H_5$ s. Bd. I, S. 277.

8. **Säuren** $C_nH_{2n-6}O_3$. **Brenzschleimsäure** $C_4H_3O.CO_2H$ s. Bd. I, S. 562, 739, 1087, 1168.
Uvinsäure $(CH_3)_2.C_4HO.CO_2H$ s. Bd. I, S. 567.
Furfurpropionsäure $C_4H_3O.CH_2.CH_2.CO_2H$, **Furfurvaleriansäure** $C_4H_3O.C_4H_8.CO_2H$ s. Bd. I, S. 568.

9. **Säuren** $C_nH_{2n-8}O_3$. **Furfurakrylsäure** $C_4H_3O.CH:CH.CO_2H$ und Homologe s. Bd. I, S. 570.

10. **Säure** $C_nH_{2n-8}O_5$. **Carbopyrotritarsäure** $(CH_3)_2.C_4O(CO_2H)_2$ s. Bd. I, S. 664.

11. **Aldehyde** $C_nH_{2n-6}O_2$. **Furfurol** $C_4H_3O.CHO$ s. Bd. I., S. 788, 995, 1018.

12. **Aldehyde** $C_nH_{2n-8}O_2$. **Furfurakroleïn** $C_4H_3O.C_2H_2.CHO$; **Furfurcrotonaldehyd** $C_4H_3O.C_3H_4.COH$ s. Bd. I, S. 791.

13. **Keton**. **Furfuralaceton** $C_4H_3O.CH:CH.CO.CH_3$ s. Bd. I, S. 825.

14. **Base**. **Furfurylamin** $C_4H_3O.CH_2.NH_2$ s. Basen $C_nH_{2n-3}N$.

XVIII. Zweikernige Furankörper.

A. Alkylderivate.

1. **Cumaron** $C_8H_6O = C_6H_4\langle {CH \atop O} \rangle CH$ s. Bd. II, S. 1076.

2. β-**Methylcumaron** $C_9H_8O = C_6H_4\langle {C(CH_3) \atop O} \rangle CH$ s. Bd. II, S. 1078.

3. m-**Oxymethylcumaron** $C_9H_8O_2$ = [Benzolring mit OH, verbunden mit C.CH₃ — CH — O] . *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von m-Oxymethylcumarilsäure (HANTZSCH, *B.* 19, 2929). $OH.C_6H_3.C_2(CH_3)O.CO_2H = C_9H_8O_2 + CO_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 96—97°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen; sublimirt langsam, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur. Aeufserst löslich in Alkohol und Aether, ziemlich reichlich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkalien.

4. **Dimethylcumaron** $C_{10}H_{10}O = CH_3.C_6H_3\langle {C(CH_3) \atop O} \rangle CH$ s. Bd. II, S. 1080.

B. Carbonsäuren.

1. **Cumarilsäure** $C_9H_6O_3 = C_6H_4\langle {CH \atop O} \rangle C.CO_2H$ s. Bd. II, S. 1076.

2. β-**Methylcumarilsäure** $C_{10}H_8O_3 = C_6H_4\langle {C(CH_3) \atop O} \rangle C.CO_2H$ s. Bd. II, S. 1078.

3. m-**Oxymethylcumarilsäure** $C_{10}H_8O_4 = OH.C_6H_3\langle {C(CH_3) \atop O} \rangle C.CO_2H$ s. Bd. II, S. 1188.

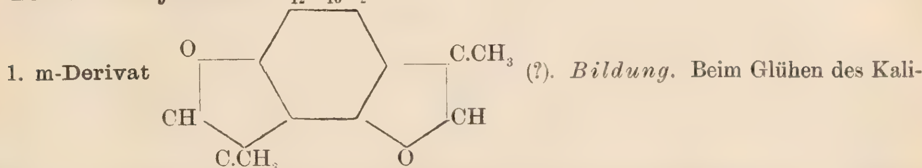
4. **Dioxymethylcumarilsäure** $C_{10}H_8O_5 = (OH)_2.C_6H_2\langle {C(CH_3) \atop O} \rangle C.CO_2H$ s. Bd. II, S. 1243.

5. **Dimethylcumarilsäure** $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3.C_6H_3\langle{}^{C(CH_3)}_{O}\rangle C.CO_2H$ s. Bd. II, S. 1080.

XIX. Dreikernige Furankörper.

A. Alkylderivate.

1. **Benzodimethyldifuran** $C_{12}H_{10}O_2$.



1. **m-Derivat** (?). *Bildung.* Beim Glühen des Kalisalzes der m-Benzodimethyl-β-Difurandicarbonsäure mit Kalk (HANTZSCH, *B.* 19, 2933). $\begin{matrix}CH_3.C \\ CO_2H.C.O\end{matrix}\rangle C_6H_2\langle\begin{matrix}C.CH_3 \\ O.C.CO_2H\end{matrix} = C_{12}H_{10}O_2 + 2CO_2$. — Erstarrt im Kältegemisch zu Prismen und schmilzt dann bei 27° (H., *B.* 20, 1337). Siedep.: 270° bei 720 mm. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

2. **p-Derivat** $C_{12}H_{10}O_2$. *Bildung.* Beim Glühen des Kaliumsalzes der p-Benzodimethyldifurandicarbonsäure mit Kalk (NOTH, *B.* 20, 1337). — Grofse, perlmutterglänzende, bläulich fluorescirende Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. **Methylnaphtofuran** $C_{13}H_{10}O = C_{10}H_6\langle{}^{C(CH_3)}_{O}\rangle CH$ und $C_{10}H_6\langle{}^{CH}_{O}\rangle C.CH_3$ siehe Bd. II, S. 1095.

3. **Diphenylfuran** $C_{16}H_{12}O = O\langle\begin{matrix}C(C_6H_5):CH \\ C(C_6H_5):CH\end{matrix}$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von Phenylacetylenbenzoylessigsäure mit rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 150 bis 160° (KAPF, PAAL, *B.* 21, 1490). $C_6H_5.C \vdots C.CH(CO_2H).CO.C_6H_5 = C_{16}H_{12}O + CO_2$. Beim Glühen von Phenylacetylenbenzoylessigsäure oder von Diphenylfurancarbonsäure mit Zinkstaub (KAPF, PAAL). Bei einstündigem Erhitzen auf 130—150° von Diphenacyl $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$ mit konc. HCl (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3057). — Grofse, lange Blätter oder flache Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 91°; Siedep.: 343—345°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe; die Lösung wird beim Erhitzen rothbraun und fluorescirt blaugrün. Wird von Alkohol und Natrium in Tetrahydrodiphenylfuran übergeführt.



Tetrahydrodiphenylfuran $C_{16}H_{16}O = C_6H_5.\overset{CH_2\,.\,CH_2}{CH.O.CH}.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine heifse, alkoholische Lösung von Diphenylfuran (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3057). Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Dickflüssig. Siedep.: 320—322°. Wird durch Kochen mit PCl_3 oder Acetylchlorid nicht merklich angegriffen.

4. **Methyldiphenylenfuran** $\begin{matrix}C_6H_4.C.CH \\ C_6H_4.C.O.C.CH_3\end{matrix}$ s. Verbindung $C_{17}H_{12}O$ Bd. III, S. 247.

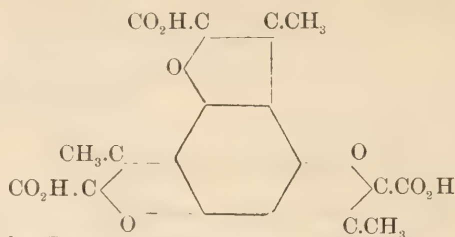
B. Carbonsäuren.

1. **Methylnaphtofurancarbonsäure** $C_{14}H_{10}O_3 = C_{10}H_6\langle{}^{C(CH_3)}_{O}\rangle C.CO_2H$ s. Bd. II, S. 1095.

2. **Benzodimethyldifurandicarbonsäure** $C_{14}H_{10}O_6 = C_6H_2\left[\langle\begin{matrix}C.CH_3 \\ O.C.CO_2H\end{matrix}\right]_2$ siehe Bd. II, S. 1284.

XX. Vierkernige Furankörper.

1. Benzotrimethylfuran $C_{15}H_{12}O_3$ =



Bildung. Beim Glühen des Kaliumsalzes der Benzotrimethyltrifurantricarbonsäure mit Kalk (LANG, *B.* 19, 2937). $C_6\left[\left<\begin{matrix}O.C.CO_2H \\ C.CH_3\end{matrix}\right.\right]_3 = C_{15}H_{12}O_3 + 3CO_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 115—120°. Sehr leicht löslich.

2. Triphenylfuran $\begin{matrix}C_6H_5.C-CH \\ C_6H_5.\ddot{C}O.\ddot{C}.C_6H_5\end{matrix}$ s. Verbindung $C_{22}H_{16}O$ Bd. III, S. 147.

3. Triphenylchlorfuran $\begin{matrix}C_6H_5.C-CCl \\ C_6H_5.\ddot{C}.O.\ddot{C}.C_6H_5\end{matrix}$ s. Verbindung $C_{22}H_{15}ClO$ Bd. III, S. 147.

4. Benzotrimethyltrifurantricarbonsäure $C_{18}H_{12}O_9 = C_6\left[\left<\begin{matrix}C.CH_3 \\ O.C.CO_2H\end{matrix}\right.\right]_3$ siehe Bd. II, S. 1326.

XXI. Einkernige Thiophenkörper.

Litteratur: V. MEYER, *Die Thiophengruppe.* Braunschweig, 1887.

Thiophen, Methyl- und Dimethylthiophen findet sich im Steinkohlentheeröle. Eine allgemeine Bildungsweise des Thiophens und seiner Homologen besteht in der Destillation von Körpern, welche die Gruppe — CO.CH.CH.CO — enthalten [Buttersäure (aber nicht Isobuttersäure), Bernsteinsäure, Lävulinsäure, Benzoylpropionsäure] mit P_2S_3.

Während das Furan, in seinem Verhalten, nur wenig an das Benzol erinnert, herrscht zwischen Thiophen und Benzol die gröfste Uebereinstimmung. Schon die Siedepunkte (80 und 84°) beider Körper fallen nahe zusammen. Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Schwefelsäure wirken auf Thiophen ganz so ein, wie auf Benzol. Aus Jodthiophen, Methyljodid und Natrium entsteht das dem Toluol analoge Methylthiophen, das sich, gegen Oxydationsmittel, wie Toluol verhält. $C_4H_3S.CH_3 + O_3 = C_4H_3S.CO_2H + H_2O$. Es resultirt eine Thiophencarbonsäure, welche der Benzoësäure durchaus an die Seite gestellt werden kann. Dieselbe entsteht auch nach anderen Methoden aus Thiophen, wie die Benzoësäure aus Benzol. Das Nitrothiophen lässt sich, dem Nitrobenzol analog, zu Amidothiophen reduciren. Leitet man Thiophen durch ein glühendes Rohr, so resultirt Dithiënyl $(C_4H_3S)_2$, wie Diphenyl aus Benzol. Die Di- und Tricarbonsäuren des Thiophens entstehen durch Oxydation von Thiophenderivaten mit 2 und 3 Seitenketten.

Beim Chloriren der Homologen des Thiophens erfolgt stets eine Substitution des Wasserstoffes im Kerne. Um ω-Chlorderivate darzustellen, behandelt man die entsprechenden Alkohole mit HCl. Aus Thiophen, Chloral, Eisessig und Vitriolöl gewinnt man den Körper $CCl_3.CH(C_4H_3S)_2$.

Charakteristisch für Thiophen ist die Reaktion mit Isatin und H_2SO_4 und das Verhalten gegen Diketone von der Form — CO.CO — (s. Bd. I, S. 351). Versetzt man z. B. eine Lösung von Thiophen und Phenanthrenchinon in $CHCl_3$ mit Vitriolöl, so färbt sich die Lösung smaragdgrün (LAUBENHEIMER'sche Reaktion). Bei Methylthiophen wird die Lösung violett. Mit Benzil, Thiophen, $CHCl_3$ und H_2SO_4 entsteht eine blaue Lösung.

Das Thiophen und seine Homologen sind Bd. I, S. 351 beschrieben. Da inzwischen die dort gegebenen Thatsachen wesentlich ergänzt und berichtigt worden sind, so folgt hier eine Neubearbeitung des Kapitels.

A. Thiophenkörper $C_nH_{2n-4}S$.

1. Thiophen $C_4H_4S = \begin{matrix} CH - CH_\beta \\ \ddot{C}H.S.\ddot{C}H_\alpha \end{matrix}$. *Vorkommen.* In kleiner Menge (zu 0,5%) im Steinkohlenbenzol (V. MEYER, *B.* 16, 1471). — *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben H_2S, Kohle und CS_2, beim Einleiten von Aethylen oder Acetylen in siedenden Schwefel (V. MEYER, SANDMEYER, *B.* 16, 2176). Beim Durchleiten von Aethylsulfid durch ein glühendes Rohr (KEKULÉ, *B.* 18, 217; CALM, *B.* 18, 217). Beim Ueberleiten von Aethylen, Leuchtgas oder Ligroïndämpfe über erhitzten Pyrit (NAHNSEN, *B.* 18, 217). Beim Kochen von Crotonsäure, Buttersäure (aber nicht Isobuttersäure) oder Paraldehyd mit Schwefelphosphor; aus Aether und Schwefelphosphor bei 300° (NAHNSEN). Beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit P_2S_5 oder besser von gleichen Theilen bernsteinsaurem Natrium und P_2S_3; aus sulfobernsteinsaurem Kalium und P_2S_3 (VOLHARD, ERDMANN, *B.* 18, 454). Aus Erythrit und P_2S_5 (PAAL, TAFEL, *B.* 18, 688). Beim Glühen von α-Thiophencarbonsäure mit Kalk. $C_4H_3S.CO_2H = C_4H_4S + CO_2$. — *Darstellung.* Man schüttelt 10 Vol. reinstes Theerölbenzol 4 Stunden lang mit 1 Vol. Vitriolöl, hebt dann die Benzolschicht ab und sättigt die Säure mit $PbCO_3$. Die erhaltenen Bleisalze der Thiophensulfonsäuren destillirt man mit einer äquivalenten Menge Salmiak, verdünnt das übergegangene Destillat mit dem hundertfachen Volumen Ligroïn (vorher durch Schütteln mit rauchender Schwefelsäure gereinigt) und schüttelt es ein bis zwei Stunden lang mit Vitriolöl (10 Vol. auf 1 Vol. Destillat). Man verdünnt dann die Säureschicht sofort mit Wasser, neutralisirt mit $PbCO_3$ und destillirt das gebildete Bleisalz mit der äquivalenten Menge Salmiak. Das Destillat wird rektificirt (M.). Schüttelt man Benzol (2 Stunden lang) mit kleinen Mengen Vitriolöl (z. B. 4 Thle. auf 100 Thle. Benzol), so wird zwar nicht alles Thiophen ausgezogen, dafür aber kein Benzol, und man erhält beim sofortigen Absättigen mit Bleicarbonat ein Bleisalz, aus welchem durch Destillation mit NH_4Cl sofort reines Thiophen erhalten werden kann (V. MEYER, *B.* 17, 2642). Oder: statt die Schwefelsäure mit $PbCO_3$ zu neutralisiren, verdünnt man sie mit dem 2—3fachen Volumen Wasser und leitet sofort Wasserdampf hindurch (K. E. SCHULZE, *B.* 18, 497).

Aus der Verbrennungswärme des Thiophens folgt, dass im Thiophen keine doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome vorkommen, und seine Formel daher ist: $S\langle\begin{matrix} CH - CH \\ CH - CH \end{matrix}$ (mit $><$ zwischen den Gliedern)

oder: $S = C\langle\begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix}\rangle CH_2$ (THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 4, 342).

Schwach riechende Flüssigkeit. Siedep.: 84° (kor.). Erstarrt im Kältegemisch aus fester Kohlensäure und Aether. Spec. Gew. = 1,08844 bei 0°/4°; 1,07047 bei 15°/4°; 1,04843 bei 34,1°/4°; 1,02165 bei 56,2°/4°; 1,01668 bei 60,1°/4°; 1,00158 bei 72,5°/4°; 0,99266 bei 79,3°/4°; 0,98741 bei 84°/4° (R. SCHIFF, *B.* 18, 1601). Kapillarkonstante $\alpha^2 = 6,783 - 0,0224.t$ (SCHIFF). Kritische Temperatur: 302,8° (SCHIFF). Kritische Temperatur: 317,3°; kritischer Druck: 47,4 Atmosph. (PAWLEWSKI, *B.* 21, 2141). Molek. Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 610,640 Cal. (THOMSON, *Thermoch. Unters.* 4, 195). Dampfdichte = 3,0 (ber. = 2,9). Molek. Brechungsvermögen = 41,40 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 70). Bleibt beim Kochen mit Natrium unverändert. Wird von Salpetersäure heftig oxydirt. Verbindet sich nicht mit Methyljodid. Liefert, beim Schütteln mit Isatin und Vitriolöl, einen blauen Farbstoff (Indophenin) (Nachweis von Thiophen). Dieselbe Reaktion zeigen die meisten Thiophenderivate, doch tritt bei diesen die Blaufärbung erst in der Wärme ein. Schüttelt man heftig 10—20 ccm thiophenhaltigen Benzols mit einigen Tropfen Isoamylnitrit und etwas Schwefelsäure, so färbt sich die Schwefelsäure braunroth und später intensiv dunkelviolett (CLAISEN, *B.* 20, 2197). Beim Schütteln von 1 ccm thiophenhaltigen Benzols mit 2—3 Tropfen Nitrososchwefelsäure (dargestellt durch Auflösen von 8 Thln. KNO_2 in 100 Thln. englischer Schwefelsäure, Zusatz von 6—7 Thln. Wasser und Filtriren der Lösung, nach einiger Zeit) färbt sich die Schwefelsäure grün und dann kornblumenblau (empfindliche Reaktion; Bildung von $C_8H_5NS_2O_2$) (LIEBERMANN, *B.* 16, 1473; 20, 3231). Thiophen geht ganz ähnliche Kondensationen ein wie Benzol. So liefert es mit Chloral und Vitriolöl das Derivat $CCl_3.CH(C_4H_3S)_2$. Mit Benzoylchlorid und Chloraluminium entsteht Thienylphenylketon $C_4H_3S.CO.C_6H_5$. Mit Benzoylameisensäure und Vitriolöl entsteht die Verbindung $C_{12}H_9SO_2$, welche sich in $CHCl_3$ mit carmoisinrother, in Vitriolöl mit tiefviolettrother Farbe löst. Beim Erwärmen wird die Lösung in Vitriolöl blau. Ueberhaupt giebt Thiophen mit (H_2SO_4 und) Körpern, welche die Gruppe $R.CO.CO.R_1$ enthalten, gefärbte Kondensationsprodukte. Liefert mit Brom Substitutionsprodukte; löst sich unter tiefbrauner Färbung in Vitriolöl, dabei eine Sulfonsäure bildend, welche bei der trockenen Destillation Thiophen regenerirt.

Bei längerer Berührung mit Vitriolöl zersetzt sich das Thiophen unter Entwickelung von H_2S, dann von SO_2 und Bildung eines amorphen, unlöslichen Niederschlages. Beim Durchleiten von Thiophen durch eine glühende Röhre entsteht Dithiënyl $C_8H_6S_2$. Ein Atom Wassersoff kann aus dem Thiophen überhaupt leicht eliminirt werden. So entsteht aus Thiophen, Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2.OH$ und Vitriolöl der Körper $C_6H_5.CH_2.C_4H_3S$.

Thiophenderivate entstehen bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Diketone von der Formel $-CO.CH_2.CH_2.CO-$.

Verbindung $C_8H_5NS_2O_2 = OH.N\langle{C_4H_2S \atop C_4H_2S}\rangle O$. *Bildung.* Aus Thiophen und salpetriger Säure (LIEBERMANN, *B.* 20, 3233). — *Darstellung.* Man schüttelt je 6 g Nitrososchwefelsäure (100 Thle. englischer Schwefelsäure, 8 Thle. KNO_2, 6—7 Thle. H_2O) mit 14 g thiophenhaltigem Benzol (mit 3 % Thiophen) 15—20 Minuten lang und fällt dann mit 80 g einer 2procentigen Harnstofflösung. Der Niederschlag wird in kalter Kalilauge gelöst und daraus durch Säuren gefällt. — Dunkelbraune Flocken. Löst sich mit rother Farbe in Alkohol und mit blauer in NH_3 und in Barytwasser.

(α-?)**Chlorthiophen** $C_4H_3ClS = S\langle{CCl:CH \atop CH:\dot{C}H}$(?). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in abgekühltes Thiophen (WEITZ, *B.* 17, 794). — Flüssig. Siedep.: 130°. Indifferent. Giebt die Indopheninreaktion.

Dichlorthiophen $C_4H_2Cl_2S = S\langle{CCl:CH \atop CCl:\dot{C}H}$(?). Bildung und Verhalten wie bei Chlorthiophen (WEITZ, *B.* 17, 795). — Siedep.: 170°.

Trichlorthiophen C_4HCl_3S. Flüssig. Siedep.: 206—207° (ROSENBERG, *Bl.* 19, 650).

Tetrachlorthiophen C_4Cl_4S. *Bildung.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in Dibromthiophen (WEITZ, *B.* 17, 795). Das Produkt wird mit alkoholischem Kali gekocht, dann mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und fraktionnirt den Rückstand. — Lange, atlasglänzende Spiefse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 36°.

Tetrachlorid C_4Cl_8S. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von β-Jodthiophen in $CHCl_3$ (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 33, 150). Man wäscht die Chloroformlösung mit Natron, verdunstet sie dann, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus $CHCl_3$ um. — Grofse, dicke Prismen oder Platten (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 215°. Riecht scharf, durchdringend. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

α-**Bromthiophen** C_4H_3BrS (S : Br = 1 : 2). *Darstellung.* Man übergiefst abgekühltes Thiophen mit Brom, versetzt das Produkt mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Natron, kocht ihn hierauf mit alkoholischer Natronlauge und rektificirt (V. MEYER, *B.* 16, 1472). — Nach Brombenzol riechende Flüssigkeit. Siedep.: 149—151°; spec. Gew. = 1,652 bei 23°. Entwickelt mit Vitriolöl HBr. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine blaue Färbung. Wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung nicht verändert. Liefert mit Aethylbromid und Natrium α-Aethylthiophen.

Dibromthiophen $C_4H_2Br_2S = S\langle{CBr:CH \atop CBr:\dot{C}H}$(?). *Darstellung.* Wie bei Bromthiophen (V. MEYER). Man lässt 500 g Steinkohlentheerbenzol einige Stunden lang mit 30 g Brom, unter Umschütteln, stehen, wäscht dann mit Wasser und Natronlauge und destillirt aus dem Wasserbade. Den Rückstand erwärmt man längere Zeit mit alkoholischem Kali, fällt dann mit Wasser und destillirt im Dampfstrome (V. MEYER, STADLER, *B.* 18, 1489). — Nach Brombenzol riechendes Oel. Siedep.: 210,5—211° (kor.); spec. Gew. = 2,147 bei 23°. Wird durch Natriumamalgam oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung nicht verändert. Giebt mit Isatin und Vitriolöl sehr langsam eine tiefblaue Färbung.

Tribromthiophen C_4HBr_3S. *Bildung.* Man lässt 5 Thle. Dibromthiophen mit 3,3 g Brom stehen (ROSENBERG, *B.* 18, 1773). — Lange, glänzende Spiefse (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 29°; Siedep.: 259—260° kor.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Giebt mit Isatin und H_2SO_4 die Indopheninreaktion. Liefert mit $H_2S_2O_7$ das Anhydrid einer Disulfonsäure $(C_4Br_3S.SO_2)_2O$.

Tetrabromthiophen C_4Br_4S. *Darstellung.* Dibromthiophen und überschüssiges Brom bleiben 24 Stunden lang, in der Kälte, stehen. Man verdampft das freie Brom, trocknet den Rückstand auf Thonplatten und krystallisirt ihn aus Alkohol um (V. MEYER, KREIS, *B.* 16, 2172). — Zolllange, stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Siedet fast unzersetzt bei 326° (kor.).

α-**Jodthiophen** C_4H_3JS (S : J = 1 : 2). *Darstellung.* Man trägt, ohne abzukühlen, HgO in ein Gemisch von 50 g rohem Thiophen und 75 g Jod ein, bis alles Jod gelöst ist, filtrirt dann ab und wäscht das Jodquecksilber mit Aether. Filtrat und die ätherischen

Flüssigkeiten werden zusammen verdunstet und der Rückstand fraktionnirt (V. MEYER, KREIS, *B.* 17, 1559). — Oel. Siedep.: 182°. Gleicht ganz dem Jodbenzol. Liefert mit Aethyljodid und Natrium α-Aethylthiophen. Mit Chlor entsteht Tetrachlorthiophentetrachlorid.

Dijodthiophen $C_4H_2J_2S$. *Darstellung.* Wie bei Monojodthiophen. — Krystalle. Schmelzp.: 40,5° (DYSON, *B.* 17, 1558).

Nitrothiophen $C_4H_3S.NO_2$. *Bildung.* Man leitet einige Stunden lang Luft erst durch Thiophen (8 ccm) und dann durch (25 ccm) rauchende Salpetersäure, fällt dann mit Wasser und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Wasser und ganz verdünnter Natronlauge gewaschen, dann abdestillirt und der Rückstand mit Wasser destillirt. Hierbei verflüchtigt sich erst Mononitro- und dann Dinitrothiophen. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und das in den Aether übergegangene Nitrothiophen durch Destillation gereinigt (V. MEYER, STADLER, *B.* 17, 2648). — Gleicht in Ansehen und Geruch ganz dem p-Nitrotoluol. Monokline Krystalle (VATER, *J.* 1885, 1194). Schmelzp.: 44°; Siedep.: 224—225° (kor.). Unlöslich in Alkalien. Färbt sich am Lichte allmählich roth. Löst sich leicht in rauchender Schwefelsäure, unter Bildung einer Sulfonsäure, die sich auf Zusatz von Schwefelammonium fuchsinroth färbt (M., ST., *B.* 17, 2779). Nitrothiophen wird von Zinnchlorür zu Amidothiophen reducirt.

Dinitrothiophen $C_4H_2S.N_2O_4$. *Bildung.* Siehe Mononitrothiophen (V. MEYER, STADLER, *B.* 17, 2649).

1. α-Derivat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Monokline Krystalle (GROTH, *B.* 18, 533). Schmelzp.: 52°; Siedep.: 290°. Geht, beim Erhitzen mit Brom und etwas Jod auf 180—200°, in Tetrabromthiophen über (STADLER, *B.* 18, 532). Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich löslich in heifsem Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Kalilösung dunkelroth gefällt; überschüssiges Kali hebt die Färbung auf (M., ST., *B.* 17, 2780). Empfindlichkeit der Reaktion mit alkoholischem Kali: ST., *B.* 18, 533.

2. β-Derivat. *Bildung.* Entsteht neben dem α-Derivat (M., ST., *B.* 17, 2649). α-Dinitrothiophen wandelt sich, bei wiederholtem Destilliren mit Wasser, völlig in das β-Derivat um (STADLER, *B.* 18, 530). — Lange, hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Monokline Krystalle (GROTH, *B.* 18, 533). Schmelzp.: 75—76°. Mit Wasserdämpfen etwas leichter flüchtig als das α-Derivat. Nicht unerheblich löslich in Wasser, kann der wässerigen Lösung durch Aether entzogen werden.

Trichlornitrothiophen $C_4Cl_3(NO_2)S$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von 6 ccm rauchender Salpetersäure in eine Lösung von 0,5 ccm Trichlorthiophen in 5 ccm Vitriolöl (ROSENBERG, *B.* 19, 652). — Röthlichgelbe, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol.

Dibromdinitrothiophen $C_4Br_2N_2O_4S = C_4Br_2(NO_2)_2S$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Salpetersäure in ein Gemisch aus 1 Vol. Dibromthiophen und Vitriolöl 5 Vol. (KREIS, *B.* 17, 2047). Entsteht auch beim Behandeln von geschmolzenem Tribromthiophen mit Salpeterschwefelsäure (ROSENBERG, *B.* 18, 3029). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tribromnitrothiophen $C_4Br_3(NO_2)S$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in ein Gemisch aus 1 g festem Tribromthiophen und 2—3 ccm Vitriolöl (ROSENBERG, *B.* 18, 3028). — Gelbe, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Jodnitrothiophen $C_4H_2J(NO_2)S$. *Bildung.* Bei allmählichem Zutröpfeln von Salpetersäure zu Jodthiophen (KREIS, *B.* 17, 2073). — Citronengelbe, diamantglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 74°.

Amidothiophen (Thiophenin) $C_4H_5NS = C_4H_3S.NH_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 2 g Zinn in eine Lösung von 1 g Nitrothiophen in 50 ccm gesättigter, alkoholischer Salzsäure (STADLER, *B.* 18, 1491, 2316). — Rasch verharzendes Oel. Aus salzsauurem Amidothiophen und KNO_2 entsteht Nitrothiënol $C_4H_2(NO_2)S.OH$. Beim Erhitzen von salzsaurem Amidothiophen mit Holzgeist auf 250—280° wird Methylmercaptan gebildet. Salzsaures Amidothiophen verbindet sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen, z. B. mit Diazobenzol zu $C_6H_5.N_2.C_4H_2S.NH_2.HCl$. — $C_4H_5NS.HCl$. Lange, glänzende Nadeln. — $(C_4H_5NS.HCl)_2.SnCl_4$. Kleine, stark glänzende Krystalle. Unlöslich in Aether, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

α-Thiophensulfinsäure $C_4H_4S_2O_2 = C_4H_3S.SO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von α-Thiophensulfochlorid mit Zinkstaub (WEITZ, *B.* 17, 800). Man wäscht den gebildeten Niederschlag mit Wasser, kocht ihn dann mit Soda, engt die Sodalösung stark ein, übersättigt sie mit H_2SO_4 und zieht mit Aether aus. — Gelbliches Oel, das, im Vakuum über H_2SO_4, zu Nadeln erstarrt. Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Giebt die Indopheninreaktion. —

Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Blätterige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — Zn.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser. — Ag.$\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Thiophensulfonsäuren $C_4H_4S_2O_3 = C_4H_3S.SO_3H$. a. a(= α + β?)-Säure. *Darstellung.* Siehe Thiophen (V. MEYER, KREIS, *B.* 16, 2172). Man schüttelt 2 Stunden lang 20 g Thiophen, gelöst in 3 l Ligroïn (vorher durch wiederholtes Schütteln mit Pyroschwefelsäure gereinigt), mit 300 ccm Vitriolöl, giefst die Vitriolöllösung sofort in kaltes Wasser und neutralisirt die Lösung mit $PbCO_3$ (A. BIEDERMANN, *B.* 19, 1615). — Zerfliefsliche Krystallmasse. Liefert bei der Destillation Thiophen. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN oder mit gelbem Blutlaugensalz resultirt das Nitril der Thiophensäure $C_5H_4SO_2$.

Salze: WEITZ, *B.* 17, 796. — Na.$\bar{A}$ + H_2O. Atlasglänzende Blättchen. — Ca.$\bar{A}_2$. Blättchen, leicht löslich in Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser. — Pb.$\bar{A}_2$ + H_2O. Kaum krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. — Ag.$\bar{A}$ + $3H_2O$. Blättchen. Sehr unbeständig.

Aethylester $C_6H_8S_2O_3 = C_4H_3S_2O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Säurechlorid und Natriumäthylat (WEITZ, *B.* 17, 799). — Gelbliches Oel.

Chlorid $C_4H_3S.SO_2Cl$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz und PCl_5 (M., K.). — Gelbes Oel. Siedet unter Zersetzung oberhalb 200° (WEITZ, *B.* 17, 798). Wird von kaltem Wasser kaum angegriffen. Bei längerem Stehen des Chlorids schied sich einmal eine kleine Menge eines isomeren Chlorids ab, das bei 28° schmolz und unzersetzt siedete (WEITZ).

Amid $C_4H_5NS_2O_2 = C_4H_3S.SO_2.NH_2$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 142° (LANGER, *B.* 17, 1568). Gleicht ganz dem Benzolsulfamid (MEYER, KREIS, *B.* 16, 2173). — $Ag.C_4H_4NS_2O_2$. Perlmutterglänzende Schuppen, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Amids mit $AgNO_3$ und NH_3 (WEITZ, *B.* 7, 799).

b. β-Säure $S\langle{CH:C.SO_3H \atop CH:CH}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrom-α-Thiophensulfonsäure mit Natriumamalgam (LANGER, *B.* 17, 1567; 18, 554). — Zerfliefsliche, krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine kornblumenblaue Färbung. — Ba.$\bar{A}_2$. Kleine Krystalle. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_4H_3S_2O_2Cl = C_4H_3S.SO_2Cl$. Grofse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 43° (LANGER, *B.* 17, 1568). Kleine Mengen destilliren unzersetzt. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Aether.

Amid $C_4H_5NS_2O_2 = C_4H_3S.SO_2.NH_2$. Glänzende Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 148° (LANGER, *B.* 17, 1568). Beim Erhitzen des Amids mit Vitriolöl und etwas Isatin entsteht eine tiefblaue Lösung.

Thiophendisulfonsäuren $C_4H_4S_3O_6 = C_4H_2S(SO_3H)_2$. a. α-Säure ($S:SO_3H:SO_3H$ = 1:2:5) (?). *Bildung.* Man übergiefst das reine, trockne Bleisalz der Thiophenmonosulfonsäure (80 g) mit 100 g rauchender Schwefelsäure, rührt um und giefst das Gemisch in Wasser, sobald SO_2 entweicht. Man sättigt mit $PbCO_3$ und zerlegt das Bleisalz durch K_2CO_3 (JAEKEL, *B.* 19, 185). — Die freie Säure, aus dem Baryumsalz durch H_2SO_4 abgeschieden, krystallisirt sehr langsam. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN entsteht das Nitril der Thiophendicarbonsäure.

Salze: JAEKEL. $Na_2.\bar{A}$ + $3H_2O$. — Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $K_2.\bar{A}$ + H_2O. Prismen oder auch haarfeine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ba.$\bar{A}$ + $3H_2O$. Blättchen oder Prismen, erhalten durch Abdampfen des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Cu.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (J., *B.* 19, 1066). — $Ag_2.\bar{A}$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser.

Chlorid $C_4H_2S_3O_4Cl_2 = C_4H_2S(SO_2.Cl)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 77—77,5° (JAEKEL, *B.* 19, 189).

Amid $C_4H_6N_2S_3O_4 = C_4H_2S(SO_2.NH_2)_2$. Derbe Prismen. Schmelzp.: 211,5° (JAEKEL, *B.* 19, 190). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

b. β-Säure. ($S:SO_3H:SO_3H$ = 1:3:4) (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Dibromthiophen-β-Disulfonsäure mit Natriumamalgam (LANGER, *B.* 18, 555, 1115). Man stellt aus dem rohen Salze des Chlorid dar und entzieht dieses der Flüssigkeit durch Aether. — Krystallinisch. In Wasser leicht löslich. — $Ba.C_4H_2S_3O_6$ + $2^1/_2H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_4H_2S_3O_4Cl_2 = C_4H_2S(SO_2.Cl)_2$. Kleine Schuppen oder Blättchen (aus Aether). Bräunt sich bei 140° und schmilzt bei 148—149° unter Schwarzfärbung (LANGER, *B.* 18, 555). Leicht löslich in Aether. Färbt sich mit Isatin und Vitriolöl blauviolett.

Amid $C_4H_6N_2S_3O_4 = C_4H_2S(SO_2.NH_2)_2$. Grofse Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich von 240° an und schmilzt oberhalb 280° unter Schwärzung (LANGER, *B.* 18, 556). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

c. γ-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Jodthiophen-γ-Disulfonsäure mit Natriumamalgam (LANGER, *B.* 18, 560).

Amid $C_4H_6N_2S_3O_4 = C_4H_2S(SO_2.NH_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 142° (LANGER, *B.* 18, 561). Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine blauviolette Färbung.

Trichlorthiophensulfonsäure $C_4HCl_3S_2O_3$. **Anhydrid** $C_8Cl_6S_4O_5 = (C_4Cl_3S.SO_2)_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Trichlorthiophen mit krystallisirter Pyroschwefelsäure (ROSENBERG, *B.* 19, 651). — Krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Benzol. Wird von Wasser schwer, weit leichter durch Alkalien in Trichlorthiophensulfonsäure umgewandelt.

Dibromthiophen-β-Sulfonsäure $C_4H_2Br_2S_2O_3 = S\langle{CBr:C.SO_3H \atop CBr:CH}$. *Bildung.* Beim Vermischen gleicher Volume Dibromthiophen und Pyroschwefelsäure (LANGER, *B.* 17, 1566). — Wird durch Natriumamalgam sehr leicht in β-Thiophensulfonsäure umgewandelt. — $Pb.\bar{A}_2 + 5^1/_2 H_2O$. Kleine, glänzende Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

Chlorid $C_4HBr_2S.SO_2Cl$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz und PCl_5 (LANGER, *B.* 18, 553). — Krystallinisch. Schmelzp.: 32—33° (ROSENBERG, *B.* 18, 3030).

Amid $C_4H_3Br_2NSO_2 = C_4HBr_2S.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid dieser Säure und Ammoniumcarbonat (LANGER, *B.* 18, 553). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 146,5—147° Schwer löslich in heifsem Wasser.

Dibromthiophen-β-Disulfonsäure $C_4H_2Br_2S_3O_6 = S\langle{CBr:C.SO_3H \atop CBr:C.SO_3H}$. *Bildung.* Das Anhydrid entsteht beim Vermischen von 1 Vol. Dibromthiophen mit 5 Vol. Pyroschwefelsäure (LANGER, *B.* 17, 1569; ROSENBERG, *B.* 18, 3030). Man giefst die Lösung nach einigen Minuten in Wasser, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser, löst ihn dann in warmem Benzol und fällt mit Ligroïn. Die Salze entstehen durch Kochen des Anhydrids mit Alkalien oder Erden.

Salze: LANGER, *B.* 18, 557. — $(NH_4)_2.C_4Br_2S_3O_6 + H_2O$. Atlasglänzende mikroskopische Krystalle. — $Na_2.\bar{A} + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Atlasglänzende Spiefse. Schwer löslich in Wasser. Krystallinisch; leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Anhydrid $C_4Br_2S_3O_5$. Blättchen. Bräunt sich oberhalb 150° und schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200° (LANGER, *B.* 17, 1569). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas weniger in Aether. Wird durch Kochen mit Wasser langsam verändert, etwas schneller durch Alkalien.

Chlorid $C_4Br_2S_3O_4Cl_2 = C_4Br_2S(SO_2.Cl)_2$. Atlasglänzende Nadeln (aus Aether) (LANGER, *B.* 18, 556). Schmelzp.: 219—220° (ROSENBERG, *B.* 18, 3030). Löslich in Aether.

Amid $C_4H_4Br_2N_2S_3O_4 = C_4Br_2S(SO_2.NH_2)_2$. Pulver. Schmilzt unter Bräunung oberhalb 270° (LANGER, *B.* 18, 557). Fast ganz unlöslich in kochendem Wasser.

Tribromthiophen-β-Sulfonsäure $C_4HBr_3S_2O_3 = C_4Br_3S.SO_3H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei allmählichem Eingiefsen von 5 ccm geschmolzener Pyroschwefelsäure auf 6 g Tribromthiophen (ROSENBERG, *B.* 18, 1774). Man zerlegt das Anhydrid durch Kochen mit koncentrirter Barytlösung. — Wird von Natriumamalgam in β-Thiophensulfonsäure übergeführt. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen. Löslich in viel kochendem Wasser.

Anhydrid $C_8Br_6S_4O_5 = (C_4Br_3S.SO_2)_2O$. — *Bildung.* Krystalle. Schmelzp.: 115 bis 116° (ROSENBERG). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge langsam in die Säure übergeführt, rascher durch koncentrirte Barytlösung.

Chlorid $C_4Br_3S.SO_2Cl$. *Bildung.* Beim Kochen des Anhydrids mit ($1^1/_2$ Mol.) PCl_5 und $POCl_3$ (ROSENBERG, *B.* 18, 3027). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in Aether. Wird durch Kochen mit Wasser zerlegt.

Amid $C_4Br_3S.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat (ROSENBERG, *B.* 18, 3028). — Nadeln (aus Wasser).

α-Jodthiophen-β-Disulfonsäure $C_4H_3JS_3O_6 = C_4HJS(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von rauchender Schwefelsäure in eine Lösung von α-Jodthiophen in 1—2 Vol. Ligroïn (LANGER, *B.* 18, 559). — Zerfliefsliche, krystallinische Masse. Wird von Natriumamalgam in β-Thiophendisulfonsäure übergeführt.

Nitrothiophensulfonsäure $C_4H_3NS_2O_5 = C_4H_2(NO_2)S.SO_3H$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von 3 Thln. Thiophen mit 8 Thln. rauchender Schwefelsäure (STADLER, *B.* 18, 584). — Aeufserst hygroskopische Krystalle. Entwickelt beim Erhitzen Nitrothiophen. Beim Behandeln mit Sn + HCl wird Schwefelzinn gebildet. — $K.\bar{A}$ (bei 120—130°).

Glänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$ bei (120—130°). Krystallinische Masse. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). — $Ag.\bar{A}$.

Chlorid $C_4H_2NS_2O_4Cl = C_4H_2(NO_2)S.SO_2.Cl$. Dickes, schweres Oel (STADLER, *B.* 18, 535).

Amid $C_4H_4N_2S_2O_4 = C_4H_2(NO_2)S.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben des Chlorids mit kohlensaurem Ammoniak (STADLER, *B.* 18, 536). — Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 172—173°.

2. Sulfide $C_5H_6S = CH_3.C_4H_3S$.

1. **α-Methylthiophen** ($S:CH_3 = 1:2$). *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (GATTERMANN, KAISER, V. MEYER, *B.* 18, 3009). — *Bildung.* Aus α-Jodthiophen, Methyljodid und Natrium (V. MEYER, KREIS, *B.* 17, 1562). Beim Behandeln von Lävulinsäure $C_5H_8O_3$ oder Thiotenol $CH_3.C_4H_2S.OH$ mit P_2S_3 (KUES, PAAL, *B.* 19, 556). — *Darstellung.* Wie bei Aethylthiophen. — Flüssig. Siedep.: 112—113°.

ω-Chlormethylthiophen (Thiënylchlorid) $C_5H_5ClS = C_4H_3S.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in β-Thiënylalkohol $C_4H_3S.CH_2.OH$ (BIEDERMANN, *B.* 19, 639). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 175°. Der Dampf greift die Augen an.

Tribrom-α-Methylthiophen $C_5H_3Br_3S = C_4Br_3S.CH_3$. *Bildung.* Aus α-Methylthiophen und schwachem Bromwasser (EGLI, *B.* 18, 544). — Lange, seideglänzende Nadeln Schmelzp.: 86°. Nicht sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert.

2. 1,3(β-)**Methylthiophen** (Thiotolen). *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröl (V. MEYER, *B.* 16, 2970; MEYER, KREIS, *B.* 17, 788; K. SCHULZE, *B.* 17, 2853). — *Bildung.* Bei der Destillation von brenzweinsaurem Natrium mit P_2S_3 (VOLHARD, ERDMANN, *B.* 18, 455). — Erstarrt nicht im Kältegemisch aus CO_2 und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu β-Thiophencarbonsäure oxydirt.

Tribromthiotolen $C_5H_3Br_3S$. Schmelzp.: 34° (VOLHARD, ERDMANN, *B.* 18, 455).

Verbindung von Tribrommethylthiophen und Tribromthiotolen $(C_4H_3Br_3S)_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74° (MEYER, KREIS, *B.* 17, 787). Lässt sich nicht durch Krystallisiren in seine Bestandtheile trennen (GATTERMANN, KAISER, MERZ, *B.* 18, 3009).

Bromdinitrothiotolen $C_5H_3BrN_2SO_4 = C_4Br(NO_2)_2S.CH_3$. *Bildung.* Aus γ-Tribromthiotolen und koncentrirter Salpetersäure (MUHLERT, *B.* 18, 3004). — Kurze, gelbe Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°.

Thiotolensulfonsäure $C_5H_6S_2O_3 = CH_3.C_4H_2S.SO_3H$. *Bildung.* Man erwärmt 10 g Methylacetthiënon $CH_3.C_4H_2S.CO.CH_3$ mit 15 g rauchender Schwefelsäure erst auf dem Wasserbade und dann über freiem Feuer, bis SO_2 entweicht. Dann verdünnt man mit Wasser, entfernt die gebildete Essigsäure durch anhaltendes Destilliren mit Wasser und neutralisirt den Rückstand mit $PbCO_3$ (MUHLERT, *B.* 19, 1621). — Dicker Syrup. Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. — $K.\bar{A} + \frac{1}{4}H_2O$. Warzen. — $Zn.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Spiefse. — $Pb.\bar{A}$ (bei 110°).

Chlorid $C_5H_5S_2O_2Cl = CH_3.C_4H_2S.SO_2Cl$. Flüssig (MUHLERT).

Amid $C_5H_7NS_2O_2 = CH_3.C_4H_2S.SO_2.NH_2$. Warzen (aus Aether). Schmelzp.: 78 bis 80° (MUHLERT).

3. Sulfide C_6H_8S.

1. **α-Aethylthiophen** $C_4H_3S.C_2H_5$. *Bildung.* Zu einer Lösung von 20 g α-Jodthiophen in absolutem Alkohol fügt man 10,4 g Aethylbromid und 10 g Natrium, destillirt, nach beendeter Wirkung, den Aether ab und fraktionnirt den Rückstand (V. MEYER, KREIS, *B.* 17, 1560). Ebenso aus α-Bromthiophen, C_2H_5Br und Natrium (SCHLEICHER, *B.* 18, 3016). — Flüssig. Siedep.: 132—134° (kor.); spec. Gew. = 0,990 bei 24°. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ β-Thiënylglyoxylsäure $C_4H_3S.CO.CO_2H$ (EGLI, *B.* 18. 547), β-Thiophencarbonsäure und eine kleine Menge Acetothiënon $C_4H_3S.CO.CH_3$ (SCHLEICHER, *B.* 19, 671).

Dichloräthylthiophen $C_6H_6Cl_2S = C_4HCl_2S.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in abgekühltes α-Aethylthiophen (BONZ, *B.* 18, 551). — Flüssig. Siedep.: 235 bis 237° (kor.).

Bromäthylthiophen $C_6H_7BrS = C_4H_2BrS.C_2H_5$. Beim Schütteln von Aethylthiophen mit Bromwasser (DEMUTH, *B.* 19, 684). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 195°.

Dibromäthylthiophen $C_6H_6Br_2S = C_4HBr_2S.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eingiefsen von 3 Thln. Brom in eine Lösung von 1 Thl. Aethylthiophen in dem doppeltem Volum Eisessig (BONZ, *B.* 18, 550). — Flüssig. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

Tribromäthylthiophen $C_6H_5Br_3S = C_4Br_3S.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Durchleiten eines mit Brom gesättigten Luftstromes durch Aethylthiophen (BONZ, *B.* 18, 550). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Jodäthylthiophen $C_6H_7JS = C_4H_2JS.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylthiophen, Jod und HgO (BONZ, *B.* 18, 551). — Flüssig. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

Dinitroäthylthiophen $C_6H_6N_2SO_4 = C_4H(NO_2)_2S.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einblasen von äthylthiophenhaltiger Luft in rauchende Salpetersäure (BONZ, *B.* 18, 552). — Gelbliches Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz einer Spur KOH intensiv blau.

2. **β-Aethylthiophen.** *Bildung.* Bei der Destillation von äthylbernsteinsaurem Natrium mit P_2S_3 (DAMSKY, *B.* 19, 3284). — Flüssig. Wird von $KMnO_4$ zu β-Thiophencarbonsäure (Schmelzp. 136°) oxydirt.

3. (v-)o**m-Thioxen** $C_4H_2S(CH_3)_2$ ($S:CH_3:CH_3 = 1:2:3$). *Bildung.* Beim Destilliren von 1 Thl. β-Methyllävulinsäure $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ mit $1^1/_2$ Thln. P_2S_3 (PAAL, PÜSCHEL, *B.* 20, 2559; GRÜNEWALD, *B.* 20, 2586). — Flüssig. Siedep.: 136—137° (korr.); spec. Gew. = 0,9938 bei 21° (G.). Wird von $KMnO_4$ zu o-Thiophendicarbonsäure oxydirt.

4. mm-**Thioxen** $\begin{matrix} CH_3.C:CH \\ CH_3.\dot{C}:CH \end{matrix}\!\!>\!S$. *Bildung.* Beim Destilliren von 1 Thl. des entwässerten Natriumsalzes der s-Dimethylbernsteinsäure mit 2 Thl. P_2S_3 (ZELINSKY, *B.* 21, 1836). — Flüssig. Siedep.: 144—146°; spec. Gew. = 1,0078 bei 23°/21,6°.

5. oo-**Thioxen** $\begin{matrix} CH:C—CH_3 \\ \dot{C}H:C—CH_3 \end{matrix}\!\!>\!S$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von 3 Thln. Acetonylaceton mit 2 Thl. P_2S_5 (oder P_2S_3), im Rohr, auf 140—150° (PAAL, *B.* 18, 2252). $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + H_2S = C_6H_8S + 2H_2O$. Bei vierwöchentlichem Stehen von Jodthiotolen ($S:J:CH_3 = 1:2:5$) mit CH_3J und Natrium (RUFFI, *B.* 20, 1747). — Flüssig. Siedep.: 136,5—137,5° (kor.) (MESSINGER, *B.* 18, 566). Spec. Gew. = 0,9755 bei 17,5° (M. *B.* 18, 1637). Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine stark rothviolette Färbung. Giebt mit Phenanthrenchinon, Eisessig und Vitriolöl eine violette Färbung. Wird von $KMnO_4$ zu 1-2,5-Thiophendicarbonsäure oxydirt.

Bromthioxen $C_6H_7BrS = C_4HBrS(CH_3)_2$. *Bildung.* Man tröpfelt Brom in eine Lösung von Thioxen in CS_2 (MESSINGER, *B.* 18, 1637). Man reinigt das Produkt durch Kochen mit alkoholischem Kali und Destilliren mit Wasser. — Flüssig. Siedep.: 193—194°.

Dibromthioxen $C_6H_6Br_2 = (CH_3)_2.C_4Br_2S$. a. Verbindung ($CH_3.Br.Br.CH_3$) (?). Beim Versetzen einer Lösung von Thioxen in CS_2 mit (2 Mol.) Brom (PAAL, *B.* 18, 2253). — Grofse Nadeln (aus CS_2). Erweicht bei 47° und schmilzt bei 50°. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

b. Dibromthioxen. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von 1 Thl. Brom in 1 Thl. abgekühltes Thioxen (MESSINGER, *B.* 18, 563). Man fällt mit Wasser, kocht das gefällte Oel einige Stunden lang mit alkoholischem Kali, fällt dann mit Wasser und destillirt das gefällte Oel mit Wasser. Hierbei gehen zunächst ölige Beimengungen über. — Zolllange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 46°; Siedep.: 246—247°.

Tribromthioxen $C_6H_5Br_3S = CH_2Br.C_4Br_2S.CH_3(CH_3.Br.Br.CH_2Br)$ (?). Grofse, flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 142—144° (PAAL, *B.* 18, 2253). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

Oktobromthioxen $C_6Br_8S = C_4Br_2S(CBr_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Thioxen mit überschüssigem Brom (MESSINGER, *B.* 18, 565). — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Verliert in höherer Temperatur Brom.

Jodthioxen $C_6H_7JS = C_4HJS(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus rohem Thioxen mit Jod und HgO (MESSINGER, *B.* 18, 1636). — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig.

Nitrothioxen $C_6H_7NSO_2 = C_4H(NO_2)S(CH_3)_2$. *Bildung.* Man leitet einen mit Thioxendampf gesättigten Luftstrom in ein Gemisch aus gleichen Volumen Eisessig und rauchender Salpetersäure (MESSINGER, *B.* 18, 1638). — Gelbes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

6. **Thioxen** $C_4H_2S(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Jod-β-Thiotolen, CH_3J und Natrium (DEMUTH, *B.* 19, 1858). — Flüssig. Siedep.: 138—140°; spec. Gew. = 0,9777 bei 21°. Wird durch Oxydationsmittel total verbrannt.

7. **m-Thioxen** $(CH_3)_2.C_4H_2S$ ($S:CH_3:CH_3 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Destilliren von 20 g α-Methyllävulinsäure $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ mit 30—35 g P_2S_3 (ZELINSKY, *B.* 20, 2018). — Flüssig. Siedep.: 137—138° (kor.); spec. Gew. = 0,9956 bei 20°. Liefert, beim Behandeln mit alkalischer Chamäleonlösung, Methylthiophencarbonsäure und m-Thiophendicarbonsäure.

4. Sulfide $C_7H_{10}S$.

1. α-**Normalpropylthiophen** $C_4H_3S.C_3H_7$. *Bildung.* Aus 25 g α-Jodthiophen, 20 g Propylbromid und 10 g Natrium (V. Meyer, Kreis, *B.* 17, 1561). — Flüssig. Siedep.: 157,5—159,5° (kor.); spec. Gew. = 0,974 bei 16°. Wird durch Oxydationsmittel stets zu α-Thiophensäure oxydirt (Ruffi, *B.* 20, 1740).

Brompropylthiophen $C_7H_9BrS = C_4H_2BrS.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Propylthiophen und (1 Mol.) Bromwasser (Ruffi, *B.* 20, 1741). — Flüssig. Siedep.: 189°.

Dibrompropylthiophen $C_7H_8Br_2S = C_4HBr_2S.C_3H_7$. Hellgelbes Oel. Siedep.: 248° (Ruffi). Liefert mit Brom Tetrabromthiophen.

Jodpropylthiophen $C_7H_9JS = C_4H_2JS.C_3H_7$. Flüssig. Nicht destillirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig (Ruffi, *B.* 20, 1743).

Dinitropropylthiophen $C_7H_8N_2O_4S = C_4H(NO_2)_2S.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Luft durch Propylthiophen und dann durch rauchende Salpetersäure (Ruffi). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die alkoholische Lösung wird durch eine Spur Kali blau gefärbt; überschüssiges Kali zerstört die Färbung.

2. **Isopropylthiophen** $C_4H_3S.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Thiophen, gelöst in Ligroïn, Isopropylbromid und $AlCl_3$ (Schleicher, *B.* 19, 673). — Flüssig. Siedep.: 153—154° (kor.); spec. Gew. = 0,9695 bei 16°. Versetzt man eine Eisessiglösung von Phenanthrenchinon mit etwas Isopropylthiophen und Vitriolöl, so entsteht eine intensiv violettrothe Färbung, die auf Zusatz von Wasser missfarbig wird und an Aether keinen Farbstoff abgiebt.

3. v-**Trimethylthiophen** $C_4HS(CH_3)_3$ ($S : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:2:3:4$). *Bildung.* Aus αβ-Dimethyllävulinsäure und P_2S_3 (V. Meyer, *Thiophengruppe*, S. 60). — Flüssig. Siedep.: 160—163°.

Jodtrimethylthiophen $C_7H_9JS = C_4JS(CH_3)_3$. *Bildung.* Man trägt abwechselnd 48,5 g Jod und 21 g HgO in die Lösung von 12 g Trimethylthiophen in 24 g Ligroïn ein (Zelinsky, *B.* 21, 1837). — Gelbes, nicht destillirbares Oel.

5. Sulfide $C_8H_{12}S$.

1. α-**Butylthiophen** $C_4H_3S.C_4H_9$. *Bildung.* Aus α-Jodthiophen, Normalbutylbromid und Natrium (Meyer, Kreis, *B.* 17, 1561). — Flüssig. Siedep.: 181—182° (kor.); spec. Gew. = 0,957 bei 19°.

2. **Diäthylthiophen** $C_4H_2S(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Man vermischt, unter starker Abkühlung, eine ätherische Lösung von 20 g Jodäthylthiophen $C_4H_2JS.C_2H_5$ mit 20 g C_2H_5J und 6 g Natrium (Muhlert, *B.* 19, 633). — Flüssig. Siedep.: 181° (kor.); spec. Gew. = 0,962 bei 14°.

3. **Tetramethylthiophen** $(CH_3)_4.C_4S$. *Bildung.* Aus Jodtrimethylthiophen, CH_3J, Natrium (und Aether), in der Kälte (Zelinsky, *B.* 21, 1838). — Flüssig. Siedep.: 182 bis 184°; spec. Gew. = 0,9442 bei 21°. Giebt nicht die Indopheninreaktion.

6. α-Oktylthiophen $C_{12}H_{20}S = C_4H_3S.C_8H_{17}$. *Bildung.* Aus 50 g α-Jodthiophen, 58 g Oktylbromid, 22 g Natrium und (das doppelte Volumen) absolutem Aether (Schweinitz, *B.* 19, 644). — Flüssig. Siedep.: 257—259°; spec. Gew. = 0,8118 bei 20,5°.

Bromoktylthiophen $C_{12}H_{19}BrS$. *Bildung.* Aus Oktylthiophen und Bromwasser (Schweinitz, *B.* 19, 644). — Erstarrt bei 5° zu Blättchen. Siedep.: 285—290°. Leicht löslich in Aether.

Jodoktylthiophen $C_{12}H_{19}JS$. *Bildung.* Aus 10 g Oktylthiophen, (1 Vol.) Ligroïn, 10 g Jod und 11 g HgO (Schweinitz). — Erstarrt bei 0°. Spec. Gew. = 1,2614 bei 20°. Destillirt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Aether.

7. Methyloktylthiophen $C_{13}H_{22}S = CH_3.C_4H_2S.C_8H_{17}$ ($S : CH_3 : C_8H_{17} = 1:2:5$). *Bildung.* Aus Jodmethylthiophen ($S : J : CH_3 = 1:2:5$), CH_3J, Natrium und Aether (Schweinitz, *B.* 19, 648). — Erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei 10° schmelzen. Siedep.: 270°.

Bromderivat $C_{13}H_{21}BrS$. *Bildung.* Aus Methyloktylthiophen und Bromwasser (Schweinitz). — Erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei 20° schmelzen.

B. Thiophenkörper $C_nH_{2n-10}S_2$.

1. Dithiënyl $C_8H_6S_2 = C_4H_3S.C_4H_3S$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Thiophen durch ein schwach glühendes Rohr (Nahnsen, *B.* 17, 789). Man destillirt das Rohprodukt mit Wasserdämpfen (Nahnsen, *B.* 17, 2197). — Atlasglänzende Blättchen (aus

Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 83°; Siedep.: 266° (kor.). Die Lösung in Vitriolöl ist im auffallenden Licht tiefgrün, im durchscheinenden Licht rothbraun. Wird aus dieser Lösung, durch Wasser, unverändert gefällt. Beim Erwärmen mit Vitriolöl und Isatin entsteht eine violettblaue Lösung.

Perbromdithiënyl $C_8Br_6S_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Dithiënyl mit überschüssigem Brom (NAHNSEN, *B.* 17, 2198). Man kocht das Produkt mit Alkohol aus und krystallisirt es dann aus Benzol um. — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 255°. Sehr wenig löslich in heifsem Alkohol und kaltem Benzol, leicht in kochendem Benzol.

Dithiënylsulfonsäure $C_8H_6S_3O_3 = C_8H_5S_2.SO_3H$. *Bildung.* Bei einstündigem Erwärmen von 1 Thl. Dithiënyl mit 20 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (NAHNSEN, *B.* 17, 2197). — Beim Glühen des Kaliumsalzes mit NH_4Cl wird Dithiënyl regenerirt. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 170°). Krystallinische Masse.

2. Dithiënylmethan $C_9H_8S_2 = CH_2(C_4H_3S)_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Vermischen einer Lösung von 2 g Methylal und 9 g rohem Thiophen in 60 g Eisessig mit 20 ccm eines Gemisches aus gleichen Theilen Vitriolöl und Eisessig (PETER, *B.* 17, 1345). $CH_2O + 2C_4H_4S = C_9H_8S_2 + H_2O$. Man giefst das Produkt in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Alkali gewaschen, dann verdunstet und der Rückstand mit Wasser destillirt. — Flüssig. Siedep.: 267°. Riecht nach Orangen. Beim Zusammenbringen einer Spur Dithiënylmethan mit Isatin und Vitriolöl entsteht eine rothe Färbung.

3. Dithiënyläthan $C_{10}H_{10}S_2$.

Dithiënyltrichloräthan $C_{10}H_7Cl_3S_2 = CCl_3.CH(C_4H_3S)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer abgekühlten Lösung von 10 g Chloral und 23 g rohem Thiophen in 200 g Eisessig mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Vitriolöl und Eisessig (PETER, *B.* 17, 1341). $C_2HCl_3O + 2C_4H_4S = C_{10}H_7Cl_3S_2 + H_2O$. Sobald eine Probe der Lösung auf Zusatz von etwas Isatin und Vitriolöl nicht mehr blau wird, giefst man das Gemisch in Wasser, schüttelt die Lösung mit Ligroïn, wäscht den Ligroïnauszug mit Soda und destillirt ihn, nach dem Entwässern. — Krystallbüschel oder Tafeln. Schmelzp.: 76°. Leicht löslich in Aether, CS_2 und Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol. Giebt an alkoholisches Kali 1 Mol. HCl ab. Wird von Brom leicht bromirt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl und etwas Isatin entsteht eine violettrothe Färbung (empfindliche Reaktion).

Dithiënyldichloräthylen $C_{10}H_6Cl_2S_2 = CCl_2:C(C_4H_3S)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dithiënyltrichloräthan mit einer alkoholischen Lösung von Kali oder besser von KCN (PETER, *B.* 17, 1343). Man verjagt den Alkohol und destillirt den Rückstand mit Wasser. — Flüssig. Giebt mit Vitriolöl und Isatin, schon in der Kälte, eine violettblaue Färbung.

Dithiënyltribromäthan $C_{10}H_7Br_3S_2 = CBr_3.CH(C_4H_3S)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemisches aus Bromal und Thiophen mit Vitriolöl (PETER, *B.* 17, 1344). — *Darstellung.* Wie bei Dithiënyltrichloräthan (s. o.). — Schmelzp.: 101—102°.

Dithiënyldibromäthylen $C_{10}H_6Br_2S_2 = CBr_2:C(C_4H_3S)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dithiënyltribromäthan mit einer alkoholischen Lösung von KCN (PETER, *B.* 17, 1344). — Flüssig. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine violettrothe Färbung.

Hexabromdithiënyltrichloräthan $C_{10}HCl_3Br_6S = CCl_3.CH(C_4Br_3S)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dithiënyltrichloräthan mit überschüssigem Brom (PETER, *B.* 17, 1343). Die nach längerem Stehen des Produktes ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt. — Krystallpulver. Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, sehr schwer in kaltem Alkohol. Giebt mit Isatin und Vitriolöl keine Färbung.

C. Thiophenkörper $C_nH_{2n-12}S_2$.

Dithiënyldichloräthylen $C_{10}H_6Cl_2S_2$ und **Dithiënyldibromäthylen** $C_{10}H_6Br_2S_2$ s. oben.

D. Phenole und Alkohole.

1. Thiënol $C_4H_4SO = OH.C_4H_3S$.

Nitrothiënol $C_4H_3NSO_3 = OH.C_4H_2(NO_2)S$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von salzsaurem Amidothiophen mit KNO_2 und Aufkochen der Lösung (STADLER, *B.* 18, 2319). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Nadeln. Schmelzp.: 115—116°. Löslich in Wasser und Aether. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

Thiënylsulfhydrat $C_4H_4S_2 = C_4H_3S.SH$. *Bildung.* Beim Eintragen von α-thiophensulfinsaurem Zink in ein Gemisch aus Zink und Salzsäure (A. BIEDERMANN, *B.* 19, 1616). Entsteht auch in kleiner Menge aus Bernsteinsäure und Schwefelphosphor (V. MEYER, NEURE, *B.* 20, 1756). — Gelbliches, höchst unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 166°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Oxydirt sich allmählich an der Luft. Verbindet sich mit Diazokörpern. Versetzt man Thiënylsulfhydrat mit gepulverter Diazobenzolsulfosäure und fügt wenig Wasser hinzu, so erfolgt stürmische Gasentwickelung. — $Ag.C_4H_3S_2$. Gelber Niederschlag (M., N.).

Methyläther $C_5H_6S_2 = C_4H_3S.SCH_3$. Flüssig. Siedep.: 186° (MEYER, NEURE).

Acetat $C_6H_6S_2O = C_4H_3S.S.C_2H_3O$. Flüssig. Siedep.: 230—232° (MEYER, NEURE).

Thiënyldisulfid $C_8H_6S_4 = C_4H_3S.S_2.C_4H_3S$. *Bildung.* Beim Stehen einer Lösung von Thiënylsulfhydrat in koncentrirtem, alkoholischem NH_3, an der Luft (MEYER, NEURE, *B.* 20, 1757). — Gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 55—56°.

2. Alkohole C_5H_6SO.

1. **Thiotenol** $S\langle{}^{C(OH):CH}_{C(CH_3):CH}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 3 Thln. Lävulinsäure mit 2 Thln. P_2S_5 auf 130—140° (KUES, PAAL, *B.* 19, 555). $C_5H_8O_3 + H_2S = C_5H_6SO + 2H_2O$. Man reinigt das Produkt durch Destilliren mit Wasserdämpfen, Lösen des Destillates in Natron und Fällen mit HCl. — Unangenehm riechendes Oel. Erstarrt im Gemisch aus Aether und fester Kohlensäure. Siedet unter starker Zersetzung bei 200—202°. Siedet unzersetzt bei 85° bei 40 mm. Schwer löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol und Aether. Löst sich leicht in Natronlauge und wird daraus durch Säuren (sogar CO_2) gefällt. Ziemlich unbeständig; zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien. Wird von P_2S_3 zu α-Thiotolen reducirt. Giebt mit Isatin und H_2SO_4 eine bordeauxrothe Färbung.

Acetat $C_7H_8SO_2 = C_2H_3O_2.C_5H_5S$. *Bildung.* Aus Thiotenol und Essigsäureanhydrid (KUES, PAAL, *B.* 19, 556). — Flüssig. Siedep.: 208—212°.

2. **β-Thiënylalkohol** $C_4H_3S.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Schütteln von 3 g β-Thiophenaldehyd mit der Lösung von 2,7 g KOH in 1,8 g H_2O (BIEDERMANN, *B.* 19, 639). Nach 12 Stunden verdünnt man mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 207° (kor.). Riecht wie Benzylalkohol. Verbindet sich mit HCl zu Thiënylchlorid $C_4H_3S.CH_2Cl$.

Thiophengrün $C_{21}H_{24}N_2SO = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(OH).C_4H_3S$. *Bildung.* Man löst 10 Thle. Tetramethyldiamidodiphenylthiënylmethan $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_4H_3S$ in 7 Thln. Vitriolöl, unter Abkühlen, verdünnt mit dem fünffachen Volumen Wasser und trägt allmählich 10 Thle. fein geriebenen Braunstein ein. Dann erhitzt man, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus (LEVY, *B.* 20, 516). — Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$. — $3C_{21}H_{24}N_2SO + ZnCl_2 + 2H_2O$. Kupferglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit blaugrüner Farbe, die auf Zusatz von Säuren rothgelb wird. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. — $C_{21}H_{24}N_2SO.H_2SO_4$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Oxalat $2C_{21}H_{24}N_2SO + 3C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Metallglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{21}H_{24}N_2SO.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Kupferglänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

E. Säuren $C_nH_{2n-6}SO_2$.

1. Thiophencarbonsäuren (Thiophensäuren) $C_5H_4SO_2 = C_4H_3S.CO_2H$.

1. **α-Säure** ($S:CO_2H = 1:2$). *Bildung.* Der Aethylester entsteht: 1. Beim Eintragen von Natriumamalgam in ein Gemisch aus α-Jodthiophen (NAHNSEN, *B.* 17, 2192) oder Dijodthiophen ((NAHNSEN, *B.* 18, 2304) oder Dibromthiophen (BONZ, *B.* 18, 2306) und Chlorameisensäureäthylester. Das Baryumsalz entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Schleimsäure mit 2 Thln. BaS auf 200—210° (PAAL, TAFEL, *B.* 18, 458). Bei der Oxydation von α-Acetothiënon $C_4H_3S.CO.CH_3$ (PETER, *B.* 17, 2645; 18, 542) oder von α-Aethylthiophen (EGLI, *B.* 18, 546) mit $KMnO_4$. — *Darstellung.* Man oxydirt Propiothiënon $C_3H_5O.C_4H_3S$ (aus Thiophen, Propionylchlorid und $AlCl_3$ bereitet) (ERNST, *B.* 20, 518). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126,5° (N., *B.* 17, 2646). Siedet fast unzersetzt bei 260° (kor.). Die Dämpfe reizen zum Husten. Sublimirt in langen, platten Nadeln. 100 ccm der bei 21° gesättigten, wässerigen Lösung erfordern, zum Neutralisiren, 4,45 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge (V. MEYER, *A.* 236, 208). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser, ziemlich leicht in $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Giebt, beim

Erhitzen mit Isatin und Vitriolöl, eine blaue Lösung. Beim Glühen mit Kalkhydrat erfolgt Spaltung in CO_2 und Thiophen. Wird von Natriumamalgam in Tetrahydrothiophencarbonsäure übergeführt.

Salze: NAHNSEN; V. MEYER, *A.* 236, 215. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln (N.). 100 Thle. Wasser von 18,5° lösen 18,49 Thle. des wasserfreien Salzes (M.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, glänzende Krystalle (N.). 100 Thle. Wasser von 14,5° lösen 22,19 Thle. des wasserfreien Salzes (M.). — 100 Thle. Wasser lösen: bei 15° 14,03 Thle. des wasserfreien Zinksalzes; bei 18,5° 0,491 Thle. des wasserfreien Bleisalzes und bei 11° 0,195 Thle. des wasserfreien, in Blättchen krystallisirenden Silbersalzes (M.).

Aethylester $C_7H_8SO_2 = C_5H_3SO_2.C_2H_5$. Flüssig, riecht wie Aethylbenzoat. Siedep.: 218° (kor.); spec. Gew. = 1,1155 bei 29° (NAHNSEN, *B.* 17, 2195).

Amid. Krystallpulver (aus Aether). Schmelzp.: 174° (MEYER, *A.* 236, 210). Nicht sehr leicht löslich in kochendem Aether.

Thiophenphenylcarbamid $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.CO.C_4H_3S$. *Bildung.* Aus dem Amid und Phenylcarbimid (M., *A.* 236, 210). — Lange, atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 206°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Anilid $C_{11}H_9NSO = C_4H_3S.CO.NHC_6H_5$. *Bildung.* Aus Thiophen, Phenylcarbimid und $AlCl_3$ (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* 18, 2340). — Blättchen. Schmelzp.: 140°.

Das **Nitril** ist ölig.

Amidoxim $C_5H_6N_2SO = C_4H_3S.C(NH_2):N.OH$. *Bildung.* Aus dem Nitril und NH_3O (MEYER, *A.* 236, 213). — Lange Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 91—92°.

2. **β-Säure** ($S:CO_2H = 1:3$). *Bildung.* Bei der Oxydation von β-Thiotolen (aus Brenzweinsäure und P_2S_5) (MUHLERT, *B.* 18, 3003) oder von β-Aethylthiophen (DAMSKY, *B.* 19, 3284) mit $KMnO_4$. — *Darstellung.* Man vermischt je 1 g β-Thiotolen mit einer Lösung von 3,3 g $KMnO_4$ und 6,7 g NaOH in 333 g Wasser, lässt einen Tagen stehen, säuert dann mit verdünnter H_2SO_4 an, filtrirt und destillirt das Filtrat im Dampfstrome (DAMSKY). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. 10 ccm der bei 15—18° gesättigten, wässerigen Lösung erfordern zur Sättigung 3,46 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge. Giebt mit Isatin und Vitriolöl die Indopheninreaktion. — $Ca.\bar{A}_2 + xH_2O$. Hält, nach dem Trocknen über $CaCl_2$, $^1/_2 H_2O$ (M.). 100 Thle. Wasser lösen bei 14,5° 7,92 Thle. des wasserfreien Salzes (D.). — 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 11,54 Thle. des wasserfreien Baryumsalzes (D.). — $Ag.\bar{A}$. Glänzende, breite Nadeln und Blätter (M.). Schwer löslich in Wasser.

Amid. Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 177,5—178° (DAMSKY, *B.* 19, 3285). Sehr schwer löslich in Aether.

Thiophenphenylcarbamid $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.CO.C_4H_3S$. Nadeln. Schmelzp.: 206° (DAMSKY). Schwer löslich in Alkohol.

3. **α + β-Säure.** Bei der Destillation eines Gemenges von α- und β-thiophensulfonsaurem Kalium mit KCN oder mit gelbem Blutlaugensalz (V. MEYER, KREIS, *B.* 16, 2173; PETER, *B.* 18, 543) resultirt ein Nitril, das, beim Verseifen mit alkoholischem Kali, eine Verbindung von α- und β-Thiophensäure liefert, welche, durch Krystallisation, nicht wieder in ihre Bestandtheile getrennt werden kann. Dieselbe Verbindung erhält man durch Oxydation eines Gemenges von (2 Thln.) α- und (3 Thln.) β-Thiotolen $C_4H_3S.CH_3$ durch $KMnO_4$ (EGLI, *B.* 18, 548; MEYER, *A.* 236, 221). Auch durch langsames Auskrystallisiren, über H_2SO_4, einer wässerigen Lösung von α- und β-Thiophensäure erhält man das Additionsprodukt (MEYER, *B.* 19, 2891). — Erweicht gegen 115° und schmilzt bei 117—218°; Siedep.: 258° (kor.). 10 ccm der bei 17° gesättigten, wässerigen Lösung erfordern zur Neutralisation 5,8 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge (M., *A.* 236, 208). — Die Salze haben dieselbe Zusammensetzung und genau die gleiche Löslichkeit in Wasser, wie die entsprechenden Salze der α-Säure (MEYER).

Das **Chlorid** C_5H_3SOCl ist flüssig und siedet bei 206° (kor.) (PETER, *B.* 18, 543).

Das **Amid** $C_5H_3SO.NH_2$ gleicht im Ansehen, Schmelzpunkt und Löslichkeit ganz jenem der α-Säure (PETER; MEYER, *A.* 236, 210). Ebenso verhalten sich der Thiophenylphenylharnstoff $NH(C_6H_5).CO.NH.CO.C_4H_3S$ und die Amidoxime $C_4H_3S.C(NH_2):N.OH$ (M.).

Chlorthiophensäure $C_5H_3ClSO_2 = C_4H_2ClS.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 3 g Chloracetothiënon $CH_3.CO.C_4H_2ClS$ mit 8 g $KMnO_4$, 12 g NaOH und 30 g H_2O (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 694). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 140°. Sublimirbar. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

Bromthiophensäure $C_5H_3BrSO_2 = C_4H_2BrS.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Bromacetothiënon $CH_3.CO.C_4H_2BrS$ durch eine alkalische Chamäleonlösung (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 690). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139,5°. Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, mäfsig löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether.

Dibrom-α-Thiophensäure $C_5H_2Br_2SO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Thiophensäure mit überschüssigem Brom (PETER, *B.* 18, 543; BONZ, *B.* 18, 548, 2308). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 221—222°. Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt, beim Erwärmen mit Vitriolöl und Isatin, eine schmutzig-grüne Färbung, die rasch in Braun übergeht.

Salze: BONZ, *B.* 18, 2310. — K.Ā (bei 130°). Undeutlich krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird.

Methylester $C_6H_4Br_2SO_2 = C_5HBr_2SO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (BONZ, *B.* 18, 2313). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80°.

Chlorid $C_5HBr_2SOCl = C_4HBr_2S.COCl$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp,: 35,5°; Siedep.: 250—270° (BONZ).

Amid $C_5H_3Br_2NSO = C_4HBr_2SCO.NH_2$. Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 165,5—167°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Jodthiophensäure $C_5H_3JSO_2 = C_4H_2JS.CO_2H$. *Bildung.* Aus 11 g Jodacetothiënon, 22 g $KMnO_4$, 40 g NaOH und 1 l Wasser (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 693). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 131°. Sublimirt in Tafeln. — NH_4.Ā. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrothiophensäure $C_5H_3NSO_4 = C_4H_2(NO_2)S.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von α-Thiophensäure mit koncentrirter Salpetersäure (RÖMER, *B.* 20, 116). Man fällt die Lösung mit Wasser, schüttelt das Ganze mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und kocht den Rückstand wiederholt mit, zur völligen Lösung unzureichenden Mengen, Wasser aus. — Lange Nadeln; Schmelzp.: 145—146°. Bleiben die langen Nadeln einige Zeit unter Wasser stehen, so gehen sie in derbe Krystalle über, die bei 125° schmelzen. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wandeln sich diese derben Krystalle gröfstentheils oder auch ganz in die Nadeln um. Löst sich leicht in Alkohol; versetzt man die Lösung mit einer Spur Natronlauge, so färbt sie sich fuchsinroth; durch überschüssiges Natron verschwindet die Färbung. — Ag.Ā. Kleine Nadeln.

Der **Aethylester** bildet kleine Nadeln, die bei 70—71° schmelzen.

α-Tetrahydrothiophencarbonsäure $C_5H_8SO_2 = C_4H_7S.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer alkalischen Lösung von α-Thiophencarbonsäure mit Natriumamalgam (ERNST, *B.* 20, 518). Man säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Grofse, tafelförmige Blätter (aus kaltem Wasser). Schmelzp.: 51°. Destillirt nicht unzersetzt; mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether. Riecht unangenehm. Reducirt, bei Siedehitze, ammoniakalische Silberlösung. Entwickelt CO beim Erwärmen mit Vitriolöl. Giebt mit Isatin und Schwefelsäure die Indopheninreaktion. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallinisch. — Ag.Ā. Harziger Niederschlag, der sich allmählich in kleine, glänzende Krystallkörner umwandelt.

Methylester $C_6H_{10}SO_2 = C_5H_7SO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 206° (ERNST).

Aethylester $C_7H_{12}SO_2 = C_5H_7SO_2.C_2H_5$. Flüssig (ERNST).

2. Säuren $C_6H_6SO_2$.

1. **oo-Thiotolensäure** $CH_3.C_4H_2S.CO_2H$ ($S : CH_3 : CO_2H = 1:2:5$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Thioxen (aus Acetonylaceton) mit alkalischer Chamäleonlösung (PAAL, *B.* 18, 2253). Der Aethylester entsteht aus 15 g Jodthiotolen (durch Jodiren von Thiotolen — dargestellt aus Jodthiophen und CH_3J — bereitet), 9 g Chlorameisensäureäthylester und 450 g Natriumamalgam (von 1 %). Man kocht 36 Stunden lang, destillirt dann mit Wasser, schüttelt das Destillat mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und verseift den Rückstand durch alkoholisches Kali (LEVI, *B.* 19, 656). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 137° (L.).; 142° (P.). Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Sublimirt in langen Nadeln. Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Giebt mit Isatin und H_2SO_4 keine Färbung. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu αα-Thiophendicarbonsäure oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_4 H_2O$. Blättchen. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag.

2. (v-)o-**Thiotolensäure** $CH_3.C_4H_2S.CO_2H$ ($S : CO_2H : CH_3 = 1:2:3$). *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Jodthiotolen (durch Jodiren von Thiotolen — aus Brenzweinsäure dargestellt — bereitet), Chlorameisensäureäthylester und Natriumamalgam (LEVI, *B.* 19, 657). Bei der Oxydation von γ-Methylacetothiënon $CH_3.CO.C_4H_2S.CH_3$ (dargestellt durch Acetyliren von 1,3-Methylthiophen mit einer alkalischen Lösung von $KMnO_4$ (DEMUTH, *B.* 19, 681). Siehe das Amid dieser Säure (ZELINSKY, *A.* 244, 59). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144° Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Giebt mit $KMnO_4$ keine Thiophendicarbonsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^3/_4 H_2O$ (L.) oder $4H_2O$ (D.). Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine Blättchen. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag.

Chlorid $C_6H_5SOCl = CH_3.C_4H_2S.COCl$. Flüssig. Siedep,: 218—220° (Levi).

Amid $C_6H_7NSO = CH_3.C_4H_2S.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von 5 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 3 g β-Thiotolen, 10 g CS_2 und 5 g $Cl.CO.NH_2$ (Zelinsky, *A.* 244, 58). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 122—123° (Levi); 119° (Z.).

3. **Methylthiophencarbonsäure** $CH_3.C_4H_2S.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben m-Thiophendicarbonsäure, bei 2—3tägigem Stehen von je 1 g 1-2,4-Thioxen $C_4H_2S(CH_3)_2$ mit 12 g NaOH, 5,7 g $KMnO_4$ und 800 g Wasser (Zelinsky, *B.* 20, 2021). Man trennt beide Säuren durch Destillation mit Wasserdampf, wobei sich nur die Monocarbonsäure verflüchtigt. — Dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118—119°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Blättchen. — Ag.Ā.

4. **Thiënylessigsäure** $C_4H_3S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Thiënylglykolsäure $C_6H_6SO_3$ mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (Ernst, *B.* 19, 3281). — Krystalle. Schmelzp.: 76°. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). Krystalle. — Ag.Ā. Niederschlag.

Amidothiënylessigsäure $C_6H_7NSO_2 = C_4H_3S.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isonitrosothiënylessigsäure mit Zinn und HCl (Bradley, *B.* 19, 2122). — Blättchen oder Körnchen. Zersetzt sich bei 235—240°, ohne zu schmelzen. — $Cu(C_6H_6NSO_2)_2 + H_2O$. Hellblaue Blättchen. — $C_6H_7NSO_2.HCl$. Wird aus der koncentrirten, wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Blättchen gefällt.

3. Säuren $C_7H_8SO_2$.

1. **Aethylthiophensäure** $C_2H_5.C_4H_2S.CO_2H$ ($S : C_2H_5 = 1:2$). *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus 27 g Jodäthylthiophen, 13 g Chlorameisensäureäthylester und 800 g einprocentigem Natriumamalgam (Schleicher, *B.* 18, 3018). — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 71°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu Thiophendicarbonsäure oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag.

2. **m-Thioxencarbonsäure** $(CH_3)_2.C_4HS.CO_2H(S.CO_2H.CH_3.H.CH_3)$. *Bildung.* Siehe das Amid (Zelinsky, *A.* 244, 59). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 171—172°. — Ag.Ā.

Amid $C_7H_9NSO = C_6H_7S.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus 1-2,4-Thioxen, $NH_2.COCl$ und $AlCl_3$ (Zelinsky, *A.* 244, 59). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 115—116°.

4. Säuren $C_8H_{10}SO_2$.

1. **Propylthiophensäure** $CH_3.CH_2.CH_2.C_4H_2S.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei mehrtägigem Erhitzen von 20 g Jodpropylthiophen mit 10 g Chlorameisensäureäthylester und 500 g Natriumamalgam (von 1 %) (Ruffi, *B.* 20, 1743). — Lamellen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 57°.

2. **Trimethylthiophen-o-Carbonsäure** $(CH_3)_3.C_4S.CO_2H(S.CO_2H.CH_3.CH_3.CH_3)$. *Bildung.* Siehe das Amid (Zelinsky, *A.* 244, 60). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207—208°.

Amid $C_8H_{11}NSO = C_7H_9S.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Trimethylthiophen $C_4(S.CH_3.CH_3.CH_3.H)$, $NH_2.COCl$ und $AlCl_3$ (Zelinskky, *A.* 244, 60). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 146—147°.

F. Säure $C_nH_{2n-8}SO_2$.

Thiënylakrylsäure $C_7H_6SO_2 = C_4H_3S.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Bei 7stündigem, gelindem Sieden von 3 Thln. Thiophenaldehyd mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid und 4 Thln. Natriumacetat (A. Biedermann, *B.* 19, 1855). Man löst das Produkt in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Dann säuert man mit HCl an und schüttelt wieder mit Aether aus. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 138°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem, leicht löslich in Alkohol u. s. w. — Ag.Ā. Niederschlag.

G. Säure $C_nH_{2n-6}SO_3$.

Thiënylglykolsäure $C_6H_6SO_3 = C_4H_3S.CH(OH).CO_2H$. Beim Behandeln von Thiënylglyoxylsäure (s. S. 462) mit Natriumamalgam (Ernst, *B.* 19, 3281). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Wasser. Liefert, beim Kochen mit Braunstein, etwas

Thiophenaldehyd. Wird von HJ zu Thiënylglyoxylsäure reducirt. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 130°). Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

H. Säuren $C_nH_{2n-8}SO_3$.

1. **α-Thiënylglyoxylsäure** $C_6H_4SO_3 + H_2O = C_4H_3S.CO.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Bei einstündigem Schütteln von 12 g Acetothiënon $C_4H_3S.CO.CH_3$ mit der Lösung von 50 g $KMnO_4$ und 12 g NaOH in 4 l Wasser (PETER, *B.* 18, 537; BIEDERMANN, *B.* 19, 637). Man schüttelt die filtrirte, alkalische Lösung mit Aether aus, säuert dann mit verdünnter H_2SO_4 an und schüttelt wieder mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Wasser vertheilt und mit $^9/_{10}$ der zum Sättigen erforderlichen Menge Soda erwärmt. Hierbei bleibt beigemengte Thiophensäure unverbunden und kann durch Schütteln mit Aether entfernt werden. Den Rückstand säuert man an und schüttelt mit Aether aus (BRADLEY, *B.* 19, 2116). Entsteht auch bei der Oxydation von β-Aethylthiophen mit $KMnO_4$ (EGLI, *B.* 18, 545). — Krystalle. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 58—59°; über H_2SO_4 verliert die Säure das Krystallwasser und schmilzt dann bei 91,5° (BRADLEY), Sehr leicht löslich in Wasser; wird der wässerigen Lösung, durch Aether, entzogen. Zerfällt in der Hitze in CO_2 und α-Thiophenaldehyd. Versetzt man eine Lösung der Thiënylglyoxylsäure in Eisessig mit einem Tropfen Steinkohlentheerbenzol und dann langsam mit Vitriolöl, so tritt eine grüne Färbung ein, die violett und schliefslich tiefblau wird. Beim Erhitzen der Säure mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ entsteht eine grüne Masse.

Salze: BRADLEY. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr dünne, feine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse Prismen. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grüngelbe Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Amorpher Niederschlag.

Methylester $C_7H_6SO_3 = C_6H_3SO_3.CH_3$. Schmelzp.: 28,5° (BRADLEY).

Aethylester $C_8H_8SO_3 = C_6H_3SO_3.C_2H_5$. Bleibt bei — 20° flüssig. Siedet bei 264 bis 265° unter theilweiser Zersetzung (BR.).

Amid $C_6H_5NSO_2 = C_4H_3S.CO.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 88° (BRADLEY, *B.* 19, 2119). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Isonitrosothiënylessigsäure $C_6H_5NSO_3 = C_4H_3S.C(N.OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus β-Thiënylglyoxylsäure und Hydroxylamin (PETER, *B.* 18, 539). — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 5 g Thiënylglyoxylsäure in 50 g Wasser mit der wässerigen Lösung von 5 g $NH_3O.HCl$, löst das gefällte Oel in möglichst wenig Alkohol, lässt 2—3 Stunden stehen und schüttelt dann mit Aether aus (BRADLEY, *B.* 19, 2120). — Feine Nadeln. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 137°. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich, auf Zusatz von Phenol, grün und dann tiefblau.

Salze: BRADLEY. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Sehr feine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Methylester $C_7H_7NSO_3 = C_4H_3S.C(N.OH).CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (BRADLEY, *B.* 19, 2121). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Erweicht gegen 97° und ist bei 104—105° flüssig.

Dimethylderivat $C_8H_9NSO_3 = C_4H_3S.C(N.OCH_3).CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Methylester mit Natriumäthylat und CH_3J (BRADLEY). — Flüssig. Nicht destillirbar.

Aethylester $C_8H_9NSO_3 = C_4H_3S.C(N.OH).CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 122—123° (BRADLEY). Löst sich in Natronlauge, aber nicht in Soda.

Phenylhydrazinderivat $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = C_4H_3S.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Thiënylglyoxylsäure und salzsaurem Phenylhydrazin (BRADLEY, *B.* 19, 2119). — Gelbe Nädelchen. Schmilzt unter Abspaltung von CO_2 bei 164—165°.

Nitrothiënylglyoxylsäure $C_6H_3NSO_5 = C_4H_2(NO_2)S.CO.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von α-Mononitroacetothiënon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf dem Wasserbade (PETER, *B.* 18, 541). Man neutralisirt mit NH_3, filtrirt, säuert das Filtrat an und schüttelt es mit Aether aus. — Krystallinisch. Erweicht bei 78° und schmilzt bei 92°. Giebt mit rohem Benzol und Vitriolöl eine violettrothe Färbung.

2. **Methylthiënylglyoxylsäure** $C_7H_6SO_3 = CH_3.C_4H_2S.CO.CO_2H$.

1. αα-**Säure** (S : CO : CH_3 = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Bei der Oxydation des α-Ketons $CH_3.CO.C_4H_2S.CH_3$ durch alkoholische Chamäleonlösung (RUFFI, *B.* 20, 1747). — Schmelzp.: 80°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende Nädelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + {}^1/_4 H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

2. $\alpha\beta$-**Säure.** *Bildung.* Bei der Oxydation des β-Ketons $CH_3.CO.C_4H_2S.CH_3$ durch alkalische Chamäleonlösung (RUFFI, *B.* 20, 1748). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 142°. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Liefert, beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$, Thiophengrün.

Hydroxylaminderivat $C_7H_7NSO_3 = CH_3.C_4H_2S.C(N.OH).CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 104° (RUFFI).

Phenylhydrazinderivat $C_{13}H_{12}N_2SO_2 = CH_3.C_4H_2S.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H$. Schmelzp.: 141° (RUFFI).

3. $\alpha\alpha$-**Dimethylthiënylglyoxylsäure** $C_8H_8SO_3 = (CH_3)_2.C_4HS.CO.CO_2H$ ($S : CH_3 : CO : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Bei der Oxydation des Ketons $(CH_3)_2.C_4HS.CO.CH_3$ (aus dem Thioxen $S : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 5$ dargestellt) durch alkalische Chamäleonlösung (RUFFI, *B.* 20, 1750). — Allmählich erstarrendes Oel. Liefert, beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$, Thiophengrün. — Ag.Ā.

4. **Propylthiënylglyoxylsäure** $C_9H_{10}SO_3 = C_3H_7.C_4H_2S.CO.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Schütteln von 8 g Acetopropylthiënon $CH_3.CO.C_4H_2S.C_3H_7$ mit der Lösung von 15 g $KMnO_4$ und 6 g KOH in 2 l Wasser (RUFFI, *B.* 20, 1745). — Allmählich erstarrendes Oel. — Ag.Ā.

I. Säuren $C_nH_{2n-8}SO_4$.

1. Thiophendicarbonsäure $C_6H_4SO_4 = C_4H_2S(CO_2H)_2$.

1. (v-)om-**Thiophendicarbonsäure** ($S : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Thioxen ($S : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3$) mit $KMnO_4$ (GRÜNEWALD, *B.* 20, 2587). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 260°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Verhält sich gegen Resorcin wie Phtalsäure. — $Ba.C_6H_2SO_4$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pb.Ā. Flockiger Niederschlag. — Ag_2.Ā. Flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Dimethylester $C_8H_8SO_4 = C_6H_2SO_4(CH_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 59,5° (GRÜNEWALD, *B.* 20, 2587).

2. oo-**Thiophendicarbonsäure** ($S:CO_2H:CO_2H = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Erwärmen von oo-Thioxen mit einer alkalischen Chamäleonlösung (MESSINGER, *B.* 18, 567). Das Nitril entsteht beim Schmelzen von α-thiophendisulfonsaurem Kalium mit KCN (JAEKEL, *B.* 19, 190). Der Diäthylester entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch aus Dibromthiophen und Chlorameisensäureäthylester (BONZ, *B.* 18, 2307). Bei der Oxydation von Aethylthiophensäure $C_2H_5.C_4H_2S.CO_2H$, von Acetoäthylthiënon $C_2H_5.C_4H_2S.CO.CH_3$ (SCHLEICHER, *B.* 18, 3020), Methylacetothiënon $CH_3.C_4H_2S.CO.CH_3$ (DEMUTH, *B.* 18, 3026) oder von β-Thiotolensäure $CH_3.C_4H_2S.CO_2H$ (LEVI, *B.* 19, 656) mit $KMnO_4$. Das Nitril oder der Ester der Säure werden durch Kali verseift, die alkalische Lösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Etwa beigemengte Thiophenmonocarbonsäure entfernt man durch Erhitzen der Säure, im Luftstrome, auf 150°. — Undeutliches Krystallpulver. Schmilzt nicht bei 300°, sublimirt aber theilweise. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Aether.

Salze: JAEKEL. — $Ca.C_6H_2SO_4 + 3H_2O$. Gleicht dem Baryumsalze. — Ba.Ā + H_2O. Undeutlich krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag_2.Ā. Flockiger Niederschlag.

Dimethylester $C_8H_8SO_4 = C_6H_2SO_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (MESSINGER, *B.* 18, 567; JAEKEL, *B.* 19, 192). — Monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145—145,5° (J.); 151° (DEMUTH, *B.* 18, 3026).

Diäthylester $C_{10}H_{12}SO_4 = C_6H_2SO_4(C_2H_5)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 46—47° (JAEKEL); 50—51° (SCHLEICHER, *B.* 18, 3023).

Nitril $C_6H_2SN_2 = C_4H_2S(CN)_2$. Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 92—92,5° (JAEKEL, *B.* 19, 190). Wird durch heifses Wasser zersetzt.

Tetrahydrothiophendicarbonsäure $C_6H_8SO_4 = \begin{matrix} CH_2.CH(CO_2H) \\ CH_2.CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!S$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade der Lösung von 1 Thl. oo-Thiophendicarbonsäure in 0,5 Thln. NaOH und wenig Wasser mit 15 Thln. Natriumamalgam (von 4%) (ERNST, *B.* 19, 3275). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, neutralisirt dann genau mit HNO_3, fällt mit $AgNO_3$ und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Tafeln. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Wasser, weniger in Aether. Reducirt, in der Wärme, ammonia-

kalische Silberlösung. Entwickelt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, 1 Mol. CO. — $Ba.C_6H_6SO_4$ Kleine, glänzende Schuppen. — $Ag_2.\bar{A}$. Pulver.

Dimethylester $C_8H_{12}SO_4 = C_6H_6SO_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist und Salzsäuregas oder aus dem Silbersalz und CH_3J (ERNST). — Oel. Siedet nicht unzersetzt.

3. **m-Thiophendicarbonsäure** ($S : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 4$). Bei der Oxydation von 1-2,4-Thioxen $C_4H_2S(CH_3)_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (ZELINSKY, *B.* 20, 2021). — *Darstellung.* Siehe Methylthiophencarbonsäure. — Schmilzt nicht bei 260°; zersetzt sich bei 280° und sublimirt theilweise. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Ag_2.A$. Käsiger Niederschlag.

Dimethylester $C_8H_8SO_4 = C_6H_2SO_4(CH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 120—121° (ZELINSKY).

Diäthylester $C_{10}H_{12}SO_4 = C_6H_2SO_4(C_2H_5)_2$. Oel, das bei langem Stehen über H_2SO_4 krystallisirt und dann bei 35—36° schmilzt (Z.).

2. **Oktylthiophendicarbonsäure** $C_{14}H_{20}SO_4 = C_8H_{17}.C_4HS(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 12stündigem Stehen von 15 g Oktyldiacetothiënon $C_8H_{17}.C_4HS(CO.CH_3)_2$, mit 40 g $KMnO_4$ (in 2procentiger Lösung) und 40 g KOH (SCHWEINITZ, *B.* 19, 646). Die filtrirte Lösung wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 185° unter theilweiser Schwärzung. Beinahe unlöslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_{14}H_{18}SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Cu.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + 3H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

K. Säure $C_nH_{2n-10}SO_6$.

Thiophentricarbonsäure $C_7H_4SO_6 = C_4HS(CO_2H)_3$. *Bildung.* Beim Versetzen von Acetylthioxen $(CH_3)_2.C_4HS.CO.CH_3$ mit alkalischer Chamäleonlösung (MESSINGER, *B.* 18, 2303). Man säuert die alkoholische Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Das Silbersalz ist unlöslich in Wasser.

Trimethylester $C_{10}H_{10}SO_6 = C_7HSO_6(CH_3)_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (MESSINGER). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

L. Aldehyd $C_nH_{2n-6}SO$.

α-Thiophenaldehyd $C_5H_4SO = C_4H_3S.CHO$. *Bildung.* Bei der Destillation von α-Thiënylglyoxylsäure im Kohlensäurestrome (BIEDERMANN, *B.* 19, 637, 1853). $C_4H_3S.CO.CO_2H = C_5H_4SO + CO_2$. Man wäscht das Destillat mit Soda und fraktionnirt es. — Nach Bittermandelöl riechendes Oel. Siedep.: 198° (kor.); spec. Gew. = 1,215 bei 21°. Oxydirt sich an der Luft zu α-Thiophensäure. Giebt mit Fuchsinsulfit und Diazobenzolsulfonsäure dieselben Reaktionen wie Benzaldehyd.

Thiophenaldoxim $C_5H_5NSO = C_4H_3S.CH:N.OH$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen einer koncentrirten alkoholischen Lösung von Thiophenaldehyd mit ($1^1/_2$ Mol.) $NH_3O.HCl$ und Aetznatron (A. BIEDERMANN, *B.* 19, 1854). Man lässt 12 Stunden lang stehen, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Nadeln. Schmelzp.: 128°.

Phenylhydrazinderivat $C_{11}H_{10}N_2S = C_4H_3S.CH:N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von α-Thiophenaldehyd mit salzsaurem Phenylhydrazin und (1 Mol.) Natriumacetat (BIEDERMANN, *B.* 19, 638). Entsteht auch glatt beim Erhitzen des Phenylhydrazinderivates der Thiënylglyoxylsäure auf 180° (*B.* 19, 1855). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°.

αα-Oxythionaphten $C_8H_6SO = $

```
CH.C.C(OH):CH
:   :       :
CH.C.CH  :  CH
    \/
    S
```

Bildung. Bei 6stündigem Erhitzen eines innigen Gemisches von 6,8 g Thiophenaldehyd mit 10 g Dinatriumsuccinat (bei 140° getrocknet) und 6 g Essigsäureanhydrid auf 135° (A. BIEDERMANN, *B.* 19, 1618). $C_4H_3S.CHO + C_4H_6O_4 = C_8H_6SO + CO_2 + 2H_2O$. Man löst das Produkt in heifser, verdünnter Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Dann wird mit CO_2 übersättigt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand mit Wasserdampf; das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt. — Sublimirt

in langen Nadeln. Schmelzp.: 72°. Riecht phenolartig. Schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnter Natronlauge. Giebt die Indopheninreaktion. Aus der wässerigen Lösung scheidet Eisenchlorid allmählich violette Flocken ab, und Chlorkalk bewirkt darin eine grüne, dann violette Färbung. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung mit $CHCl_3$ erfolgt eine intensive blaugrüne Färbung.

M. Ketone $C_nH_{2n-6}SO$.

Ketone lassen sich darstellen durch Behandeln eines Gemenges von Thiophen oder dessen Homologen und Säurechloriden mit $AlCl_3$. Die Reaktion gelingt auch mit Monohalogen-Substitutionsprodukten des Thiophens. Verwendet man aber Dibrom- oder Dijodthiophen, Acetylchlorid und $AlCl_3$, so resultiren doch nur Monohalogenderivate (so aus Dibromthiophen: das Keton $CH_3.CO.C_4H_2BrS$, aus Dijodthiophen: das monojodirte Keton $CH_3.CO.C_4H_2JS$). Mit Tribromthiophen gelingt eine Ketonsynthese überhaupt nicht (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 695).

1. Acetothiënon $C_6H_6SO = C_4H_3S.CO.CH_3$ (S : CO = 1 : 2). *Bildung.* Aus Thiophen, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (PETER, *B.* 17, 2643). — *Darstellung.* Man lässt langsam ein Gemisch aus 30 g Thiophen, 30 g Acetylchlorid und 70-80 g Ligroïn auf ein Gemisch aus 50 g $AlCl_3$ und 100—150 g Ligroïn fliefsen und schüttelt alle 15 Minuten um. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade, lässt erkalten, giefst das Ligroïn ab, zersetzt den Niederschlag durch Wasser und destillirt. Das wässerige Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt (BRADLEY, *B.* 19, 2115; vgl. BIEDERMANN, *B.* 19, 636). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 213,5° (kor.); spec. Gew. = 1,167 bei 24° (P.). Riecht nach Acetophenon. Giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine blaue Färbung. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht erst α-Thiënylglyoxylsäure $C_6H_4SO_3$ und dann Thiophensäure $C_5H_4SO_2$. Brom erzeugt die Verbindungen $C_4H_3S.CO.CH_2Br$ und $C_4H_3S.CO.CHBr_2$.

Thiënylmethylacetoxim $C_6H_7NSO = C_4H_3S.C(N.OH).CH_3$. *Bildung.* Bei zwölfstündigem Erwärmen von 0,7 g Acetothiënon mit 0,8 g salzsaurem Hydroxylamin, ($^1/_2$ Mol.) Soda und Alkohol (PETER, *B.* 17, 2644). Man fällt durch Wasser. — Krystallmasse (aus Wasser). Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, gegen 110°. Giebt mit Isatin und H_2SO_4 keine Färbung. Wird von Natriumamalgam und Eisessig zu Thiënyläthylamin $C_4H_3S.CH(NH_2).CH_3$ reducirt.

Chloracetothiënon C_6H_5ClSO. a. ω-Derivat $C_4H_3S.CO.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Acetothiënon (PETER, *B.* 18, 540). — Krystalle. Schmelzp.: 47°; Siedep. 259° (kor.). Die Dämpfe reizen heftig die Augen. Liefert bei der Oxydation α-Thiophensäure.

b. en-Derivat $CH_3.CO.C_4H_2ClS$. *Bildung.* Aus 5 g Chlorthiophen, 3 g Acetylchlorid, 30 g Ligroïn und 5 g $AlCl_3$ (GATTEMANN, RÖMER, *B.* 19, 693). — Tafeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 52°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Chlorthiophensäure oxydirt.

Phenylhydrazinderivat $C_{12}H_{11}ClN_2S = C_4H_2ClS.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 2 g Chloracetothiënon mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin, 1 g geschmolzenem Natriumacetat und 3 g H_2O (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 694). — Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 108°. Mäfsig leicht löslich in heifsem Alkohol.

Bromacetothiënon C_6H_5BrSO. a. en-Derivat $CH_3.CO.C_4H_2BrS$. *Bildung.* Man übergiefst ein Gemisch aus 10 g $AlCl_3$ und 30 g Ligroïn allmählich mit einem Gemisch aus 5 g Bromthiophen, 3 g Acetylchlorid und 15 g Ligroïn. Entsteht ebenso aus (20 g) Dibromthiophen, (9 g) Acetylchlorid, (15 g) $AlCl_3$ und (40 g) Ligroïn (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 689). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Bromthiophensäure oxydirt.

Phenylhydrazinderivat $C_{12}H_{11}BrN_2S = C_4H_2BrS.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 0,5 g Bromacetothiënon mit 0,5 g salzsaurem Phenylhydrazin, 0,4 g geschmolzenem Natriumacetat und 3 g H_2O (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 689). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 122°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

b. ω-Derivat $C_4H_3S.CO.CH_2Br$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (2 Atomen) Brom in die Lösung von 1 Thl. Acetothiënon in 7 Thln. CS_2 (BRUNSWIG, *B.* 19, 2891). Man leitet gleichzeitig CO_2 durch die Lösung und erwärmt schliefslich auf dem Wasserbade.

— Heftig riechendes Oel. Destillirt nur im Vakuum unzersetzt. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig, schwer in Ligroïn. Liefert, bei der Oxydation, α-Thiophensäure (Schmelzp.: 126,5°). Löst sich in alkoholischem NH_3 mit tiefblaurother Farbe, unter Bildung von NH_4Br. Beim Eintragen von Zinkstaub in die alkoholische Lösung entsteht ein (aus Alkohol) in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirender Körper $C_{12}H_{10}S_2O_2$ (?), der bei 130° schmilzt.

ω-**Dibromacetothiënon** $C_6H_4Br_2SO = C_4H_3S.CO.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Acetothiënon und Brom (BRUNSWIG, *B.* 19, 2894). — Erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die wenig oberhalb 0° schmelzen. Riecht stechend. Fast unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

Jodacetothiënon $C_6H_5JSO = CH_3.CO.C_4H_2JS$. *Bildung.* Aus Jodthiophen oder Dijodthiophen, Acetylchlorid, $AlCl_3$ und Ligroïn (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 692). Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Jodthiophensäure oxydirt.

Phenylhydrazinderivat $C_{12}H_{11}JN_2S = C_4H_2JS.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *Bildung.* Aus Jodacetothiënon und Phenylhydrazin (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 692). Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 134° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

Nitroacetothiënon $C_6H_5NO_3S = C_4H_2(NO_2)S.CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von Acetothiënon in rauchender Salpetersäure bei — 8° entstehen zwei Mononitroderivate (PETER, *B.* 17, 2646; 18, 540). Man fällt die Lösung mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherlösung wäscht man mit Natron und lässt sie dann langsam verdunsten. Es scheiden sich an den Wandungen Krusten und am Boden Prismen des α-Derivates ab. Die Krusten werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, wobei das schwerer lösliche α-Derivat zuerst auskrystallisirt.

a. α-**Derivat.** Lange, sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird, auf Zusatz einer Spur KOH, gelb und nach einigen Minuten braun. Wird beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in Nitrothiënylsäure $C_4H_2(NO_2)S.CO.CO_2H$ übergeführt.

b. β-**Derivat.** Kleine, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 86°. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz einer Spur Kali, purpurroth und zuletzt braun.

Dinitroacetothiënon $C_6H_4N_2SO_5 = C_4H(NO_2)_2S.CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Nitroacetothiënon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,28) (PETER, *B.* 18, 541). — Schmilzt unter Zersetzung bei 166—167°.

ω-**Rhodanacetothiënon** $C_7H_5NS_2O = C_4H_3S.CO.CH_2.S.CN$. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von (etwas über 1 Mol.) Rhodankalium mit ω-Bromacetothiënon $C_4H_3S.CO.CH_2Br$ (BRUNSWIG, *B.* 19, 2893). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 88°. Wenig löslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

Acetothiënonanilid $C_{12}H_{11}NSO = C_4H_3S.CO.CH_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Vermischen der abgekühlten, koncentrirten, alkoholischen Lösungen von ω-Bromacetothiënon $C_4H_3S.CO.CH_2Br$ und (2 Mol.) Anilin (BRUNSWIG, *B.* 19, 2892). Man versetzt das Produkt mit Wasser und löst den gebildeten Niederschlag in Ligroïn. — Blättchen. Schmelzp.: 80°.

Nitrosoderivat $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = C_4H_3S.CO.CH_2.N(NO).C_6H_5$. *Bildung.* Man vertheilt Acetothiënonanilid in Alkohol, leitet HNO_2 ein, bis Lösung erfolgt, und fällt dann mit Wasser (BRUNSWIG). — Rhomben (aus Alkohol). Schmelzp.: 81°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Acetylderivat $C_{14}H_{13}NSO_2 = C_4H_3S.CO.CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Acetothiënonanilid und Acetylchlorid (BRUNSWIG). — Braune Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 141,5°. Wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether.

2. Ketone C_7H_8SO.

1. αα-**Acetomethylthiënon** $CH_3.C_4H_2S.CO.CH_3$ ($S : CO : CH_3 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Aus αα-Thiotolen, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (DEMUTH, *B.* 18, 3024; 19, 1859). — *Darstellung.* Man trägt allmählich 70 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 55 g Thiotolen, 50 g Acetylchlorid und 500 g Ligroïn ein, erwärmt auf dem Wasserbade und giefst dann das Flüssige ab. In dieses giefst man 10 g Acetylchlorid und trägt dann allmählich noch 30 g $AlCl_3$ ein. Man zersetzt das Rohprodukt durch Eis und destillirt das gebildete Keton mit Wasserdämpfen über (ERNST, *B.* 19, 3275). — Erstarrt im Kältegemisch zu grofsen Tafeln und schmilzt dann bei 25°. Siedep.: 232—233° (kor.). Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Thiophendicarbonsäure.

Hydroxylaminderivat $C_7H_9NSO = CH_3.C_4H_2S:C(N:OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Acetomethylthiënon, salzsaurem Hydroxylamin und Natron (DEMUTH, *B.* 18, 3025; 19, 1860). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 125°.

Phenylhydrazinderivat $C_{13}H_{14}N_2S = CH_3.C_4H_2S.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128° (DEMUTH, *B.* 19, 1860).

Acetonitromethylthiënon $C_7H_7NSO_3 = CH_3.C_4H(NO_2)S.CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Acetomethylthiënon in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (DEMUTH, *B.* 18, 3025; 19, 1861). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 120—121°.

2. **Propiothiënon** $C_2H_5.CO.C_4H_3S$. *Bildung.* Aus Propionylchlorid, Thiophen und $AlCl_3$ (KREKELER, *B.* 19, 677). — Flüssig. Siedep.: 228° (kor.). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu α-Thiophensäure oxydirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Propionsäure und α-Thiophensulfonsäure.

Aethylthiënylacetoxim $C_7H_9NSO = C_2H_5.C(N.OH).C_4H_3S$. *Bildung.* Aus Propiothiënon und NH_3O (KREKELER, *B.* 19, 677). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 55—56°.

3. Ketone $C_8H_{10}SO$.

1. **Acetylthioxen** $(CH_3)_2.C_4HS.CO.CH_3$. *Bildung.* Man trägt allmählich $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 5 g Theeröltioxen, 100 g Ligroïn und 3,5 g Acetylchlorid ein und erwärmt, nach jedem Zusatz von $AlCl_3$, auf dem Wasserbade. Man gießt das Produkt in Wasser und destillirt, wobei, mit den Wasserdämpfen, erst das Ligroïn und dann das Acetylthioxen übergeht (MESSINGER, *B.* 18, 2301). — Flüssig. Siedep.: 223—224°; spec. Gew. = 1,091 bei 17°. Giebt mit Isatin und H_2SO_4 eine rothe Färbung. Liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Thiophentricarbonsäure.

Dimethylthiënylmethylacetoxim $C_8H_{11}NSO = (CH_3)_2.C_4HS.C(N.OH).CH_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Acetylthioxen mit (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) Natriumäthylat (MESSINGER, *B.* 18, 2302). — Dicke Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65°.

2. **m-Dimethylacetothiënon** $CH_3.CO.C_4HS(CH_3)_2$. *Bildung.* Man tröpfelt ein Gemisch aus 6 g 1-2,4-Thioxen, 6 g Acetylchlorid und 15 g Ligroïn auf ein Gemisch aus 8 g $AlCl_3$ und 20 g Ligroïn (ZELINSKY, *B.* 20, 2019). — Flüssig. Siedep.: 226—228°. Giebt mit Vitriolöl und Isatin eine rothe Färbung.

Hydroxylaminderivat $C_8H_{11}NOS = CH_3.C(N.OH).C_4HS(CH_3)_2$. Dicke Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 70° (ZELINSKY, *B.* 20, 2020).

Phenylhydrazinderivat $C_{14}H_{16}N_2S = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C_4HS(CH_3)_2$. Hellgelbe Nädelchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 70° (ZELINSKY, *B.* 20, 2020).

3. **Acetoäthylthiënon** $C_2H_5.C_4H_2S.CO.CH_3$. *Bildung.* Aus α-Aethylthiophen, gelöst in (12 Thln.) Ligroïn, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHLEICHER, *B.* 18, 3021; 19, 660). — Fruchtartig riechendes Oel. Siedep.: 248—250° (kor.); spec. Gew. = 1,0959 bei 20°. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Essigsäure und Aethylthiophenmono- und -disulfonsäure. Beim Behandeln mit überschüssiger, rauchender Schwefelsäure bei 0° entsteht eine Acetoäthylthiënonsulfonsäure. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Thiophendicarbonsäure.

Hydroxylaminderivat $C_8H_{11}NO = C_2H_5.C_4H_2S.C(N.OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Acetoäthylthiënon, salzsaurem Hydroxylamin und Natron (SCHLEICHER, *B.* 18, 3021). — Krystalle. Schmelzp.: 110°.

Phenylhydrazinderivat $C_{14}H_{16}N_2S = C_2H_5.C_4H_2S.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 68° (SCHLEICHER, *B.* 19, 661).

Nitroacetoäthylthiënon $C_8H_9NSO_3 = C_2H_5.C_4HS(NO_2).CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Acetoäthylthiënon in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (SCHLEICHER, *B.* 18, 3021). — Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 71°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und namentlich in Aether.

4. **Isobutyrothiënon** $(CH_3)_2.CH.CO.C_4H_3S$. *Bildung.* Aus Isobutyrylchlorid, Thiophen und $AlCl_3$ (KREKELER, *B.* 19, 675). — Flüssig. Siedep.: 232° (kor.). Wird von Chamäleonlösung zu α-Thiophensäure oxydirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Isobuttersäure und Thiophenmono- und -disulfonsäure.

Isopropylthiënylacetoxim $C_8H_{11}NSO = (CH_3)_2.CH.C(N.OH).C_4H_3S$. *Bildung.* Aus Isobutyrothiënon und Hydroxylamin (KREKELER, *B.* 19, 675. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 107—108°.

Isobutyrothiënonsulfonsäure $C_8H_{10}S_2O_4 = (CH_3)_2.CH.CO.C_4H_2S.SO_3H$. *Bildung.* Aus Isobutyrothiënon und $H_2S_2O_7$, in der Kälte (KREKELER, *B.* 19, 2627). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 150°). Aeufserst leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 150°). Aeufserst löslich in Wasser.

Phenylhydrazinderivat $C_{14}H_{16}N_2S_2O_3 = (CH_3)_2.CH.C(N_2H.C_6H_5).C_4H_2S.SO_3H$. *Bildung.* Das Phenylhydrazinsalz $C_{14}H_{16}N_2S_2O_3 + C_6H_5.N_2H_3$ entsteht aus Isobutyrothiënonsulfonsäure und Phenylhydrazin (KREKELER, *B.* 19, 2627). Das Salz

bildet glänzende Blättchen (aus heißem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

5. β-**Methylacetopenthiënon** $CH_3.C_5H_4S.CO.CH_3$. *Bildung.* Aus (1 Thle.) β-Methylpenthiophen (gelöst in 10 Thln. Ligroïn) mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (KREKELER, *B.* 19, 3272). — Flüssig. Siedep.: 233—235°.

Ketoxim $C_8H_{11}NSO = CH_3.C_5H_4S.C(N.OH).CH_3$. *Bildung.* Aus β-Methylacetopenthiënon und NH_3O (KREKELER). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 68°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

4. $\alpha\alpha$-**Acetopropylthiënon** $C_9H_{12}SO = CH_3.CO.C_4H_2S.C_3H_7$. *Bildung.* Man trägt innerhalb $^1/_4$ Stunde 10 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 6 g α-Normalpropylthiophen, 4,5 g Acetylchlorid und 60 g Ligroïn ein (RUFFI, *B.* 20, 1744). Man erwärmt, bis kein HCl mehr entweicht, gießt dann das Ligroïn ab, zerlegt den festen Rückstand durch Eis und destillirt im Dampfstrome. — Flüssig. Siedep.: 255°. Riecht fruchtartig. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Propylthiënylglyoxylsäure $C_3H_7.C_4H_2S.CO.CO_2H$ oxydirt.

Hydroxylaminderivat $C_9H_{13}NSO = CH_3.C(N.OH).C_4H_2S.C_3H_7$. Feine Nädelchen. Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, bei 55° (RUFFI).

Phenylhydrazinderivat $C_{15}H_{18}N_2S = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C_4H_2S.C_3H_7$. Krystalle. Schmelzp.: 60° (RUFFI).

5. **Acetodiäthylthiënon** $C_{10}H_{14}SO = CH_3.CO.C_4HS(C_2H_5)_2$ (S : C_2H_5 : CO : C_2H_5 = 1 : 2 : 3 : 5). *Bildung.* Man tröpfelt die Lösung von 1 g $\alpha\alpha$-Diäthylthiophen und 0,6 g Acetylchlorid in 5 g Ligroïn in ein Gemisch aus 2 g $AlCl_3$ und 30 g Ligroïn (MUHLERT, *B.* 19, 635). — Flüssig. Siedep.: 250°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Diäthylthiënylacetoxim $C_{10}H_{15}NSO = CH_3.C(N.OH).C_4HS(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Acetodiäthylthiënon mit $NH_3O.HCl$ und Soda (MUHLERT, *B.* 19, 635). — Gelbliches Oel. Destillirbar.

6. **Thiënylhexylketon** $C_{11}H_{16}SO = C_6H_{13}.CO.C_4H_3S$. *Bildung.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 6 g Thiophen, 11,5 g Oenanthylchlorid und 60 g Ligroïn (SCHLEICHER, *B.* 19, 664). — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 304° (kor.). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Capronsäure und α-Thiophensäure oxydirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Oenanthsäure und α-Thiophensulfonsäure.

Thiënylhexylacetoxim $C_{11}H_{17}NSO = C_6H_{13}.C(N.OH).C_4H_3S$. *Bildung.* Bei 15stündigem Kochen von 2 g Thiënylhexylketon, 1 g $NH_3O.HCl$ und 0,6 g NaOH mit Alkohol (SCHLEICHER, *B.* 19, 665). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 49°.

7. **Aethylthiënylhexylketon** $C_{13}H_{20}SO = C_6H_{13}.CO.C_4H_2S.C_2H_5$. (S : CO : C_2H_5 = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Aus 7 g Aethylthiophen, 9,3 g Oenanthylchlorid, $AlCl_3$ und viel Ligroïn (SCHLEICHER, *B.* 19, 668). — Hellgelbes, aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 329—330° (kor.). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Capronsäure und $\alpha\alpha$-Thiophendicarbonsäure oxydirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Oenanthylsäure und Aethylthiophensulfonsäuren.

Aethylthiënylhexylacetoxim $C_{13}H_{21}NSO = C_6H_{13}.C(N.OH).C_4H_2S.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylthiënylhexylketon und NH_3O (SCHLEICHER, *B.* 19, 668). — Krystalle. Schmelzp.: 38—39°.

8. **Oktylacetothiënon** $C_{14}H_{22}SO = CH_3.CO.C_4H_2S.C_8H_{17}$. *Bildung.* Aus 10 g (1 Vol.) Oktylthiophen, (10 Vol.) Ligroïn, 5 g Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHWEINITZ, *B.* 19, 646). — Obstartig riechendes Oel. Siedep.: 350—355°.

N. Keton $C_nH_{2n-12}SO$.

β-**Dithiënylketon** (Thiënon) $C_9H_6S_2O = CO(C_4H_3S)_2$ (S : CO : CO = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von α-thiophensaurem Calcium; aus Thiophen, $COCl_2$ und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* 18, 3013). — Derbe Nadeln oder lange, schmale Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87—88°; Siedep.: 326°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Liefert mit Phenylhydrazin ein bei 137° schmelzendes Derivat.

O. Ketone $C_nH_{2n-14}SO$.

1. **Phenylthiënylketon** $C_{11}H_8SO = C_4H_3S.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches aus 20 g rohem Thiophen und 25 g Benzoylchlorid mit 2 g $AlCl_3$ (COMEY,

B. 17. 790). Das Produkt wird mit Wasser destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Lange Nadeln (aus wässerigem Weingeist). Schmelzp.: 55°; Siedep.: 300°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Giebt mit Isatin und Vitriolöl, in der Wärme, eine blaue Färbung. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in Thiophen und Benzoësäure (resp. CO_2 und Benzol).

Phenylthiënylacetoxim $C_{11}H_9NSO = C_4H_3S.C(N.OH).C_6H_5$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erwärmen einer koncentrirten alkoholischen Lösung von Phenylthiënylketon mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (COMEY, *B.* 17, 791). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 91—92°. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine violette Färbung.

2. Ketone $C_{12}H_{10}SO$.

1. **o-Toluylthiophen** $CH_3.C_6H_4.CO.C_4H_3S$. *Bildung.* Aus Thiophen (gelöst in der zehnfachen Menge Ligroïn), o-Toluylchlorid und $AlCl_3$ (ERNST, *B.* 19, 3279). Nicht unzersetzt siedendes Oel.

Acetoxim $C_{12}H_{11}NSO = CH_3.C_6H_4.C(N.OH).C_4H_3S$. *Bildung.* Aus dem o-Toluylthiophen und NH_3O (ERNST). Nicht flüchtiges Oel.

2. **Benzoylthiotolen** $C_{12}H_{10}SO = C_6H_5.CO.C_4H_2S.CH_3$. *Bildung.* Aus Theerthiotolen, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (ERNST, *B.* 19, 3280). — Syrup.

Acetoxim $C_{12}H_{11}NSO = C_6H_5.C(N.OH).C_4H_2S.CH_3$ (ERNST).

P. Keton $C_nH_{2n-16}SO$.

1. **Zimmtsäurethiënylketon** $C_{13}H_{10}SO = C_4H_3S.CO.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Man sättigt ein Gemisch gleicher Moleküle Acetothiënon und Benzaldehyd mit Salzsäuregas, lässt einige Tage stehen, verdunstet dann im Wasserbade und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um (BRUNSWIG, *B.* 19, 2895). — Nadeln. Schmelzp.: 80°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$.

Bromid $C_{13}H_{10}Br_2SO = C_4H_3S.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Zimmtsäurethiënylketon in $CHCl_3$ (BRUNSWIG, *B.* 19, 2895). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°.

Q. Diketon $C_nH_{2n-8}SO_2$.

Oktyldiacetothiënon $C_{16}H_{24}SO_2 = (CH_3.CO)_2.C_4HS.C_8H_{17}$. *Bildung.* Aus 10 g Oktylthiophen, 10 g Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHWEINITZ, *B.* 19, 646). Dicker Syrup, der in der Kälte erstarrt. Leicht löslich in Alkohol. Liefert mit Hydroxylamin ein bei 58° schmelzendes Derivat. Wird von $KMnO_4$ zu Oktylthiophendicarbonsäure $C_{14}H_{20}SO_4$ oxydirt.

R. Base $C_nH_{2n-3}SN$.

Thiënäthylamin $C_6H_9SN = C_4H_3S.CH(NH_2).CH_3$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 260 g Natriumamalgam (von 2,5%) und 20 g Eisessig in ein auf —5° abgekühltes Gemisch von 11 g Thiënylmethylacetoxim $C_4H_3S.C(N.OH).CH_3$ und 20 ccm Alkohol (GOLDSCHMIDT, SCHULTHESS, *B.* 20, 1701). Man übersättigt das Produkt mit Natron und destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und die in den Aether übergegangene Base fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 185—187°. Zieht an der Luft CO_2 an. Wird aus der wässerigen Lösung durch KOH gefällt. Zersetzt sich beim Abdampfen mit HCl. — Acetat $C_6H_9SN.C_2H_4O_2$. Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Das **Benzoylderivat** krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, die bei 95° schmelzen.

XXII. Zweikernige Thiophenkörper.

A. Sulfid $C_nH_{2n-10}S$.

Oxythionaphten C_8H_6SO s. S. 161.

B. Sulfide $C_nH_{2n-12}S$.

1. 1,2(α-)**Phenylthiophen** $C_{10}H_8S = \begin{matrix} CH - CH \\ C_6H_5.C.S.CH \end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Destillation von 3 Thln. β-Benzoylpropionsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (oder auch Benzoylisobernsteinsäure) mit 2 Thln. P_2S_5 (oder P_2S_3) (KUES, PAAL, *B.* 19, 3142). Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen, erwärmt das Destillat mit etwas Natronlauge und krystallisirt es aus verdünntem Alkohol um. — Kleine Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Scheidet sich aus anderen Lösungsmitteln zunächst meist ölig aus. Schmelzp.: 40—41°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht wie Diphenyl. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Zerfließt in Aether, CO_2, Ligroïn und Benzol. Giebt die Indopheninreaktion, schon in der Kälte, mit blauvioletter und dann dunkelblauer Farbe.

Dibromphenylthiophen $C_{10}H_6Br_2S$. *Bildung.* Aus Phenylthiophen (gelöst in CS_2) und Brom (KUES, PAAL). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 55—56°.

p-Bromphenyltribromthiophen $C_{10}H_{11}Br_4S = C_6H_4Br.C_4Br_3S$. *Bildung.* Aus Phenylthiophen und überschüssigem Brom (KUES, PAAL). — Verfilzte Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 145—146°. Schwer löslich in heißem Alkohol, etwas leichter in Eisessig, sehr leicht löslich in CS_2, Benzol und Ligroïn. Wird von verdünnter Salpetersäure bei 180° nicht angegriffen. Mit CrO_3 und Eisessig entsteht p-Brombenzoësäure.

2. Sulfide $C_{11}H_{10}S$.

1. **Phenylthiënylmethan** $C_6H_5.CH_2.C_4H_3S$. *Bildung.* Beim Eingießen eines Gemisches aus gleichen Theilen Eisessig und Vitriolöl in ein gleiches Volumen der Lösung von 5 g Benzylalkohol und 6 g Thiophen in 100 g Eisessig (PETER, *B.* 17, 1346). $C_6H_5.CH_2.OH + C_4H_4S = C_{11}H_{10}S + H_2O$. Man fügt zu dem Gemisch noch Vitriolöl, bis eine Probe der Lösung durch Isatin nicht mehr gebläut wird, gießt dann in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird, nach dem Waschen, verdunstet und der Rückstand mit Wasser destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt. — Flüssig. Siedep.: 265°. Riecht nach Fruchtäther. Giebt mit Vitriolöl und Isatin eine rothe Färbung.

2. 2,4-**Methylphenylthiophen** $CH_3.C_4H_2S.C_6H_5$ ($S : CH_3 : C_6H_5 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Erhitzen des etwas wasserhaltigen Natriumsalzes der α-Phenyllävulinsäure $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5)CO_2H$ mit P_2S_3 oder P_2S_5 (PAAL, PÜSCHEL, *B.* 20, 2559). — Große, perlmutterglänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 72—73°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn.

Tetrabrommethylphenylthiophen $C_{11}H_6Br_4S$. *Bildung.* Aus Methylphenylthiophen und überschüssigem Brom (PAAL, PÜSCHEL, *B.* 22, 2559). — Feine Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136—137°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, etwas schwieriger in Alkohol und Eisessig.

3. 2,5-**Methylphenylthiophen** $CH_3.C_4H_2S.C_6H_5$ ($S : CH_3 : C_6H_5 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Bei ½stündigem Erhitzen von Acetophenonaceton mit überschüssigem Phosphorpentasulfid auf 120—130° (PAAL, *B.* 18, 369). $5CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5 + P_2S_5 = 5C_{11}H_{10}S + 2H_3PO_4 + 2H_2O$. Man trägt das Produkt in mäßig verdünnte Natronlauge ein und destillirt mit Wasserdämpfen. Die überdestillirte Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, glänzende Nadeln. Erweicht bei 49°, ist bei 51° völlig geschmolzen und siedet bei 270 bis 272°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn, Benzol und Aceton. Wird die mit etwas Isatin versetzte Lösung in Vitriolöl etwas erwärmt, so färbt sich die Lösung blau. Versetzt man die Lösung in Eisessig mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure und erhitzt, so färbt sich die Lösung dunkelgrün.

C. Sulfide $C_nH_{2n-20}S$.



1. αα-**Diphenylthiophen** $C_{16}H_{12}S = \begin{matrix} CH-CH \\ C_6H_5.C.S.C.C_6H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Bei ½stündigem Erhitzen auf 160—180° von 1 Thl. Diphenacyl $C_6H_5.CO.C_2H_4.CO.C_6H_5$ mit 1½ Thln. P_2S_5 (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3058). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2. Diphenylthiënylmethan $C_{17}H_{14}S = C_4H_3S.CH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Uebergießen von überschüssigem P_2O_5 mit einem Gemisch aus 2 Thln. Benzhydrol und 1 Thl. Thiophen (LEVI, *B.* 19, 1624). $(C_6H_5)_2.CH.OH + C_4H_4S = C_{17}H_{14}S + H_2O$. Man lässt 24 Stunden

lang im verschlossenen Gefäfse stehen, wäscht dann das Produkt mit Wasser und behandelt es mit Aether. Die ätherische Lösung wird über $CaCl_2$ entwässert, der Aether abdestillirt und der Rückstand fraktionnirt. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 63°. Siedep.: 330—340°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn.

Verbindung mit Benzol $C_{17}H_{14}S + C_6H_6$. Derbe Nadeln. Schmelzp.: 48° (LEVI). Verwittert rasch an der Luft.

Tetramethyldiamidodiphenylthiënylmethan (Leukothiophengrün) $C_{21}H_{24}N_2S$ $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_4H_3S$. *Bildung.* Bei 6stündigem Kochen von 1 Thl. Thiophenaldehyd mit 2 Thln. Dimethylanilin und wenig Alkohol, unter allmählichem Zusatz von 3—4 Thln. $ZnCl_2$ (LEVI, *B.* 20, 514). Man setzt, nach einiger Zeit, etwas Wasser hinzu und kocht, bis durch NaOH nur noch wenig Dimethylanilin ausgefällt wird. Dann übersättigt man mit NaOH, destillirt im Dampfstrome und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung wird an der Luft schnell grün. Wird von Oxydationsmitteln in Thiophengrün $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(OH).C_4H_3S$ umgewandelt. — $C_{21}H_{24}N_2S.2HCl.PtCl_4$. — Pikrat $C_{21}H_{24}N_2S.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelblichgrüne Nädelchen. Schmelzp.: 208°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Jodmethylat $C_{21}H_{24}N_2S.2CH_3J$. Blättchen. Schmelzp.: 210—212° (LEVI, *B.* 20, 515).

3. **Ditolylthiophen** $C_{18}H_{16}S = S\langle{}^{C(C_6H_4.CH_3):CH}_{C(C_6H_4.CH_3):CH}$. *Bildung.* Bei ½stündigem Erhitzen, im Rohr auf 170—180°, von 1 Thl. p-Ditoluyläthan $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$ mit 1 Thl. P_2S_5 (HOLLEMAN, *R.* 6, 74). — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Sehr wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine intensive, dunkelgrüne Färbung.

D. Disulfid $C_nH_{2n-8}S_2$.

Thiophten $C_6H_4S_2 = \overset{—S—\ —S—}{\begin{matrix} CH & C & CH \\ \ddot{C}H & .\ \ddot{C}\ . & \ddot{C}H \end{matrix}}$. *Bildung.* Bei der Destillation von je 30 g Citronensäure oder Tricarballylsäure mit 96 g P_2S_3 (BIEDERMANN, JACOBSON *B.* 19, 2445). Man lässt die entweichenden Gase durch Wasser streichen, versetzt dieses mit Natron und destillirt im Dampfstrome. Das Destillat schüttelt man mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung, nimmt den Rückstand in absolutem Alkohol auf und fällt mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung. Das Pikrat wird durch Natron zerlegt. Bleibt bei — 10° flüssig. Siedep.: 224—226° (kor.). Giebt die Indopheninreaktion beim Erwärmen. — Pikrat $C_6H_4S_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Tetrabromthiophten $C_6Br_4S_2$. *Bildung.* Beim Digeriren von Thiophten mit überschüssigem Bromwasser (BIEDERMANN, JACOBSEN, *B.* 19, 2447. — Lange Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 172°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heifsem Benzol. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert.

E. Disulfide $C_nH_{2n-10}S_2$.

Siehe S. 456.

XXIII. Fünfgliedriger Thiophenkörper.

β-**Methylpenthiophen** $C_6H_8S = CH_2\langle{}^{C(CH_3):CH}_{CH\ :\ CH}\rangle S$. *Bildung.* Bei langsamem Destilliren bei 180—250° von je 5 g β-methylglutarsaurem Natrium $CH_3.CH(CO_2Na).CH_2.CH_2.CO_2Na$ mit 10 g P_2S_3 (KREKELER, *B.* 19, 3270). Das Destillat wird mit etwas sehr verdünnter Chamäleonlösung geschüttelt und dann über Natrium fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 134°; spez. Gew. = 0,9938 bei 19°. Riecht wie Xylol. Wird eine essigsaure Lösung mit Isatin und dann, unter Abkühlung, mit Vitriolöl versetzt, so entsteht eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Bei der LAUBENHEIMER'schen Reaktion erfolgt eine dunkelviolette Färbung. Wird von einer alkalischen Chamäleonlösung (von 0,3 %) zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt.

XXIV. Selenverbindung.

Selenoxen $C_6H_8Se = \frac{CH:C}{CH:C}{>}Se\frac{CH_3}{CH_3}$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile Acetonylaceton $CH_3.CO.C_2H_4.CO.CH_3$ und P_2Se_5, im Rohr, auf 180° (PAAL, *B.* 18, 2255). — Flüssig. Siedep.: 153—155°. Riecht schwach, aber unangenehm. Löst sich in Vitriolöl mit hell rothbrauner Farbe. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine dunkel karminrothe Färbung.

Stickstoffhaltige Verbindungen.

XXV. Natürlich vorkommende Basen, Alkaloïde.

Die weitaus gröſste Zahl der natürlich vorkommenden Basen ist sauerstoffhaltig, nicht flüchtig und fest. Es sind bisher nur drei leicht flüchtige Alkaloïde beobachtet: Coniin, Nikotin und Sparteïn. Dieselben sind sauerstofffrei und werden durch Destillation der betreffenden Pflanzentheile mit Alkalien oder Erden gewonnen.

Die nicht flüchtigen Alkaloïde sind gröſstentheils wenig löslich in Wasser. Man gewinnt sie daher am einfachsten durch Extrahiren der Pflanzentheile mit verdünnten Säuren und Fällen der Lösung durch Alkalien oder Erden. Zur Reinigung wird der Niederschlag in Alkohol oder Aether aufgenommen. Für die Darstellung im Kleinen wendet man zweckmäſsig, statt des Alkohols, Fuselöl an (USLAR, ERDMANN, *A.* 120, 121) oder Chloroform oder eine Mischung gleicher Volume Chloroform und Aether (ALLEN, *Fr.* 21, 152). Das Alkaloïd geht dann in das Chloroform über und wird dieser Lösung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen. Es bleiben nun Beimengungen des rohen Alkaloïds im Chloroform zurück. Aus der salzsauren Lösung kann man das nunmehr gereinigte Alkaloïd durch Alkalien wieder abscheiden und aufs neue in $CHCl_3$ aufnehmen. Dies Verfahren ist namentlich zum Nachweise von Alkaloïden geeignet.

Auſser im freien Zustande lassen sich die Alkaloïde auch im gebundenen Zustande durch verschiedene Reagenzien fällen. So bildet das Tannin mit den meisten Alkaloïden unlösliche Verbindungen, aus denen, durch Kalk u. s. w., das Alkaloid wieder abgeschieden werden kann (HENRY, *A.* 13, 96; 15, 300). Andere Fällungsmittel der Alkaloïde sind:

1. Eine Lösung von Quecksilberjodid in KJ, d. h. von Sublimat in Jodkalium. Mit einer Lösung, die 13,546 g $HgCl_2$ und 49,8 g KJ im Liter enthält, lassen sich die Alkaloïde annähernd titrimetrisch bestimmen (F. MAYER, *J.* 1863, 703; Bemerkungen dagegen: PRESCOTT, *Am.* 2, 294; LYONS, *Fr.* 27, 516). Um aus dem Niederschlage das Alkaloïd auszuziehen, behandelt man denselben am besten mit einer Lösung von Zinnchlorür in Natronlauge (MAYER, *A.* 133, 236).

2. SCHLIPPE'sches Salz (PALM, *Fr.* 22, 224). Die Salze vieler Alkaloïde geben mit diesem Reagenz charakteristisch gefärbte Niederschläge, welche aus Alkaloïdsulfid und Schwefelantimon bestehen.

3. Eine Lösung von Jodwismuth in KJ (DRAGENDORFF, *Z.* 1866, 478). Der Niederschlag wird durch Natron zerlegt und das freie Alkaloïd in Benzol aufgenommen. Das Fällungsmittel bereitet man durch Eingieſsen von Jodkalium (272 g KJ gelöst in wenig Wasser) in eine Wismuthlösung (80 g Magisterium Bismuthi und 200 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,18). Durch starkes Abkühlen wird aus der Lösung der Salpeter entfernt und die Lösung dann bis zu 1 l verdünnt. Man bewahrt sie im Dunkeln auf (KRAUT, *A.* 210, 310). Zur Fällung der Alkaloïde benutzt man eine 2—5 procentige Lösung derselben in Jodwasserstoffsäure. Die gefällten Doppeljodüre scheiden, beim Waschen mit Wasser, Wismuthoxyjodid ab; mit Alkohol lassen sie sich auswaschen. Sie lösen sich meist in kochendem Weingeist, namentlich auf Zusatz von etwas HJ. Am häufigsten entsprechen die Doppeljodüre der Formel $3NR_4J.2BiJ_3$. Verhalten der Jodwismuthlösung gegen verschiedene Alkaloïde: MAUGINI, *G.* 12, 155.

4. Kaliumplatincyanür (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). Dieses Salz bewirkt nur Fällungen mit den Salzen der Alkaloïde; die freien Alkaloïde werden nicht davon gefällt.

5. Rhodankalium und ein Metallsalz (z. B. $ZnSO_4$) (SKEY, *J.* 1868, 747). Die Niederschläge sind unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und werden durch Alkalien zerlegt.

6. Pikrinsäure (KEMP, *A.* 40, 317). Dieselbe fällt aber nicht alle Alkaloïde (vgl. HAGER, *Fr.* 9, 110; 21, 415). In vielen Fällen können die Alkaloïde übrigens doch als Pikrate quantitativ bestimmt werden (HAGER, *Fr.* 21, 590).

7. Ein Reagenz von allgemeinster Anwendbarkeit ist die Phosphormolybdänsäure (SONNENSCHEIN, *A.* 104, 45). Zur Darstellung derselben fällt man Ammoniummolybdat mit Natriumphosphat, löst den gut gewaschenen Niederschlag in warmer Sodalösung, verdunstet die Lösung zur Trockne und glüht den Rückstand. Färbt sich derselbe hierdurch, so befeuchtet man ihn mit Salpetersäure und wiederholt das Glühen. Die Salzmasse wird nun mit Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion hinzugefügt und so viel Wasser zugegeben, dass auf 1 Thl. Salzmasse 10 Thle. Lösung kommen. Die Phosphormolybdänsäure ist dadurch ein werthvolles Reagenz auf Alkaloïde, dass die Fällungen in sauren Lösungen vorgenommen werden können und daher sofort ziemlich reine Alkaloïde liefern. Ferner werden durch dieses Reagenz alle Alkaloïde gefällt, und ist es dadurch möglich geworden, auch die früher unbekannten, leicht löslichen Alkaloïde zu isoliren. Aus den Niederschlägen gewinnt man die freien Alkaloïde durch Behandeln der Niederschläge mit $BaCO_3$.

8. Statt der Phosphormolybdänsäure kann in den meisten Fällen die wohlfeilere Phosphorwolframsäure zum Fällen der Alkaloïde benutzt werden (SCHEIBLER, *Fr.* 12, 315). Man nimmt die Fällung in schwefelsauren Lösungen, mit einer Lösung von Phosphorwolframsäure in Soda, vor und zerlegt die Niederschläge durch Baryt.

9. Endlich verdient noch erwähnt zu werden, dass Kohle (namentlich Thierkohle) aus wässerigen Lösungen viele Alkaloïde aufnimmt. Durch Alkohol, $CHCl_3$ u. s. w. kann man der Kohle das Alkaloïd entziehen.

Diagnose flüchtiger Basen: OECHSNER, *Bl.* 49, 892.

Die Alkaloïde verbinden sich direkt mit Säuren. Ihre jodwasserstoffsauren Salze sind ausgezeichnet durch das Vermögen, direkt Jod aufzunehmen und unlösliche Superjodide zu bilden, ganz wie die Jodüre der (künstlich dargestellten) Ammoniumbasen. Alle diese Verbindungen sind gefärbt und polarisiren das Licht wie Turmalin (JÖRGENSEN, *Z.* 1869, 676). WAGNER (*J.* 1861, 867) empfiehlt, eine Lösung von (2,7 g) Jod (in 1 l Jodkaliumlösung) zum Titriren der Alkaloïde anzuwenden. Man fällt das Alkaloïd mit überschüssiger Jodlösung aus und titrirt das überschüssige Jod durch Natriumhyposulfitlösung. Handelt es sich blos um den Nachweis von Alkaloïden, so wird der Niederschlag des Superjodids in $Na_2S_2O_3$ gelöst und die filtrirte Lösung abermals mit Jod gefällt. Behandelt man nun den Niederschlag mit SO_2 und verdampft, so hinterbleibt das Alkaloïd als Sulfat (WAGNER, *Z.* 1866, 448).

Charakteristisch für manche Alkaloïde ist, dass sie beim Kochen mit einer wässerigen Ueberchlorsäurelösung (spec. Gew. = 1,13—1,14) eine rothe Lösung geben, die durch besondere Absorptionsstreifen ausgezeichnet ist (FRAUDE, *B.* 12, 1558).

Nachweis der Alkaloïde durch Erhitzen derselben mit Phosphorsäure (oder H_2SO_4) und darauf folgendes Behandeln mit Kali: ARNOLD, *Fr.* 23, 228, — vermittelst Vanadinsäure: MANDELIN, *Fr.* 23, 235.

Viele Alkaloïde liefern, beim Erhitzen mit Kali, eine charakteristisch gefärbte Schmelze: LENZ, *Fr.* 25, 29.

Die Alkaloïde verhalten sich im allgemeinen wie Alkoholbasen. Viele von ihnen sind als sekundäre oder tertiäre Basen aufzufassen, da in ihnen Wasserstoff durch Alkyle vertreten werden kann. Ist das Alkaloïd eine tertiäre Base, so gelingt es natürlich nur einmal, ein Alkyljodid anzulagern. Mit Acetaldehyd, Oenanthaldehyd und Benzaldehyd verbinden sich die Pflanzenalkaloïde nicht (SCHIFF, *B.* 11, 834). Viele von den Alkaloïden sind als Derivate (Wasserstoffadditionsprodukte) des Pyridins C_5H_5N und Chinolins C_9H_7N zu betrachten. Sie liefern (z. B. Chinin, Cinchonin) bei der Oxydation u. s. w. direkt Pyridin- oder Chinolincarbonsäuren. Wie jene Basen verbinden sich auch viele Alkaloïde mit Chlorjod zu hellgelben, schwer löslichen Additionsprodukten, und zwar lagert sich meist auf je 1 Pyridinkern 1 Mol. Chlorjod an (DITTMAR, *B.* 18, 1614).

1. **Abrotin** $C_{21}H_{22}N_2O$. *Vorkommen.* In Artemisia abrotanum L. (GIACOSA, *J.* 1883, 1356). — Krystallpulver oder kleine Nadeln. Wenig löslich in heißem Wasser; die Lösung fluorescirt blau. — $C_{21}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Schwer löslich. — $(C_{21}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Nadeln.

2. Alkaloïde in **Achillea moschata**. *Vorkommen.* In Achillea millefolium (ZANON, *A.* 58, 21); in Ach. moschata (PLANTA, *A.* 155, 153).

1. **Achilleïn** $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$. *Darstellung.* Das vor der Blüthe gesammelte Kraut („Iva"), ohne Wurzeln, wird mit Wasser destillirt, das erhaltene Extrakt eingedickt und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. Man verdunstet den Alkohol und fällt aus dem Rückstande, durch Zusatz von Wasser, Moschatin. Das Filtrat digerirt man mit $Pb(OH)_2$, filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S und dampft ein (PLANTA). — Braunrothe Masse: sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt stark bitter. Wird nicht gefällt durch Bleisalze. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker, NH_3 (?) und

Achilletin $C_{11}H_{17}NO_4$. Dunkelbraunes Pulver (PLANTA). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Schmeckt nicht bitter.

2. **Moschatin** $C_{21}H_{27}NO_7$. *Darstellung.* Siehe Achilleïn (PLANTA). — Pulver. Kaum löslich in Wasser, etwas löslich in absolutem Alkohol. Schmeckt bitter.

3. Alkaloïde in **Aconitumarten.**

1. **Aconitin** $C_{33}H_{43}NO_{12}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Aconitum Napellus (GEIGER, HESSE, *A.* 7, 276; PLANTA, *A.* 74, 257). — *Darstellung.* 1 Thl. der zerkleinerten Aconitwurzel wird mit $2^1/_2$ Thln. Alkohol und 0,05 Thln. Weinsäure ausgekocht, das alkoholische Extrakt bei möglichst niederer Temperatur verdunstet und dann durch Stehenlassen an der Luft völlig von Alkohol befreit und hierauf mit Wasser versetzt. Man filtriert, schüttelt die wässerige Lösung mit Ligroïn aus und fällt sie dann mit K_2CO_3. Den Niederschlag löst man in Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit Weinsäure und fällt die weinsaure Lösung mit Soda. Den Niederschlag löst man in Aether und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Oder: man bindet das rohe Aconitin an HBr, zerlegt das auskrystallisirte Salz durch Soda und krystallisirt das freie Aconitin aus Aether um (DUQUESNEL, *Bl.* 16, 342; WRIGHT, *Soc.* 31, 150). Ausbeute: 0,03%. — Rhombische oder hexagonale Tafeln. Schmelzp.: 183—184° (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 325). Linksdrehend (D.). Löslich in Alkohol, Aether, Benzol und besonders in $CHCl_3$; unlöslich in Ligroïn. Die kleinste Menge des Alkaloïds oder seiner Salze auf die Zunge gebracht, bewirkt nach einigen Minuten ein Jucken und Prickeln (charakteristisch). Aeuſserst giftig. Reagirt schwach basisch; bildet gut krystallisirende Salze. Sehr leicht zersetzbar. Alkalien bewirken, schon in der Kälte, Zersetzung; beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung tritt völlige Spaltung ein in Benzoësäure und Aconin. Dieselbe Zerlegung wird durch verdünnte Mineralsäuren bewirkt, doch tritt gleichzeitig ein Zerfallen in Wasser und Apoaconitin ein. Mit Essigsäure- oder Benzoësäureanhydrid wird direkt Acetyl-, resp. Benzoylapoaconitin gebildet. — $C_{33}H_{43}NO_{12}.HCl$. — $C_{33}H_{43}NO_{12}.HCl.AuCl_3$ (WRIGHT).

Nach JÜRGENS (*J.* 1885, 1722) kommt dem Aconitin die Formel (Ac =) $C_{33}H_{47}NO_{12}$ zu. Dasselbe krystallisirt aus Aether in trimetrischen Tafeln. Schmelzp.: 179°. 1 Thl. löst sich bei 22—24° in 63,9 Thln. absoluten Aether, in 37,04 Thln. absoluten Alkohol, in 726,4 Thln. Wasser, in 5,5 Thln. Benzol. Linksdrehend. — Ac.HCl + 3 oder $3^1/_2$ H_2O. — Ac.HBr + $2^1/_2$ H_2O. Monokline Tafeln. — Ac.HJ + $3^1/_2$ H_2O. Monokline Krystalle. — $2Ac.3HNO_3$. Groſse Krystalle.

Beim Versetzen einer ätherischen Aconitinlösung mit Brom entsteht das Salz $C_{33}H_{46}Br_2NO_{12}.HBr$ und ebenso mit Jod das Salz $C_{33}H_{46}JNO_{12}.HJ$ (JÜRGENS).

Apoaconitin $C_{33}H_{41}NO_{11}$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Aconitin mit (5-procentiger) Schwefelsäure oder mit gesättigter Weinsäurelösung (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 324). Man entfernt aus der Flüssigkeit die ausgeschiedene Benzoësäure durch Aether und fällt dann mit Soda. Das gleichzeitig gebildete Aconin bleibt dann in Lösung. — Krystalle. Schmelzp.: 185—186°. Löslich in Aether. Ebenso giftig wie Aconitin. — $C_{33}H_{41}NO_{11}.HCl.AuCl_3$. — $C_{33}H_{41}NO_{11}.HBr + 2^1/_2 H_2O$. In Wasser löslicher als das Hydrobromid des Aconitins.

Acetylapoaconitin $C_{35}H_{43}NO_{12} = C_{33}H_{40}(C_2H_3O)NO_{11}$. *Bildung.* Aus Aconitin und Essigsäureanhydrid bei höchstens 190° (WRIGHT, LUFF). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 180—181°. Leicht löslich in Säuren, mit ihnen amorphe Salze bildend.

Benzoylapoaconitin $C_{40}H_{45}NO_{12} = C_{33}H_{40}(C_7H_5O)NO_{11}$. *Bildung.* Aus Aconitin oder Aconin und Benzoësäureanhydrid (WRIGHT, LUFF). — Undeutlich krystallinisch. Erweicht gegen 130°. Bildet amorphe Salze; das Nitrat ist nahezu unlöslich.

Aconin $C_{26}H_{39}O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Erhitzen von Aconitin mit Wasser auf 140°, oder beim Kochen desselben mit Alkalien oder Säuren. Am glattesten erfolgt die Spaltung durch alkoholisches Kali (WRIGHT, LUFF). $C_{33}H_{43}NO_{12} + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{26}H_{39}NO_{11}$. — Zerflieſslicher Firniss. Schmilzt gegen 140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in absolutem Aether. Schmeckt äuſserst bitter. Bildet nur amorphe Salze. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Wird nur in sehr koncentrirter Lösung durch KOH gefällt. — $3C_{26}H_{39}NO_{11}.2HCl$(?). — $C_{26}H_{39}NO_{11}.HCl.AuCl_3$. Gelber, flockiger Niederschlag; leicht

zersetzbar. In Wasser löslicher als das Aconitingoldsalz. — $C_{26}H_{39}NO_{11}.HJ.HgJ_2$. Weifser, flockiger Niederschlag. — $7C_{26}H_{39}NO_{11}.H_2SO_4$ (?).

2. **Pikroaconitin** $C_{31}H_{45}NO_{10}$. *Vorkommen.* Wurde von Wright (*Soc.* 31, 146), neben Aconitin, in einer käuflichen Wurzel aufgefunden, die als von Aconitum Napellus abstammend angegeben wurde. — Amorpher Firniss. Schmeckt bitter, bewirkt aber kein Prickeln auf der Zunge. Nicht giftig. Schmilzt nicht bei 100°. Wird von alkoholischem Kali in Benzoësäure und Pikraconin $C_{24}H_{41}NO_9$ zerlegt. Bildet sehr leicht gut krystallisirte Salze. — $C_{31}H_{45}NO_{10}.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $C_{31}H_{45}NO_{10}.HCl.AuCl_3$. Kanariengelber, amorpher Niederschlag, äufserst wenig löslich in Wasser. — Das Platindoppelsalz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Pikraconin $C_{24}H_{41}NO_9$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Behandeln von Pikroaconitin mit alkoholischem Kali u. s. w. (Wright, Luff, *Soc.* 33, 332). — Gleicht ganz dem Aconin. — $C_{24}H_{41}NO_9.HJ.HgJ_2$.

3. **Pseudaconitin** $C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Aconitum ferox (Wright, Luff, *Soc.* 33, 151). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Alkohol und etwas Schwefelsäure (0,05% vom Gewichte des Alkohols) ausgezogen, der Auszug verdunstet, dann mit NH_3 gefällt und der Niederschlag in Aether gelöst. Das auskrystallisirte Pseudaconitin wird aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn umkrystallisirt. — Nadeln oder sandige Krystalle; scheidet sich bei raschem Verdunsten (besonders der alkoholischen Lösungen) firnissartig ab. Verliert bei 80° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 104—105°. Bei 130—140° tritt Zersetzung ein, unter Abscheidung von Wasser. In Alkohol und Aether leichter löslich als Aconitin. Wenig löslich in Wasser und Kalilauge, etwas leichter in NH_3 und Soda. Beim Erhitzen mit alkoholischem Natron, im Rohr, auf 100° tritt Spaltung in Pseudaconin und Protokatechudimethyläthersäure ein. Erhitzt man auf 140°, so werden Protokatechudimethyläthersäure und Apopseudaconin gebildet. Mineralsäuren bewirken eine Spaltung in Wasser und Apopseudaconitin, während mit Essigsäure Acetylapopseudaconitin gebildet wird. — Die Salze des Pseudaconitins sind meist amorph, nur das Nitrat krystallisirt. — $C_{36}H_{49}NO_{12}.HCl.AuCl_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol); wenig löslich in kaltem Alkohol. — $C_{36}H_{49}NO_{12}.HJ.HgJ_2$. Amorpher, flockiger Niederschlag. — $C_{36}H_{49}NO_{12}.NHO_3 + 3H_2O$.

Apopseudaconitin $C_{36}H_{47}NO_{11} + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Protokatechudimethyläthersäure und Pseudaconin, beim Erhitzen von Pseudaconitin mit verdünnten Mineralsäuren. Erhitzt man mit einer gesättigten, wässerigen Weinsäurelösung auf 100°, so entsteht nur Apopseudaconitin (Wright, Luff). — Krystallisirt (aus Aether) in denselben Formen wie Pseudaconitin. Schmilzt (wasserfrei) bei 102—103°. — $C_{36}H_{47}NO_{11}.HCl.AuCl_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). — Das Nitrat krystallisirt.

Acetylapopseudaconitin $C_{38}H_{49}NO_{12} + H_2O = C_{36}H_{46}(C_2H_3O)NO_{11} + H_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Pseudaconitin mit 12 Thln. Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid auf 100° (Wright, Luff). — Krystallinisch. Schmilzt gegen 115°. In Alkohol und namentlich in Aether weniger löslich als Pseudaconitin. Bildet ein gut krystallisirtes Nitrat; auch das Golddoppelsalz kann aus Alkohol in Krystallen erhalten werden.

Benzoylapopseudoconitin $C_{43}H_{51}NO_{12} + H_2O = C_{36}H_{46}(C_7H_5O)NO_{11} + H_2O$. *Bildung.* Aus Pseudaconitin und Benzoësäureanhydrid (Wright, Luff). — Undeutlich krystallinisch. Löst sich in Säuren, mit diesen Verbindungen eingehend. — Das Golddoppelsalz krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Rosetten. — Das Nitrat krystallisirt.

Pseudaconin $C_{27}H_{41}NO_9$. *Bildung.* Entsteht, neben Protokatcehudimethyläthersäure, beim Erhitzen von Pseudaconitin mit verdünnten Mineralsäuren, oder besser mit alkoholischem Natron (Wright, Luff, *Soc.* 33, 160). — Hellgelber Firniss. Schmilzt im Wasserbade. Ziemlich leicht löslich in Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt bitter, bewirkt aber kein Prickeln auf der Zunge. Löslich in Aether. Bildet amorphe Salze. Kann auf 120—130° erhitzt werden ohne Gewichtsverlust. Reducirt Silber- und alkalische Kupferlösung in der Hitze. — $C_{27}H_{41}NO_9.HJ.HgJ_2$. Weifser, amorpher Niederschlag.

Apopseudaconin $C_{27}H_{39}NO_8$. *Bildung.* Entsteht, neben Protokatechudimethyläthersäure, beim Erhitzen von Pseudaconitin mit alkoholischem Natron auf 140° (Wright, Luff). — Gleicht ganz dem Pseudaconin.

Diacetylapopseudaconin $C_{31}H_{43}NO_{10} = C_{27}H_{37}(C_2H_3O)_2NO_8$. *Bildung.* Aus Pseudaconin und Essigsäureanhydrid bei 100° (Wright, Luff, *Soc.* 33, 330). — Amorpher Firniss. Schmilzt unter 100°. Wenig löslich in Wasser. Liefert nur amorphe Salze.

Dibenzoylapopseudaconin $C_{41}H_{47}NO_{10} = C_{27}H_{37}(C_7H_5O)_2NO_8$. *Bildung.* Aus Pseudaconin und Benzoësäureanhydrid (Wright, Luff). — Gleicht dem Diacetylderivat, ist aber in Wasser fast unlöslich.

4. **Japaconitin** $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Aconitum japonicum (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 35, 387). — *Darstellung.* Man erschöpft die Wurzel mit Alkohol und etwas Weinsäure (1 Thl. Säure auf 100 Thle. Alkohol) — doch dürfte dieser Säurezusatz überflüssig sein —, verdunstet das alkoholische Extrakt, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Man fällt nun das Extrakt mit Soda und schüttelt sofort mit Aether und die ätherische Lösung mit Weinsäure. Das Japaconitin geht in die Weinsäurelösung über und wird daraus durch Soda und Aether ausgezogen. Beim freiwilligen Verdunsten des Aethers krystallisirt das Alkaloïd aus; ein klebriges Alkaloïd bleibt gelöst. Das Japaconitin wird aus Aether umkrystallisirt. — Krystalle; löslich in Aether. Schmelzp.: 184—186°. Bleibt, beim Erhitzen mit koncentrirter, wässeriger Weinsäurelösung auf 100°, unverändert. Wird von alkoholischem Kali leicht gespalten in Benzoësäure und Japaconin. Beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid wird Tetrabenzoyljapaconin gebildet. — $C_{66}H_{88}N_2O_{21}.2HBr + 5H_2O$. Krystalle. — Das Nitrat krystallisirt.

Japaconin $C_{26}H_{41}NO_{10}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Japaconitin mit alkoholischem Kali (WRIGHT, LUFF). $C_{66}H_{88}N_2O_{21} + 3H_2O = 2C_{26}H_{41}NO_{10} + 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). — Gelblichweifser Firniss. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$; fast unlöslich in Aether. Gleicht ganz dem Aconin. — $C_{26}H_{41}NO_{10}.HJ.HgJ_2$.

Tetrabenzoyljapaconin $C_{54}H_{59}NO_{15} = C_{26}H_{39}(C_7H_5O)_4NO_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Japaconitin oder Japaconin mit Benzoësäureanhydrid auf 100° (W., L.). — Amorphe Flocken. Leicht löslich in Aether. Verbindet sich direkt mit Säuren; wird aus der Lösung in Weinsäure nicht durch Aether ausgezogen. — Das Nitrat ist undeutlich krystallinisch und fast unlöslich.

5. **Lycaconitin** $C_{27}H_{34}N_2O_6 + 2H_2O$. *Vorkommen.* Neben Myoctonin in den Rhizomen und Wurzeln von Aconitum lycoctonum (DRAGENDORFF, SPOHN, *J.* 1884, 1391; vgl. HÜBSCHMANN, *J.* 1866, 483; FLÜCKIGER, *J.* 1870, 837). — *Darstellung.* Man extrahirt die Rhizomen und Wurzeln mit Alkohol, verdunstet den alkoholischen Auszug, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Dann übersättigt man die wässerige Lösung mit Soda und schüttelt erst mit Aether aus, der Lycaconitin aufnimmt, und dann mit $CHCl_3$, welches Myoctonin auflöst. — Amorph. Schmelzp.: 111—114°. Wenig löslich in Wasser und Aether; in jedem Verhältniss löslich in absolutem Alkohol, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. $[\alpha]_D = + 31,5°$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entsteht u. a. die krystallisirte Lycoctoninsäure $C_{27}H_{18}N_2O_7$ (Schmelzp.: 146,1 bis 148,6°). Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird eine Base $(C_{27}H_{47}N_2O_7)_2 + 3H_2O$ (Schmelzp.: 90,3—91,8°; $[\alpha]_D = + 46,4°$) gebildet. Brom erzeugt ein Tribromderivat — $(C_{27}H_{31}N_2O_6.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{27}H_{31}N_2O_6.HCl.AuCl_3$. — $C_{27}H_{34}N_2O_6.HNO_3 + 2H_2O$.

6. **Myoctonin** $C_{27}H_{34}N_2O_6 + 5H_2O$. *Vorkommen* und *Darstellung.* Siehe Lycaconitin (DRAGENDORFF, SPOHN). — Amorph. Schmelzp.: 143,5—144° (kor.)

Ueber Aconitumalkaloïde s. Mandelin, *J.* 1885, 1720.

4. Alkoïde der **Alstoniarinde** (von Alstonia constricta — Melbourne) (HESSE, *A.* 205, 360).

1. **Alstonin** (Chlorogenin) $C_{21}H_{20}N_2O_4 + 3^1/_2 H_2O$. *Darstellung.* Das alkoholische Extrakt der Rinde wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Soda übersättigt und die filtrirte Flüssigkeit mit Ligroïn ausgeschüttelt, welches Porphyrin, Porphyrosin und Alstonidin aufnimmt. Die wässerige Schicht wird dann mit Natron übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Man setzt zur Chloroformlösung Wasser und Essigsäure, destillirt das Chloroform ab und fällt aus dem Rückstand, durch Natron, Alstonin. — Braune, amorphe Masse. Schmilzt unter 100° und nach dem Entwässern bei etwa 195°. Löst sich, frisch gefällt, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol, sehr schwer in Aether. Starke Base; die Salze sind meist amorph; mehrere derselben sind in H_2O leicht löslich und werden durch einen Ueberschuss an Säure gefällt.

Salze: HESSE, *A. Spl.* 4, 48. — $(C_{21}H_{20}N_2O_4.HCl)_2.HgCl_2$. Gelber Niederschlag; löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{21}H_{20}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Bräunlichgelber Niederschlag (H., *A.* 205, 365). — $(C_{21}H_{20}N_2O_4)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag, löslich in reinem Wasser.

2. **Porphyrin** $C_{21}H_{25}N_3O_2$. *Darstellung.* Siehe Alstonin. Die Lösung des Porphyrins in Ligroïn wird mit Wasser und Essigsäure geschüttelt und die saure Lösung mit NH_3 gefällt. Den Niederschlag löst man in Aether und behandelt die Lösung mit Thierkohle, wodurch Alstonin und Porphyrosin entfernt werden. Man schüttelt hierauf die ätherische Lösung mit verdünnter Essigsäure, fällt die Lösung mit NH_3, trocknet den Niederschlag und löst ihn in Ligroïn. Ausbeute: 0,03 %. — Amorphe, weifse Masse. Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zeigt in saurer Lösung blaue Fluorescenz. Löst sich in koncentrirter Salpetersäure mit Purpurfarbe und in

chromsäurehaltiger Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe (vgl. HESSE, *A. Spl.* 4, 42). — $(C_{21}H_{25}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Niederschlag.

3. **Alstonidin.** *Darstellung.* Siehe Porphyrin. Der in Ligroïn schwer oder nicht lösliche Antheil des Porphyrins besteht wesentlich aus Alstonidin. Man löst denselben in wenig kochendem Alkohol und fügt verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion hinzu. Beim Erkalten krystallisirt Alstonidinsulfat. — Nadeln. Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether, Aceton, starkem Alkohol und in heißem, verdünntem Alkohol. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter und fluorescirt blau. Löst sich in Vitriolöl und koncentrirter Salpetersäure farblos auf, in chromsäurehaltiger Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. — Die Salze krystallisiren zum Theil sehr gut.

Die Rinde von Alstonia spectabilis *R. Brown* (Java, Molukken, Timor) hält viel Echitamin, daneben Ditamin, Echitenin, Alstonamin und Echicerin (vgl. Alkaloïde der Ditarinde) (HESSE, *A.* 203, 170).

5. **Anagyrin** $C_{11}H_{34}NO_8$ (?). *Vorkommen.* In den Samen von Anagyris foetida (REALE, *G.* 17, 325). — Amorph. Sehr zerfließlich. Schmeckt bitter. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Wird nicht durch Pikrinsäure gefällt. Eisenchlorid erzeugt eine blutrothe Färbung. — $C_{11}H_{34}NO_8.2HCl.PtCl_4$. Pulver.

6. Alkaloïde der **Angusturarinde** (von Angustura Cuspare = Galipea Cusp.). Die Alkaloïde sind größtentheils im freien Zustande in der Rinde enthalten (KÖRNER, BÖHRINGER, *G.* 13, 363).

1. **Cusparin** $C_{19}H_{17}NO_3$. *Darstellung.* Man erschöpft die Rinde mit Aether, wäscht die ätherische Lösung mit Kalilauge und schüttelt dann mit Oxalsäure oder verdünnter H_2SO_4. Das ausgefällte Salz wird aus Alkohol umkrystallisirt, dann durch ein Alkali zerlegt und die freie Base aus Ligroïn umkrystallisirt. — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92°. Mäßig löslich in Aether, viel leichter in Alkohol. — $(C_{19}H_{17}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag.

2. **Galipeïn** $C_{20}H_{21}NO_3$. *Darstellung.* Die Salze dieses Alkaloïds finden sich in den Mutterlaugen von der Darstellung der Cusparinsalze (KÖRNER, BÖHRINGER). — Durchsichtige Prismen (aus Aether oder Alkohol). Schmelzp.: 115,5°. — Die Salze sind viel löslicher, als jene des Cusparins. — $(C_{20}H_{21}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag. — $(C_{20}H_{21}NO_3)_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Grofse, gelbgrüne Prismen. Schmilzt bei 50° und zersetzt sich bei 100° unter Bildung einer neuen Base.

7. **Arginin** $C_6H_{14}N_4O_2$. *Vorkommen.* In den Cotyledonen etiolirter Lupinenkeimlinge (SCHULZE, STEIGER, *H.* 11, 44). — *Darstellung.* Man extrahirt die getrockneten Keimlinge mit heißem Wasser, fällt die Lösung mit Gerbsäure und, ohne zu filtriren, mit Bleizucker, filtrirt und fällt das mit H_2SO_4 angesäuerte Filtrat durch Phosphorwolframsäure. Der Niederschlag wird, in der Kälte, durch Kalk und etwas Baryt zerlegt, die filtrirte Lösung mit CO_2 neutralisirt, abermals filtrirt, dann mit HNO_3 neutralisirt und zum Syrup abgedampft, wobei salpetersaures Arginin krystallisirt. — Beim Erhitzen von Arginin mit überschüssigem Barytwasser, im Rohr, werden NH_3 und CO_2 abgespalten. Salpetrige Säure entwickelt Stickstoff. — $C_6H_{14}N_4O_2.HCl$. Glänzende, monokline (HAUSHOFER, *H*, 11, 53) Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Rechtsdrehend. — $C_6H_{14}N_4O_2.HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Rechtsdrehend. — $2C_6H_{14}N_4O_2 + Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$. Wird durch Auflösen von $Cu(OH)_2$ in einer Lösung des Nitrates bereitet. Dunkelblaue, monokline (HAUSHOFER, *H.* 11, 51) Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 + CuSO_4 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Hellblaue Nadeln. Nicht ganz leicht löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_6H_{14}N_4O_2.C_6H_3(NO_2)_3O$ (bei 100°). Sehr dünne, goldgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

8. **Aribin** $C_{23}N_{20}N_4 + 8H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Arariba rubra *Mart.*, die (in Brasilien) zum Rothfärben der Wolle benutzt wird (RIETH, *Dissertation.* Göttingen, 1861). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung stark eingeengt, mit Soda nahezu neutralisirt und mit Bleizucker ausgefällt. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit, mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Salzsäure und fällt aus der salzsauren Lösung, durch koncentrirte Salzsäure, salzsaures Aribin. — Krystallisirt, bei raschem Eindampfen der ätherischen Lösung, in wasserfreien, rhombischen Pyramiden, oder mit $8H_2O$ in vierseitigen, platten Säulen. Schmelzp.: 229°. Löslich in 7762 Thln. Wasser von 23°, leichter in heißem; sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Inaktiv.

$C_{23}H_{20}N_4.2HCl$. Feine Nadeln. — $C_{23}H_{20}N_4.2HCl.PtCl_4$. Niederschlag, aus hellgelben Nadeln bestehend. — $C_{23}H_{20}N_4.H_2SO_4$. — $C_{23}H_{20}N_4.2H_2SO_4$.

Diäthylaribinjodid $C_{23}H_{20}N_4(C_2H_5J)_2$. *Darstellung.* Aus Aribin und Aethyljodid (R.). — Krystalle, ziemlich leicht löslich in Wasser. Liefert mit Silberoxyd das freie Diäthylaribin, das sich nicht weiter äthyliren lässt.

9. Alkaloïde in der Quebrachoblancorinde von **Aspidosperma Quebracho** *Schlecht.* (HESSE, *A.* 211, 251). Die Rinde wird in Santiago als Fiebermittel benutzt. Die Alkaloïde sind darin meist an Gerbsäure gebunden. Aeltere Rinden halten weniger Alkaloïde (0,3 %), als jüngere (bis zu 1,4 %) (HESSE). Erkennung der Rinde: FRAUDE, *B.* 14, 319.

1. **Aspidospermin** $C_{22}H_{30}N_2O$ (FRAUDE, *B.* 11, 2190; 12, 1560). *Darstellung.* Die Rinde (3 Thle.) wird mit 10 Thln. Wasser und 0,1 Thl. Vitriolöl kalt extrahirt, die Lösung mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und dann mit Soda gefällt. Das in Lösung verbliebene Aspidospermin gewinnt man durch Fällen der Lösung mit Phosphorwolframsäure und Zerlegen des Niederschlages mit Baryt. Man zieht das gefällte Aspidospermin mit starkem Alkohol aus, entfärbt die Lösung durch Thierkohle, destillirt den meisten Alkohol ab und giebt zum Rückstande Wasser. Das ausgeschiedene Alkaloïd wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (FR.). — Die Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug verdunstet und der Rückstand, nach dem Uebersättigen mit NH_3, mit Aether oder $CHCl_3$ extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers (oder $CHCl_3$) bleibt ein Gemisch von Basen, das man in wenig kochendem Alkohol löst. Beim Erkalten krystallisiren Aspidospermin und Quebrachin aus, die man in Alkohol löst und mit 1—2 Mol. HCl versetzt. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst Quebrachinsalz aus. Oder: Man löst das rohe Basengemisch in verdünnter Essigsäure und versetzt die Lösung, in der Wärme, mit NH_3, so dass sie noch sauer bleibt. Das gefällte Aspidospermin wird aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE). — Spiefsige Prismen oder zarte Nadeln. Schmelzp.: 205—206°. Löslich in 6000 Thln. Wasser von 14°; in 48 Thln. Alkohol (von 99°) bei 14°; in 106 Thln. absoluten Aethers bei 14°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Ligroïn. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -100,2°$ (bei $t = 15°$, $p = 2$ in 97 procentigem Alkohol); $-83,6°$ (in $CHCl_3$, bei $t = 15$ und $p = 2$); $-61,6°$ (in Wasser und 3 Mol. HCl) (H.). Das Alkaloïd und besonders seine Salze schmecken bitter. Verreibt man sehr wenig des Alkaloïds mit einigen Tropfen Vitriolöl und bringt einige Körnchen PbO_2 hinzu, so färbt sich die Säure braun und dann kirschroth. Wendet man, statt des Bleisuperoxyds, einen Tropfen Kaliumdichromatlösung an, so entsteht eine braune Zone, die allmählich in Olivengrün übergeht. Beim Kochen von Aspidospermin mit Ueberchlorsäurelösung (spec. Gew. = 1,13—1,14) entsteht eine intensiv rothe Färbung, und die Lösung zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum (FRAUDE, *B.* 12, 1559). Aus salzsaurem Platinchlorid fällt Aspidospermin einen blauen Niederschlag. — Sehr schwache Base; die alkoholische Lösung reagirt neutral. Aus der Lösung der Salze kann ein Theil der Base durch Aether oder $CHCl_3$ ausgezogen werden. Die Salze krystallisiren schwer. — $3C_{22}H_{30}N_2O_2.4HCl$. Gleicht dem Sulfat (FRAUDE). — $(C_{22}H_{30}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag; färbt sich, beim Kochen mit Platinchloridlösung, tiefviolett (FR.). Blassgelber, amorpher Niederschlag, der $4H_2O$ enthält (H.). — $(C_{22}H_{30}N_2O_2)_2.H_2SO_4$. Durchscheinendes Harz, löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser (H.). — Das Chromat ist ein gelber Niederschlag, der an der Luft grün wird (FR.).

2. **Aspidospermatin** $C_{22}H_{28}N_2O_2$. *Darstellung.* Die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Aspidospermins und Quebrachins (s. o.) wird verdunstet, der Rückstand in Essigsäure gelöst und die Lösung mit $NaHCO_3$ gefällt. Das Nitrat versetzt man allmählich mit NH_3, so lange noch ein flockiger Niederschlag von Aspidosamin erfolgt, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Natron und schüttelt es mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Ligroïn ausgekocht. Hierbei bleibt Hypoquebrachin ungelöst. Das aus dem Ligroïn sich ausscheidende krystallisirte Aspidospermatin trennt man mechanisch von den mit ausgeschiedenen, amorphen Massen, wäscht es mit kaltem Alkohol und krystallisirt es aus Ligroïn um (HESSE, *A.* 211, 259). — Warzenförmig gruppirte, zarte Nadeln. Schmelzp.: 162°. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in reinem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97 %) und bei $t = 15°$, $p = 2$ ist $[\alpha]_D = -72,3°$. Verhält sich gegen $ClHO_4$ wie Aspidospermin, giebt aber, in Alkohol gelöst, mit wenig $K_2Cr_2O_7$ keine Färbung. Schmeckt bitter. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Die Salze sind amorph. — Reaktionen und Nachweis von Aspidospermin: DRAGENDORFF, *Fr.* 22, 149. — Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Es giebt mit $AuCl_3$ und $PtCl_4$ gelbe, amorphe Niederschläge. — $(C_{22}H_{28}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$.

3. **Aspidosamin** $C_{22}H_{28}N_2O_2$. *Darstellung.* Das gefällte Aspidosamin (s. oben) wird wiederholt aus essigsaurer Lösung durch NH_3 gefällt und dann mit Ligroïn behandelt (HESSE). — Wird aus saurer Lösung, durch NH_3, als ein voluminöser, flockiger Niederschlag erhalten, der allmählich krystallinisch (?) wird. Fast unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr schwer löslich in Ligroïn, äufserst leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; bleibt beim Verdunsten dieser Lösungen amorph zurück. Schmelzp.: 100°. Löst sich in Vitriolöl mit bläulicher Farbe, die auf Zusatz von wenig $K_2C_2O_7$ dunkelblau wird. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Färbt sich, beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung, fuchsinroth. Schmeckt bitter. Die alkoholische Lösung reagirt stark basisch. Wird aus den Salzen durch Aetzalkalien, NH_3 und Baryt, aber nicht durch $NaHCO_3$ gefällt. — $(C_{22}H_{28}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Blassgelber, amorpher Niederschlag.

4. **Hypoquebrachin** $C_{21}H_{26}N_2O_2$. *Darstellung.* Das rohe Hypoquebrachin (S. 478) löst man in Essigsäure, übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus (HESSE). — Gelber Firniss, der gegen 80° schmilzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich bald violett. Verhält sich gegen $ClHO_4$ wie Aspidospermin. Schmeckt bitter. Starke Base; die Salze sind gelb, amorph, löslich in Wasser. — Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es giebt mit Na_2PtCl_6 einen gelben, amorphen Niederschlag $(C_{21}H_{26}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$, der sich, frisch gefällt, in kochender Salzsäure mit braunrother Farbe löst; die Lösung scheidet, nach einiger Zeit, einen blauen Niederschlag ab.

5. **Quebrachin** $C_{21}H_{26}N_2O_3$. *Darstellung.* Siehe Aspidospermin (S. 478). Das salzsaure Quebrachin krystallisirt man wiederholt aus kochendem Wasser um, zerlegt es durch Soda und löst die freie Base in Alkohol (HESSE, *A.* 211, 265). — Zarte Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 214—216°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien; leicht löslich in kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, in Aether und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$. Rechtsdrehend; bei t = 15° und p = 2 ist $[\alpha]_D = +62,5°$ (für die Lösung in Alkohol von 97 %), und $= +18,6°$ (für $CHCl_3$). Die Lösung in Vitriolöl wird nach einigen Minuten bläulich. Auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$ wird dieselbe blau und dann rothbraun. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung gelb gefärbt. Die Lösungen des Quebrachins schmecken intensiv bitter; die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Wird aus den Salzen durch ätzende und kohlensaure Alkalien gefällt. — Die Salze krystallisiren leicht. Reaktionen und Nachweis von Quebrachin: DRAGENDORFF, *Fr.* 22, 151. — $C_{21}H_{26}N_2O_3.HCl$. Platte Nadeln oder kleine sechsseitige Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. $(C_{21}H_{26}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Gelber, morpher Niederschlag. — $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Grofse Würfel oder kurze Prismen. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, schwer in Alkohol. — Oxalat $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.C_2H_2O_4$. Kleine Nadeln; äufserst schwer löslich in kochendem Wasser oder Alkohol. — Tartrat $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.C_4H_6O_6 + 6H_2O$. Atlasglänzende Tafeln und Blättchen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — Citrat $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.C_6H_8O_7$. Warzenförmig gruppirte, kleine Nadeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Wasser.

6. **Quebrachamin.** *Darstellung.* Findet sich, in sehr kleiner Menge, in der alkoholischen Mutterlauge des vom Quebrachin getrennten Aspidospermins (HESSE). — Langgestreckte, atlasglänzende Blätter. Schmelzp.: 142°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$ dunkelviolett. Färbt sich beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung gelb und dann gelblich roth. Schmeckt bitter. Reagirt alkalisch. — Das salzsaure Salz ist amorph.

Paytin $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$. *Vorkommen.* In der weifsen Chinarinde von Payta (HESSE, *A.* 154, 287; vgl. *A.* 178, 252), die von einer Aspidosperma-Art herrührt (HESSE, *A.* 211, 280). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Soda und Aether behandelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Schwefelsäure, versetzt die saure Flüssigkeit mit NH_3, bis sie nur schwach sauer reagirt, und fällt mit KJ. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt und mit Soda und Aether behandelt. — Prismen (aus Alkohol). Verliert bei 130° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 156°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$. Verhält sich gegen Goldchlorid wie Chinamin. Giebt mit $PtCl_4$ einen dunkelgelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen in Salzsäure mit braunrother Farbe löst; die Lösung wird bald blau und scheidet einen indigoblauen Niederschlag ab. Die Lösung in $ClHO_4$ färbt sich beim Kochen fuchsinroth. Linksdrehend, für die Lösung in Alkohol und bei p = 0,45 (wasserfrei) ist $[\alpha]_D = -49,5°$

(HESSE, *A.* 196, 272). Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, indifferentes Payton, das in Nadeln und Blättchen sublimirt und sich leicht in Alkohol und Aether löst. — $C_{21}H_{24}N_2O.HCl$. Prismen; löslich bei 15° in 16,6 Thln. Wasser; leicht löslich in Alkohol. — $(C_{21}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelber, amorpher Niederschlag. — Das HJ-Salz bildet Prismen, die sich erheblich in kaltem Wasser lösen, aber gar nicht in Jodkaliumlösung.

Paytamin $C_{21}H_{24}N_2O$. *Vorkommen.* Findet sich in kleiner Menge, neben Paytin, in der weifsen Rinde von Payta(?) (HESSE, *A.* 154, 293; *B.* 10, 2161). Ist ein Umwandlungsprodukt des Paytins (HESSE, *A.* 211, 280). Wird aus neutraler Lösung nicht durch KJ gefällt (Trennung von Paytin). — Amorph: leicht löslich in Aether. Giebt mit Goldchlorid Purpurfärbung, wie Chinamin. Wird durch $PtCl_4$ gefällt. Liefert beim Glühen mit Natronkalk kein Payton. Verhält sich gegen $HClO_4$ wie Paytin. Die Salze sind amorph.

10. Atherospermin. *Vorkommen.* In der Rinde von Atherosperma moschatum (ZEYER, *J.* 1861, 769). — Pulver. Schmeckt bitter. Schmelzp.: 128°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol; löslich in $CHCl_3$.

11. Atropin.

1. **Atropin** (Daturin) $C_{17}H_{23}NO_3 = CH_3.N:C_5H_7.C_2H_4O.CO.CH(C_6H_5).CH_2.OH$. *Vorkommen.* In allen Theilen von Atropa Belladonna (GEYGER, HESSE, *A.* 5, 43; 6, 44; MEIN, *A.* 6, 67). In den Samen von Datura Strammonium (GEYGER, *A.* 7, 272; PLANTA, *A.* 74, 246, 252; LADENBURG, *A.* 206, 279; E. SCHMIDT, *A.* 208, 196). Die Wurzel von Atropa Belladonna enthält überhaupt kein Atropin, sondern Hyoscyamin. Dieses geht, bei der Verarbeitung durch Alkalien, in Atropin über (W. WILL, *B.* 21, 1719). Hyoscyamin geht durch 6stündiges Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes in Atropin über (SCHMIDT, *B.* 21, 1829). — *Bildung.* Bei längerem Erwärmen von tropasaurem Tropin $C_8H_{15}NO.C_9H_{10}O_3$ mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade (LADENBURG, *A.* 217, 78). Bei 5stündigem Erhitzen auf 110° von Hyoscyamin oder bei mehrstündigem Stehen einer alkoholischen, mit etwas NaOH versetzten Lösung desselben (WILL, *B.* 21, 1723). — *Darstellung.* Der Saft der kurz vor dem Blühen gesammelten Belladonna wird auf 80—90° erwärmt und je 1 l des Filtrates mit 4 g KOH und 30 g $CHCl_3$ geschüttelt. Man destillirt die Chloroformlösung ab, entzieht dem Rückstande, durch verdünnte Schwefelsäure, das Atropin, fällt die saure Lösung mit K_2CO_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Oder je 30 g des officinellen Belladonnaextraktes löst man in 100 g Wasser und giebt 2 g KOH und 15 g $CHCl_3$ hinzu (RABOURDIN, *J.* 1850, 432). — Die getrockneten Belladonnablätter werden mit einer 1procentigen Weinsäurelösung ausgekocht, die Lösung eingedampft (bis auf 1 Thl. für je 5 Thle. Blätter) und das Extrakt mit der fünffachen Menge starken Alkohols bei 50° behandelt. Man verdunstet den alkoholischen Auszug zum Syrup, schüttelt den Rückstand mit Aether aus und zerlegt ihn dann durch Kali. Das freie Atropin wird in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit K_2CO_3 zerlegt. — Die trockenen Blätter halten mehr Atropin als ein gleiches Gewicht Wurzeln (LEFORT, *J.* 1872, 761). Zur Reinigung wird das Atropin aus der sauren Lösung durch K_2CO_3 fraktionnirt gefällt und der Niederschlag wiederholt aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (SCHMIDT). Vgl. Hyoscyamin. Um Atropin von beigemengtem Hyoscyamin zu befreien, behandelt man es, in der Kälte, mit sehr verdünnter Alkalilauge, bis zur Konstanz des optischen Drehungsvermögens (WILL, BREDIG, *B.* 21, 2797).

Reaktionen des Atropins: SCHMIDT. — Verdunstet man etwas Atropin mit rauchender Salpetersäure, im Wasserbade, zur Trockne und übergiefst den Rückstand mit einem Tropfen einer Lösung von KOH in absolutem Alkohol, so tritt eine violette Färbung auf, die bald in Roth übergeht (VITALI, *Fr.* 20, 563). Reaktionen des Atropins: PESCE, *J.* 1880, 985. Beim Versetzen einer alkoholischen Atropinlösung mit einer wässerigen Sublimatlösung entsteht ein gelber Niederschlag, der beim Kochen roth (HgO) wird (GERRARD, *Fr.* 24, 601).

Versetzt man eine koncentrirte, alkoholische Atropinlösung mit dem 5—6fachen Volumen Wasser, so fällt es zunächst ölig aus, krystallisirt aber nach einigen Stunden in charakteristischen, glänzenden Nadeln (MEIN; Krystallform: LÜDECKE, *A.* 208, 204; FOCK, *B.* 21, 1723). Scheidet sich aus starkem Alkohol amorph ab. Schmelzp.: 115—115,5° (SCHMIDT). Löslich in 300 Thln. kalten Wassers; fast in jedem Verhältniss in Alkohol, weniger leicht in Aether (PLANTA); leicht löslich in $CHCl_3$ und Toluol. Schwach linksdrehend; $[\alpha]_D = -1{,}89°$ (WILL, BREDIG, *B.* 21, 2797). Optisch-inaktiv; die beobachtete Drehung rührt von Beimengungen her (LADENBURG, *B.* 21, 3070). Entwickelt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, schwachen Orangeblüthengeruch (GUGLIELMO, *Fr.* 2, 404). Erhitzt man das Gemisch bis zur Bräunung und giebt dann ein gleiches Volumen Wasser hinzu, so tritt

ein an Schleeblüthen und Spiraea erinnernder Geruch auf (SCHMIDT). Beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch wird Benzoësäure gebildet (LUDWIG, *J.* 1861, 535). Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, Apoatropin $C_{17}H_{21}NO_2$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barythydrat oder Salzsäure, zunächst in Tropin und Tropasäure (LOSSEN, *A.* 138, 230). Die Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ spaltet sich durch eine weitere Reaktion in Wasser, Atropasäure $C_9H_8O_2$ und Isatropasäure (LOSSEN; KRAUT, *A.* 128, 280; 133, 87; 148, 236). Bleibt Atropin mit rauchender Salzsäure in der Kälte stehen, so wird es langsam zersetzt; es entstehen aber nur Tropin und Tropasäure (KRAUT, *A.* 148, 240). Erhitzt man Atropin mit rauchender Salzsäure auf 120—130°, so entstehen Tropin, Tropa-, Atropa- und Isatropasäure (LOSSEN) und bei 180° Tropidin. Durch mehrtägiges Erwärmen mit Barytwasser auf 58° werden Tropin, Tropasäure und nur wenig Atropasäure gebildet (KRAUT). Eine alkoholische Atropinlösung färbt sich auf Zusatz von Cyan roth. Atropin wird durch Gerbsäure gefällt. Kaliumquecksilberjodid erzeugt einen käsigen, Pikrinsäure einen krystallinischen Niederschlag. Einsäurige Base; die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Atropin ist stark giftig (tödtliche Dosis 0,05—0,2 g). Ins Auge gebracht, bewirkt es eine Erweiterung der Pupille (ein Tropfen einer $^1/_2$ procentigen Lösung genügt zu einer mehrstündigen Wirkung). In der Medicin wird, der gröfseren Löslichkeit wegen, meist nur das Sulfat benutzt. — Das salzsaure Salz krystallisirt nicht (PLANTA). — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl + 2HgCl_2$. Blättchen (GERRARD, *Fr.* 24, 601). — Atropin giebt mit $PtCl_4$ einen pulverigen, sich harzartig zusammenballenden Niederschlag, der in Salzsäure sehr leicht löslich ist. Bei freiwilligem Verdunsten einer verdünnten Lösung scheidet sich das Platinsalz $(C_{17}H_{23}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$ in monoklinen (LÜDECKE, *A.* 208, 210) Krystallen aus, die unter Zersetzung bei 207—208° schmelzen (SCHMIDT). — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Gelber, öliger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallisirt. Schmelzp.: 135—137°. Glanzlos; schmilzt in siedendem Wasser (LADENBURG). 100 g wässerige Salzsäure (10 ccm Säure vom spec. Gew. = 1,19 auf 1 l Wasser) lösen bei 58—60° 0,137 g Salz (LADENBURG). Wenig löslich in Wasser (PLANTA). — $C_{17}H_{23}NO_3.HJ.J_2$. Braune, diamantglänzende Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 329). — $C_{17}H_{23}NO_3.HJ.J_4$. Bläulichgrüne, metallglänzende Nadeln und Blätter (JÖRGENSEN). — $(C_{17}H_{23}NO_3)_2.H_2SO_4$. Krystallinisch (PLANTA). — Isovalerat $C_{17}H_{23}NO_3.C_5H_{10}O_2 + {}^1/_2 H_2O$. Krystallkrusten. Schmelzp.: 32°. Aeufserst löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether (CALLMANN, *J.* 1858, 376). — Atropinbrechweinstein $C_4H_4O_6(Sb.OH).C_{17}H_{23}NO_3$. Gummiartig (CLARKE, *B.* 15, 1540).

Nach PESCI (*G.* 12, 59) ist Daturin verschieden von Hyoscyamin. Zur Darstellung von Daturin werden die zerquetschten Samen von Datura Strammonium wiederholt 24 Stunden lang mit dem doppelten Gewicht Alkohol, der mit 3 g Weinsäure per Liter versetzt ist, kalt digerirt. Man destillirt die alkoholische Lösung ab, löst den Rückstand in Wasser, verdunstet die wässerige Lösung, giebt zum Rückstande überschüssiges Natron und schüttelt mit Benzol aus. Die Benzollösung schüttelt man mit verdünnter H_2SO_4, übersättigt die saure Flüssigkeit mit NH_3 und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. Die Chloroformlösung wird stark koncentrirt und mit viel Ligroïn versetzt. — Nadeln. Liefert, beim Behandeln mit HNO_3, Apoatropin. Eine einprocentige essigsaure Lösung von Daturin wird durch Platinchlorid nicht gefällt (die Atropinlösung wird hierbei krystallinisch gefällt). — Das Daturingolddoppelsalz schmilzt bei 137—139°.

Aethylatropin $C_{19}H_{27}NO_3 = C_{17}H_{22}(C_2H_5)NO_3$. *Bildung.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Atropin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° (LOSSEN, *A.* 138, 239). — Die freie Base, aus dem HJ-Salze durch Ag_2O abgeschieden, ist ein in Wasser leicht löslicher Syrup. Beim Erhitzen mit Aethyljodid liefert sie Aethyltropin. — $(C_{19}H_{27}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus kochendem Wasser); in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — $C_{19}H_{27}NO_3.HJ$. Krystallinisch.

Apoatropin $C_{17}H_{21}NO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Atropin oder Daturin mit Salpetersäure (PESCI, *G.* 11, 538; 12, 60). — Prismen. Schmelzp.: 60—62°. Wenig löslich in Wasser, leichter in Ligroïn und Fuselöl, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130°, in Tropin, Isatropasäure und Atropasäure und mit Barytwasser bei 100° in Tropin und Atropasäure. Wird von nascirendem Wasserstoff zu Hydroapoatropin reducirt. — Erweitert nicht die Pupille. — $C_{17}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Amorph. Schmelzp.: 106—108°. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{17}H_{21}NO_2.H_2SO_4 + 5H_2O$. Perlmutterglänzende, mikroskopische Blättchen.

Hydroapoatropin $C_{17}H_{23}NO_2 = C_6H_5.CH(CH_3).CO.C_8H_{14}NO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Apoatropin mit nascirendem Wasserstoff (PESCI, *G.* 11, 547). — Oelig. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser auf 100°, in Hydroatropinsäure und Nitropin. Wird von $KMnO_4$ zu Homohydroapoatropin $C_{16}H_{21}NO_2$ oxydirt. Bildet mit $HgCl_2$ eine krystallisirte Verbindung.

Homohydroapoatropin $C_{16}H_{21}NO_2 = \frac{CH_3}{C_6H_5}\!\!>\!CH.CO.C_7H_{12}NO$. *Darstellung.* Eine 40° warme Lösung von 10 g neutralem Hydroapoatropinsulfat versetzt man allmählich mit einer koncentrirten Chamäleonlösung (mit 11,5 g $KMnO_4$). Die Lösung wird durch Zusatz von H_2SO_4 stets neutral gehalten. Man filtrirt, koncentrirt das Filtrat, übersättigt mit Kalk und schüttelt mit Aether aus (PESCI, *G.* 12, 287). — Schweres Oel. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt sehr bitter. Färbt sich nicht mit Vitriolöl. Kocht man die Base mit 10 Volumen rauchender Salpetersäure auf, verdunstet die Lösung zur Trockne und fügt zum Rückstande alkoholische Kalilauge, so entsteht eine intensiv blutrothe Färbung. Absorbirt CO_2 aus der Luft. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Hydratropasäure und Tropigenin. $C_{16}H_{21}NO_2 + H_2O = C_9H_{10}O_2 + C_7H_{13}NO$. — $(C_{16}H_{21}NO_2.HCl)_2.PdCl_2$. Röthlichgelbe, durchsichtige Tafeln. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser. — $(C_{16}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100—110°). Gelbe Oktaëder. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{16}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Täfelchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $(C_{16}H_{21}NO_2)_2.H_2SO_4 + xH_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{16}H_{21}NO_2)_2.CO_2$. Wird durch Einleiten von CO_2 in eine alkoholische Lösung der Base bereitet. Warzen; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether.

Tropin $C_8H_{15}NO = C_5H_7(C_2H_4.OH)N(CH_3)$. *Bildung.* Entsteht, neben Tropasäure, bei der Zerlegung des Atropins (KRAUT, *A.* 128, 281; 133, 87) oder Hyoscyamins (LADENBURG, *A.* 206, 292) durch Baryt oder Salzsäure. Wendet man gesättigte Barytlösung zur Spaltung des Atropins an, so bleibt, nach dem Entfernen des Baryts durch CO_2, atropasaures Tropin in Lösung, das man durch HCl zerlegt. Die saure Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, dann verdunstet, die gebundene Salzsäure durch Ag_2O und das gelöste Silber durch H_2S entfernt. — Tafeln (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 61,2° (K.), 63° (SCHMIDT, *A.* 208, 214); 62°; Siedep.: 229° (LADENBURG, *B.* 13, 608). Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; bleibt beim Verdunsten aus diesen Lösungen ölig zurück. Liefert, beim Glühen mit (Barythydrat oder) Natronkalk, wesentlich Methylamin, Wasserstoff und Tropiliden (LADENBURG, *A.* 217, 115). $C_8H_{15}NO = CH_3.NH_2 + C_7H_8 + H_2O$. Geht, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180°, in Tropidin $C_8H_{13}N$ über. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht bei 140° Tropinjodid $C_8H_{15}NJ_2$ (S. 484) und bei 150° nur Tropidin. Liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Tropigenin; durch zu viel $KMnO_4$ werden CO_2, NH_3 und Oxalsäure gebildet (MERLING, *A.* 216, 341). Mit CrO_3 entsteht Tropinsäure $C_6H_{11}N(CO_2H)_2$ (S. 485), mit Salpetersäure: Nitrotropeïn und Oxalsäure. Tertiäre Base; wird von salpetriger Säure nicht verändert. Verbindet sich nur einmal mit Aethyljodid. Die Salze krystallisiren gut. — $C_8H_{15}NO.HCl$ (PFEIFFER, *A.* 128, 279). — $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, orangerothe, monokline Krystalle (BODEWIG, *A.* 206, 296). Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 198—200° (SCHMIDT). — $C_8H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Grofse, gelbe Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 210—212° (SCH.). — Pikrat $C_8H_{15}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber Niederschlag, der aus kochendem Wasser in gelben Nadeln krystallisirt (K.).

Nitrotropeïn $C_8H_{14}N_2O_3 = NO_3.C_8H_{14}N$. *Darstellung.* Man erwärmt 2 g Tropin mit 12 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) auf dem Wasserbade, übersättigt, nach beendeter Reaktion, mit K_2CO_3 und schüttelt mit Aether aus (LADENBURG, *B.* 15, 1025). — Oel, das im Exsiccator allmählich krystallisirt. Destillirt unter geringer Zersetzung. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und krystallisirt daraus nicht wieder aus. Liefert, beim Kochen mit Kali, Salpeter. — $(C_8H_{14}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. — $C_8H_{14}N_2O_3.HJ$. Prismen.

Methyltropin $C_9H_{17}NO$. α-Methyltropin $C_6H_8(CH_3)O.N(CH_3)_2$ (?). *Bildung.* Tropin verbindet sich lebhaft mit Methyljodid zu Tropinmethyljodid (MERLING, *A.* 216, 330; LADENBURG, *A.* 217, 129). — Das Jodid $C_8H_{15}NO.CH_3J$ krystallisirt aus mäfsig verdünntem Weingeist in kleinen, glänzenden Würfeln. Nicht sehr löslich in Wasser. Es bleibt beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf 100° unverändert. Die aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene Base (Tropinmethylat) reagirt stark alkalisch und liefert bei der Destillation Methyltropin und etwas Dimethylamin. — $(C_8H_{15}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in orangegelben Prismen.

Das bei der Destillation von Tropinmethylat $C_8H_{15}NO.CH_3(OH)$ entstehende α-Methyltropin $C_8H_{14}(CH_3)NO$ ist ein dickflüssiges, bei 243° siedendes Oel, das stark alkalisch reagirt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure Methylchlorid ab (LADENBURG, *B.* 14, 2405). — Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in rothgelben Prismen. Formel:

$(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ (LADENBURG). — $C_9H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Oel, bald zu Prismen erstarrend (L.).

β-Methyltropin $OH.C_7H_{10}.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Schütteln von Tropilen mit $C_7H_{10}O$ (s. unten) einer wässerigen Methylaminlösung (LADENBURG, *B.* 14, 2404). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung (?) bei 198—205°. Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure, in höherer Temperatur, ziemlich glatt in Tropilen und Dimethylamin. — Das Platindoppelsalz ist ungemein löslich und schwer krystallisirbar. — $C_9H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der bald zu Prismen erstarrt.

γ-Methyltropin. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von Dimethyltropin (MERLING, *B.* 15, 288). — Sehr schwer löslich in Wasser. — $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Dimethyltropin $C_{10}H_{21}NO_2 = C_6H_8(CH_3)O.N(CH_3)_3.OH$. α-Methyltropin $C_6H_8(CH_3)O.N(CH_3)_2$ verbindet sich explosionsartig mit Methyljodid (MERLING; LADENBURG). — Das gebildete Jodid $C_9H_{17}NO.CH_3J$ bildet, an feuchter Luft zerfliefsliche, Nadeln. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem, absolutem Alkohol; unlöslich in Aether. Es liefert bei der Destillation mit Kali: Trimethylamin und Tropiliden C_7H_8. Die aus diesem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene, freie Base reagirt stark alkalisch und liefert bei der Destillation Trimethylamin, Tropiliden C_7H_8 (Siedep.: 120°), wenig Tropilen $C_7H_{10}O$ (Siedep.: 180—185°) (L.) und wenig γ-Methyltropin (M.). — $(C_9H_{17}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus verdünntem Weingeist.) Bräunt sich unter Zersetzung bei 100—110°.

Tropilen $C_7H_{10}O$. *Bildung.* Bei der Destillation von Dimethyltropinjodid; entsteht in gröfserer Menge bei der Destillation von Tropidinmethyljodid mit Kali (LADENBURG, *A.* 217, 138). $C_8H_{13}N.CH_3J + KOH = C_7H_{10}O + NH(CH_3)_2 + KJ$. — Flüssig. Riecht nach Aceton und Bittermandelöl. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 180—181°; spec. Gew. = 1,0091 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Verbindet sich langsam mit Methylamin zu β-Methyltropin. Liefert mit Natriumamalgam ein über 300° siedendes Oel. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht ein Harz (L., *B.* 14, 2406). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) wirkt nur in der Wärme ein und erzeugt dann Oxalsäure und a-Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$ (?). Entwickelt mit Acetylchlorid keine Salzsäure. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Aethyltropin $C_{10}H_{19}NO = C_8H_{14}(C_2H_5)NO$. *Bildung.* Das HJ-Salz bildet sich beim Erhitzen von Tropin (KRAUT) oder Aethylatropin (LOSSEN) mit $C_2H_5.J$. — Die freie Base, aus dem Hydrojodid durch Ag_2O abgeschieden, ist eine stark alkalische, braune, amorphe Masse, die an der Luft CO_2 anzieht. Sie löst sich in absolutem Weingeist, aber nicht in Aether. Beim Erhitzen mit C_2H_5J giebt sie wieder dasselbe Aethyltropinjodid. — $(C_{10}H_{20}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver, aus der wässerigen Lösung durch Alkohol fällbar (K.). — $C_{10}H_{20}NO.J$. Krystalle.

Metatropin $C_8H_{15}NO$. *Bildung.* Beim Schütteln von Hydrotropinjodid mit Silberoxyd und Wasser (LADENBURG, *A.* 217, 126). — Erstarrt nicht bei —30°. Siedep.: 237 bis 239°. — $C_8H_{15}NO.HCl$. Tafeln.

Tropidin $C_8H_{13}N = C_5H_6(C_2H_4)N(CH_3)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Atropin oder Tropin mit rauchender Salzsäure und Essigsäure auf 180° oder von Tropin mit Schwefelsäure (LADENBURG, *A.* 217, 117). $C_8H_{15}NO = C_8H_{13}N + H_2O$. — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 25 g Tropin in 12 g Eisessig, unter Abkühlen, mit 46 g H_2SO_4 und erhitzt das Gemisch 6—8 Stunden lang auf 165°. Man löst das Produkt in der 4fachen Menge Wasser, setzt Natronlauge (50 g NaOH, 80 g H_2O) hinzu und schüttelt mit alkoholfreiem Aether aus. Die ätherische Lösung wird über KOH entwässert und dann destillirt. — Flüssig. Siedep.: 162°. Riecht betäubend nach Coniin. Spec. Gew. = 0,9665 bei 0°/4°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Reagirt stark alkalisch. Das bromwasserstoffsaure Salz liefert, beim Erhitzen mit Brom auf 170—180°, Aethylenbromid und Methyldibrompyridin. $C_8H_{13}N + 8Br = C_2H_4.Br_2 + C_6H_5Br_2N + 4HBr$. Mit überschüssigem Brom entsteht hierbei Dibrompyridin. — $(C_8H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, gelbrothe Krystalle. Krystallisirt monoklin und rhombisch. — $C_8H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Krystalle (aus heifsem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_8H_{13}N.HJ.J_2$. Braune Prismen. Schmelzp.: 92—93°. — Pikrat $C_8H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in gelben, glänzenden Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyltropidin $C_9H_{15}N$. Tropidin verbindet sich leicht mit CH_3J (LADENBURG, *A.* 217, 135). — Die Verbindung $C_8H_{13}N.CH_3J$ bildet würfelähnliche Krystalle. Bei der Destillation dieser Verbindung mit Kali werden Tropilen $C_7H_{10}O$ (s. oben), ein bei 202—207° siedendes Oel (C_5H_8O ?), Dimethylamin, Methyltropin und Methyltropidin gebildet.

Die aus dem Jodid $C_8H_{13}N.CH_3J$ durch Ag_2O abgeschiedene Base ist ein Syrup, der selbst im Vakuum nicht unzersetzt destillirt. Mit Aetherdämpfen flüchtig. Löslich in Aether und weit löslicher in $CHCl_3$ (ROTH, *B.* 17, 158). — $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_{15}N.HBr$. Glänzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_9H_{15}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe, seideglänzende Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Aethyltropidin. Das Jodür $C_8H_{13}N.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Tropidin mit Aethyljodid auf 100° (LADENBURG, *A.* 217, 122). — $C_8H_{13}N.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Gelber Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, gelben Nadeln.

Tropinjodid $C_8H_{15}NJ_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von je 4 g Tropin mit 14 g rauchender Jodwasserstoffsäure und 1 g Phosphor auf 140° (LADENBURG, *A.* 217, 123). — Glänzende Prismen (aus heifsem Wasser). Fängt bei 115° zu schmelzen an. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Tauscht mit AgCl nur ein Atom Jod gegen Chlor aus, beim Kochen mit $AgNO_3$ werden aber beide Jodatome eliminirt, und es entsteht ein Salz der Base $C_8H_{17}NO$ (s. u.). Beim Schütteln mit Kali entsteht ein nicht unzersetzt siedendes Oel; beim Behandeln mit Ag_2O Metatropin (S. 483). Wird von Zinkstaub und Salzsäure zu Hydrotropidin $C_8H_{15}N$ reducirt. — $(C_8H_{15}NJ.Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, granatrothe Krystalle (aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser); schwer löslich in Wasser.

Base $C_8H_{17}NO$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Tropinjodid mit überschüssigem Silbernitrat, in der Wärme (LADENBURG). — $(C_8H_{17}NCl_2)_2.PtCl_4$. Ungemein löslich in Wasser; unlöslich in Aetheralkohol. — Pikrat $C_8H_{17}NO.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Prismen.

Hydrotropidin $C_8H_{15}N = C_5H_7(C_2H_5)N.CH_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von Tropidinjodid $C_8H_{15}NJ_2$ in ein Gemisch von Zinkstaub und Salzsäure (LADENBURG, *B.* 16, 1408). Man destillirt die erhaltene Lösung mit überschüssigem Natron, entwässert die ersten Antheile des Destillates über trockenem Aetzkali und rektificirt. — Schwach nach Tropidin riechende Flüssigkeit. Siedep.: 167—169°, spec. Gew. = 0,9366 bei 0°; = 0,9259 bei 15°. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser und noch viel weniger in warmem. Das Hydrochlorid zerfällt, beim Erhitzen im Salzsäurestrome, in HCl und Norhydrotropidin $C_7H_{13}N$. Starke Base. — $C_8H_{15}N.HCl$. Zerfliefsliche Krystalle. — $(C_8H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, monokline (LIWEH, *B.* 20, 1648) Tafeln. Mäfsig löslich in Wasser.

Norhydrotropidin $C_7H_{13}N = C_5H_7.N.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Hydrotropidin im Salzsäurestrome (LADENBURG, *B.* 20, 1649). $C_8H_{15}N + HCl = C_7H_{13}N + CH_3Cl$. Man destillirt das Produkt mit Kalilauge, säuert das Destillat mit HCl an, schüttelt mit Aether aus, koncentrirt dann und erwärmt mit $NaNO_2$. Das gebildete Nitrosoderivat wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand im Salzsäurestrome erhitzt. — Krystallinisch. Siedet bei etwa 161°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Natrium und Alkohol oder durch Sn + HCl nicht verändert. Beim Glühen des Hydrochlorids mit Zinkstaub wird α-Aethylpyridin C_7H_9N gebildet. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 281° unter Zersetzung. — $(C_7H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldglänzende Prismen. Verkohlt oberhalb 225°, ohne zu schmelzen.

Nitrosoderivat $C_7H_{12}N_2O = C_7H_{12}N.NO$. *Bildung.* Siehe Norhydrotropidin (LADENBURG, *B.* 20, 1649). — Grofse Würfel (aus Aether). Schmelzp.: 116—117°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Benzol und in konc. HCl, weniger in Aether.

Tropigenin $C_7H_{13}NO = C_7H_{12}O.NH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Tropin durch (nicht zu viel) $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (MERLING, *A.* 216, 343). Entsteht, neben Hydratropasäure, beim Kochen von Homohydroapoatropin mit Barytwasser (PESCI, *G.* 12, 329). — *Darstellung.* Man vermischt die Lösung von 20 g Tropin in 10 g KHO und 1 l Wasser mit einer Lösung von 40—45 g $KMnO_4$ in 3 l Wasser und lässt in der Kälte stehen. Die entfärbte Lösung wird filtrirt, das Filtrat mit HCl angesäuert und im Wasserbade verdunstet. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, verdampft die alkoholische Lösung und entfernt, durch absoluten Alkohol, noch einen Rest an KCl. Das gelöste Salz wird durch $PtCl_4$ gefällt, der Platinniederschlag durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und dann durch H_2S zerlegt. Das erhaltene salzsaure Salz zerlegt man durch (nicht überschüssiges) Silberoxyd. — Die freie Base lässt sich nicht durch Behandeln der Salze mit Natron gewinnen, sondern nur durch Zerlegen des salzsauren Salzes mit Ag_2O. Sie sublimirt, durch Erhitzen auf 100° im Vakuum, in Nadeln, die bei 161° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Zieht begierig CO_2 an. Liefert, beim Kochen mit Methyljodid und Alkohol, Tropinmethyljodid $C_8H_{15}NO.CH_3J$. — Das salzsaure Salz giebt mit Silbernitrit ein in Nadeln krystallisirendes Nitrosoderivat, das sich leicht in Wasser und Alkohol

löst und aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt wird. — $(C_7H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100—110°). Dunkelorangefarbene Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Krystallisirt auch mit $1H_2O$ in orangegelben Krystallen (M.). — $C_7H_{13}NO.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen oder Körner. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_7H_{13}NO.HJ$. Krystalle. — $(C_7H_{13}NO)_2.CO_2$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Einleiten von CO_2 in eine ätheralkoholische Lösung der Base.

Tropinsäure $C_8H_{13}NO_4 = C_6H_{11}N(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Tropin mit Chromsäure (MERLING, *A.* 216, 348). — *Darstellung.* Man kocht die Lösung von 20 g Tropin in 50—100 ccm Wasser mit der Lösung von 50 g CrO_3 und 75 g H_2SO_4 in 1 l Wasser 2 Stunden lang am Kühler, reducirt dann die freie Chromsäure durch SO_2 und fällt mit NH_3. Das Filtrat verdunstet man zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung und kocht den Rückstand mit Barytwasser. Der gelöste Baryt wird genau durch H_2SO_4 ausgefällt, die Lösung der freien Säure stark eingeengt und mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Kleine Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei etwa 220°. Entwickelt bei 220—240° 1 Mol. CO_2. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Glühen mit Kalk, NH_3 und eine ölige Base. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Die Verbindungen mit Basen sind in Wasser sehr leicht löslich und meist amorph. — Das Silbersalz $Ag_2.C_8H_{11}NO_4$ wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt, die bald körnig werden. Es scheidet sehr leicht einen Silberspiegel ab. — $(C_8H_{13}NO_4)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle, die sich bei 100—110° zersetzen.

Tropeïne. Als Tropeïne bezeichnet LADENBURG die dem Atropin analogen Verbindungen, welche durch wiederholtes Abdampfen eines Gemenges von Tropin und Säuren mit verdünnter Salzsäure entstehen (*A.* 217, 82).

Benzoyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Abdampfen von Tropin mit Benzoësäure und verdünnter Salzsäure (LADENBURG, *A.* 217, 96). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 58°. Verliert über Schwefelsäure $1^2/_3 H_2O$ und schmilzt dann bei 37°. Krystallisirt aus der entwässerten ätherischen Lösung in bei 41—42° schmelzenden Krystallen, die beim Erhitzen sich unzersetzt verflüchtigen und ein Sublimat von wasserfreiem Benzoyltropeïn liefern. Nicht sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Starke Base; die Salze sind, bis auf das Nitrat, meist leicht löslich. — $(C_{15}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, rhombische Blättchen; schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{15}H_{19}NO_2.HNO_3$. Nadeln. — Pikrat $C_{15}H_{19}NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Hochgelbe, spitze, rhombische Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Phenylacettropeïn $C_{16}H_{21}NO_2 = C_8H_{14}(C_8H_7O)NO$. *Bildung.* Bei wiederholtem Abdampfen von phenylessigsaurem Tropin mit sehr verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade (LADENBURG, *A.* 217, 98). — Oel. — $(C_{16}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Würfel (aus salzsäurehaltigem Wasser). — $C_{16}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Schwer löslich in Wasser und daraus in gelben, glanzlosen Blättchen krystallisirend. — $C_{16}H_{21}NO_2.HBr$. Krystalle; äufserst leicht löslich in Wasser. — $(C_{16}H_{21}NO_2)_2.H_2SO_4$. Derbe Krystalle.

Cinnamyltropeïn $C_{17}H_{21}NO_2$. *Bildung.* Aus zimmtsaurem Tropin und Salzsäure; entsteht auch in geringer Menge aus phenylmilchsaurem Tropin und HCl (LADENBURG). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer in Wasser. Starkes Gift; wirkt aber nicht mydriatisch. — $(C_{17}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Allmählich erstarrendes Oel. Glänzende mikroskopische Tafeln (aus heifsem Wasser). — $C_{17}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Sofort erstarrender öliger Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend.

Atropyltropeïn $C_{17}H_{21}NO_2$. *Bildung.* Aus Atropasäure, Tropin und HCl (LADENBURG). — Oel. — $C_{17}H_{21}HO_2.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der sich bald in kleine Nadeln umwandelt.

Salicyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_3$. *Bildung.* Durch wiederholtes Abdampfen von salicylsaurem Tropin mit sehr verdünnter Salzsäure (LADENBURG, *A.* 217, 89). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 58—60°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Starke Base. Schwaches Gift. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Blättchen oder Prismen, die in Wasser nicht leicht löslich sind. — $(C_{15}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln, schwer löslich in heifsem Wasser. — $C_{15}H_{19}NO_3.HCl.AuCl_3$. Blätter (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in Wasser.

m-Oxybenzoyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_3$. *Bildung.* Aus Tropin, m-Oxybenzoësäure und verdünnter Salzsäure (LADENBURG, *A.* 217, 91). — Feine Blättchen. Schmelzp.: 226°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Aether. — $C_{15}H_{19}NO_3.HCl$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{15}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen, schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. — $(C_{15}H_{19}NO_3)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Krystalle.

p-Oxybenzoyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Aus p-Oxybenzoësäure, Tropin und HCl (LADENBURG). — Rhomische Blättchen. Schmelzp.: 227°. Kaum löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in kalter Natronlauge, aber nicht in NH_3. — $(C_{15}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Blättchen, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{19}NO_3.HNO_3$. Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{15}H_{19}NO_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Oxytoluylatropeïn (Homoatropin, Phenylglykolyltropeïn) $C_{16}H_{21}NO_3$. *Bildung.* Bei 2—3tägigem, wiederholtem Abdampfen von mandelsaurem Tropin mit verdünnter HCl (1 Thl. rauchende Salzsäure, 40 Thln. H_2O) (LADENBURG, *A.* 217, 82). Man zerlegt den erhaltenen Rückstand durch K_2CO_3 und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. Die Chloroformlösung wird abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter HBr neutralisirt und die Lösung im Vakuum verdunstet. — Glashelle Prismen (aus absolutem Aether). Schmelzp: 95,5—98,5°. Nicht leicht löslich in Wasser. Zerfliefslich. Weniger giftig als Atropin; bewirkt aber ebenso leicht eine Erweiterung der Pupille wie Atropin, und ist die Wirkung eine rascher vorübergehende. — $C_{16}H_{21}NO_3.HCl.AuCl_3$. Schwer lösliche Prismen. — $C_{16}H_{21}NO_3.HBr$. Warzen, aus rhombischen Nadeln bestehend. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{16}H_{21}NO_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe, glänzende Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser.

Atrolaktyltropein (Pseudoatropin) $C_{17}H_{23}NO_3 = C_8H_{14}(C_9H_9O_2)NO$. *Bildung.* Bei 8-tägigem, wiederholtem Abdampfen von altrolaktinsaurem Tropin mit sehr verdünnter Salzsäure (1 : 400) (LADENBURG, *A.* 217, 87). — *Darstellung.* Wie bei Homoatropin. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 119—120°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Wirkt auf das Auge ganz wie Atropin. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nädelchen aus Wasser). Schmelzp.: 112—114°.

Phtalyltropeïn $C_{24}H_{32}N_2O_4$. *Bildung.* Aus Tropin, Phtalsäure und HCl (LADENBURG, *A.* 217, 102). — Seideglänzende Nadeln. Schmelz.: 70°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{24}H_{32}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Nadeln (aus heifsem Wasser).

2. **Hyoscyamin** $C_{17}H_{23}NO_3$. *Vorkommen.* Im Bilsenkrautsamen (von Hyoscyamus niger und H. albus) (HÖHN, REICHARDT, *A.* 157, 98; vgl. GEIGER, HESSE, *A.* 7, 270), neben Hyoscin (LADENBURG, *A.* 206, 282). In dem Samen von Datura Strammonium und in Atropa Belladonna, neben Atropin (LADENBURG; E. SCHMIDT, *A.* 208, 196). In Duboisia myoporoïdes (GERHARD, *J.* 1878, 894) kommt nur Hyoscyamin vor (LADENBURG). — *Darstellung.* Man erhält das Hyoscyamin aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Atropins, wenn man dieselben in verdünnter salzsaurer Lösung mit $PtCl_4$ fällt. Dabei wird zunächst Atropindoppelsalz niedergeschlagen. Darstellung des Hyoscyamins nach DUQUESNEL: *J.* 1882, 1094. — Hyoscyamin scheidet sich aus wässerigem Alkohol in seideglänzenden, kleineren, weniger gut ausgebildeten Nadeln aus, wie Atropin; tetragonale (FOCK, *B.* 21, 1720), glasglänzende Pyramiden oder Tafeln. Schmelzp.: 108,5° (L.). In Wasser und verdünntem Alkohol löslicher als Atropin. Linksdrehend; für die Lösung in absolutem Alhohol ist $[\alpha]_D = -20,97°$ (WILL). Geht bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° oder bei mehrstündigem Stehen in alkoholischer, mit etwas NaOH versetzten, Lösung in Atropin über. Giebt, bei den Zersetzungen durch Baryt oder Salzsäure, dieselben Spaltungsprodukte wie Atropin: Tropin und Tropasäure (LADENBURG, *B.* 13, 254, 607). Bewirkt eine Erweiterung der Pupille, ganz wie Atropin. Unterscheidet sich vom Atropin durch das Golddoppelsalz. — In der Lösung des salzsauren Salzes bewirkt Pikrinsäure einen gelben, öligen Niederschlag, der sofort zu rechtwinkeligen Plättchen erstarrt. Tannin giebt eine geringe Fällung; mit $PtCl_4$ entsteht gar keine. Die einfachen Salze des Hyoscyamins krystallisiren nicht. — Das Platindoppelsalz krystallisirt triklin (SCHMIDT, LÜDECKE; FOCK, *B.* 21, 1720). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung (L.). — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der rasch erstarrt und aus heifsem Wasser in goldglänzenden Blättchen krystallisirt. Er schmilzt nicht in kochendem Wasser (Unterschied von Atropingoldsalz). Schmelzp.: 159—160° (L.); 162° (WILL, *B.* 21, 1720). In Wasser von 60° weniger löslich als das Atropingoldsalz. 100 g wässeriger Salzsäure (10 ccm Säure vom spec. Gew. = 1,19 auf 1 l Wasser) lösen bei 58—60° 0,065 g Salz (L.). — $(C_{17}H_{23}NO_3)_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Feine Nadeln. Schmelzp.: 206° (WILL).

3. **Hyoscin** $C_{17}H_{23}NO_3$. *Vorkommen.* Neben Hyoscyamin im Bilsenkrautsamen (LADENBURG, *A.* 206, 299). — *Darstellung.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Hyoscyamins. Durch Darstellung des Golddoppelsalzes trennt man es von dem noch beigemengten Hyoscyamin — Zäher Syrup. Gleicht in seinem Verhalten dem Hyoscyamin und wirkt ebenso stark mydriatisch. Zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in Tropasäure und Pseudotropin.

Salze: LADENBURG, *B*, 14, 1870. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Breite gelbe Prismen

(aus heifsem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 196—198°. In Wasser weniger löslich als das Hyoscyamingoldsalz (L., *A.* 206, 299). — $C_{17}H_{23}NO_3.HBr + 3^1/_2H_2O$. Rhombische Prismen; sehr leicht löslich in Wasser. Verliert im Vakuum $3H_2O$. — $C_{17}H_{23}NO_3.HJ + ^1/_2H_2O$ (bei 100°). Kleine, monokline Prismen. Mäfsig löslich in Wasser. Rechtsdrehend. — Pikrat $C_{17}H_{23}NO_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Oeliger Niederschlag, der langsam krystallisirt. Prismen (aus heifsem Wasser).

Als Duboisin kamen unreines Hyoscyamin und Hyoscin im Handel vor (LADENBURG, PETERSEN, *B.* 20, 1661).

Pseudotropin $C_8H_{15}NO$. *Bildung.* Entsteht, neben Tropasäure, bei mehrstündigem Erwärmen von 1 Thl. Hyoscin mit der Lösung von 2 Thln. krystallisirten Barythydrates in 12 Thln. Wasser auf 60° (LADENBURG, ROTH, *B.* 17, 151). — Rhomboëder. Schmelzp.: 106°. Siedep.: 241—243°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Aether. Zerfliefslich. — $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, orangerothe, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Kleine, glänzende, rhombische(?) Krystalle. Schmelzp.: 198°.

Jodmethylat $C_8H_{15}NO.CH_3J$. *Bildung.* Aus Pseudotropin (in wässeriger Lösung) und CH_3J (LADENBURG, ROTH, *B.* 17, 151). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_{15}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe, glänzende Blättchen.

4. **Belladonin** $C_{17}H_{23}NO_3$. *Vorkommen.* Neben Atropin im käuflichen „Belladonin" (KRAUT, *B.* 13, 165; vgl. *A.* 148, 236; MERLING, *B.* 17, 381). Kocht man das „Belladonin" mit Barytwasser, so geht das beigemengte Atropin in Lösung. — Firniss. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Entspricht, nach dem Trocknen bei 100—110°, der Formel $C_{17}H_{21}NO_2$ (M.). Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Barytwasser. Bei anhaltendem Kochen mit Baryt, Wasser und Alkohol erfolgt aber Spaltung in Tropin $C_8H_{15}NO$ und eine Säure $C_{10}H_{12}O_3$ (?), welche beim Kochen mit koncentrirtem Barytwasser theilweise in Isatropasäure $C_9H_8O_2$ übergeht (M.). — $(C_{17}H_{23}NO_3.HCl)_2PtCl_4$ (bei 100—110°). Gelber, pulveriger Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser (M.). — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Gelber, pulveriger Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser (M.).

5. **Oxytropin** $C_8H_{15}NO_2$. *Vorkommen.* Im rohen Belladonin (MEHRLING, *B.* 17, 384; vgl. LADENBURG, ROTH, *B.* 17, 153). — Krystallisirt. Siedep.: 242° (LADENBURG, ROTH, *B.* 17, 153). — $(C_8H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe, quadratische Prismen. Leicht löslich in Wasser (L., R.). Hält Krystallwasser (M.).

12. Alkaloide in der Wurzel von **Baptisia tinctoria:** GREENE, *J.* 1880, 999.

13. Bebeerin (Bebirin) $C_{19}H_{21}NO_3$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Siperin, in der Rinde von Nectandra Rodici (Bebeeru Sipeeri) (Brittisch-Guiana) (MACLAGAN, *A.* 48, 109; MACLAGAN, TILLEY, *A.* 55, 105; PLANTA, *A.* 77, 333). — *Darstellung.* Die Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung koncentrirt und mit NH_3 gefällt. Den Niederschlag trocknet man, löst ihn dann in verdünnter Schwefelsäure, fällt abermals mit NH_3 und behandelt den getrockneten Niederschlag mit Aether, der Bebirin löst und Siperin zurücklässt (MALCAGAN). Das rohe Bebirin wird in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Bleizucker und etwas Kali gefällt und dem getrockneten Niederschlage, durch Auskochen mit wasserfreiem Aether, das Bebirin entzogen (PLANTA). — Pulver. Schmelzp.: 180° (P.). Aeufserst wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether. Eine Lösung des Bebirins wird durch NaCl völlig ausgefällt als Bebirinhydrochlorid (PALM, *Fr.* 22, 227). — $(C_{19}H_{21}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Schwach orangegelbes, amorphes Pulver (P.). — $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.H_2SO_4$ (M.).

Siperin. Rothbraunes Harz. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether (MACLAGAN).

14. Alkaloïde in **Berberis vulgaris.**

1. **Berberin** $C_{20}H_{17}NO_4 + 4^1/_2H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Xanthoxylon clava Herculis *L.* (CHEVALLIER, PELLETAN, *Berz. Jahresb.* 7, 266; PERRINS, *A. Spl.* 2, 171). In der Wurzelrinde von Berberis vulgaris (BÜCHNER, *A.* 24, 228). In der Colombowurzel (von Cocculus palmatas *De Cand.*) (BÖDEKER, *A.* 69, 40). Im Holze von Menispermum fenestratum (PERRINS, *A.* 83, 276). In der Rinde von Caelocline Polycarpa *De C.* (Westafrika) (DANIEL, *A.* 105, 360; STENHOUSE, *A.* 95, 108). In Xanthorriza apiifolia, Hydrastis canadensis und anderen Pflanzen (PERRINS, *A. Spl.* 2, 172). In Leontice thalictroïdes (MAYER, *J.* 1864, 452). In der Rinde von Geoffroya jamaïcensis (GASTELL, *J.* 1866, 480). Neben einem anderen Alkaloïde (*Coptin*), in Coptis trifolia Salisbury (GROSS, *J.* 1874, 914). — *Darstellung.* Man kocht die Wurzel von Hydrastis canadensis mit Wasser aus und behandelt das verdampfte Extrakt mit starkem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird

mit $^1/_4$ Vol. Wasser vermischt, $^5/_6$ des Alkohols abdestillirt und der heiſse Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das auskrystallisirte Berberinsulfat zerlegt man durch frischgefälltes Bleioxyd (MERRIL, *J.* 1864, 452). — Man kocht 3 Stunden lang 20 Thle. des fein zertheilten Holzes von Coscinium fenestratum mit einer (durch Erhitzen von 1 Thl. Bleizucker, 1 Thl. Bleiglätte mit 3 Thln. H_2O und nachheriges Zufügen von 100 Thln. H_2O bereiteten) Lösung von Bleiessig und dampft die Lösung ein. Es krystallisirt Berberin aus und die Mutterlauge giebt, auf Zusatz von HNO_3, Berberinnitrat, das man durch KOH zerlegt. Das freie Berberin löst man in siedendem Wasser, fällt die Lösung mit Bleiessig, reinigt das aus dem Filtrate anschieſsende Berberin durch Behandeln mit H_2S und Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser (STENHOUSE, *J.* 1867, 307). — Feine, gelbe Nadeln. Hält, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, $4^1/_2 H_2O$, die bei 100° entweichen (FLEITMANN, *A.* 59, 176). Hält $4H_2O$ (E. SCHMIDT, *B.* 16, 2589). Schmilzt (wasserfrei) bei 120° (FLEITMANN). Inaktiv. Löslich bei 21° in 4,5 Thln. Wasser (LLOYD, *Soc.* 38, 169), leicht in heiſsem Wasser und Alkohol, wenig in Aether und $CHCl_3$; löslich in CS_2 und Benzol. Löslich in 100 Thln. kalten Alkohols (PROCTER, *J.* 1864, 453). Liefert mit Aethyljodid nur Berberinhydrojodid. Alkalische Chamäleonlösung erzeugt Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$ (?). Bei der Oxydation mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Berberonsäure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, die Säuren $C_8H_8O_4$ und $C_9H_8O_5$ (HLASIWETZ, GILM, *J.* 1864, 407) und daneben NH_3, Wasserstoff und Chinolin (BERNHEIMER, *G.* 13, 342). Wird von Zink und Schwefelsäure zu Hydroberberin reducirt. Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Berberin mit gelbem Schwefelammonium fällt ein Berberinpolysulfid (?) aus (FLEITMANN; BERNHEIMER, *G.* 13, 346). Die Berberinsalze sind meist goldgelb und in Wasser leichter löslich als in verdünnten Säuren; namentlich gilt dies für das Nitrat. Charakteristisch für Berberin ist sein Superjodid. Reaktionen des Berberins: HIRSCHHAUSEN, *Fr.* 24, 157.

Salze: FLEITMANN; PERRINS, *A. Spl.* 2, 176; HENRY, *A.* 115, 133. ($B = C_{20}H_{17}NO_4$). — $B.HCl + 2H_2O$. Feine, gelbe Nadeln (F.); spec. Gew. = 1,397 bei 19,4°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $(B.HCl)_2.HgCl_2$. Seideglänzende, gelbe Nadeln. Liefert, beim Umkrystallisiren aus Wasser, das Salz $B.HCl.HgCl_2$ (HINTERBERGER, *A.* 82, 314). — $(B.HCl)_2.Hg(CN)_2$ (KOHL, SWOBODA, *J.* 1852, 550). Gelbe Nadeln; unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(B.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine Nadeln; fast unlöslich in Wasser (FLEITMANN; PERRINS). Spec. Gew. = 1,758 bei 19°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $B.HCl.AuCl_3$. Amorpher, brauner Niederschlag; krystallisirt aus alkoholischer Salzsäure in kleinen Nadeln (F.; H.). — $B.HClO_3$ (F.). — $B.HBr + 1^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.), unlöslich in KBr (P.). — B.HJ. Kleine, gelbe Nadeln (P.); löslich in 2130 Thln. kalten Wassers (H.), fast unlöslich in Alkohol. — $B.HJ.J_2$. *Darstellung.* Durch Fällen von salzsaurem Berberin mit einer Lösung von Jod in KJ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 331). — Lange, dünne, braune, diamantglänzende Nadeln (aus kochendem Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (P.), sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so scheiden sich grüne, metallglänzende Blätter einer anderen Verbindung aus (P.). — $B.HNO_3$. Hellgelbe Krystalle (F.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in selbst sehr verdünnter Salpetersäure (P.). — $B_2.H_2S_2O_3 + Ag_2S_2O_3$. Scheidet sich aus einer warmen Lösung von Berberinnitrat in verdünntem Alkohol, durch Zusatz einer Lösung von $AgNO_3$ in $Na_2S_2O_3$, in citronengelben, kleinen Prismen ab (P.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist. — $B.H_2SO_4$. Feine, gelbe Krystalle (F.); löslich in 100 Thln. Wasser bei 21° (LLOYD). — $B.H_2CrO_4$. Wird durch Fällen des salzsauren Salzes mit $K_2Cr_2O_7$ erhalten (F.). Scheidet sich aus siedenden Lösungen in orangegelben Nadeln aus. Aeuſserst schwer löslich in Wasser (P.). — Dioxalat $B.C_2H_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag (H.). — Disuccinat $B.C_4H_6O_4$. Bräunliche Nadeln (aus Wasser) (H.). — Ditartrat $B.C_4H_6O_6 + {}^1/_2H_2O$. Lange, seideglänzende, zeisiggelbe Nadeln. Löslich in 130 Thln. kalten Wassers oder starken Alkohols (H.). — Verbindung mit Brechweinstein $B.C_4H_5(SbO)O_6$. Faserige Aggregate; löslich in Wasser und Alkohol (STENHOUSE, *A.* 129, 26). — B.HCN. Bräunlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser (H.). Existirt nicht (FLÜCKIGER, *J.* 1872, 748). — $B_4[4HCN.Fe.(CN)_2]$. Grünlichbraune, mikroskopische Nadeln; sehr schwer löslich in warmem Alkohol oder Wasser. Löslich in 1250 Thln. kalten Wassers (H.). — $B_3[3HCN.Fe(CN)_3]$. Ist nach dem Trocknen apfelgrün (H.). — B.HCNS. Zeisiggelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in 4500 Thln. kalten Wassers und in 470 Thln. kalten, starken Alkohols (H.). — Pikrat $C_{20}H_{17}NO_4.C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in siedendem (H.)

Methylberberinjodid $C_{20}H_{17}NO_4.CH_3J$. Sehr feine Nadeln (aus Holzgeist) (BERNHEIMER, *G.* 13, 345).

Aethylberberinjodid $C_{20}H_{17}NO_4.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus Berberin, $C_2H_5.J$ und

Alkohol bei 100°.(HENRY). — Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser.

Hydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4$. *Darstellung.* Man bringt in einen Kolben 6 Thle. Berberin, 100 Thle. H_2O, 10 Thle. H_2SO_4, 20 Thle. Eisessig, genügend Zink, einige Streifen Platinblech und erhitzt zum Kochen. Sobald die Lösung (nach 1—2 Stunden) nicht mehr heller wird, wird dieselbe filtrirt, etwaige krystallinische Ausscheidungen in verdünnter Schwefelsäure gelöst und alle Lösungen durch NaCl gefällt. Der abgepresste Niederschlag wird in siedendem Alkohol gelöst und durch alkoholisches Ammoniak zerlegt (HLASIWETZ, GILM, *A. Spl.* 2, 192). — Kleine, diamantglänzende Krystallkörner oder längere, flache, monokline Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und viel leichter in CS_2 und $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe. Wird von Oxydationsmitteln (HNO_3) leicht in Berberin zurückverwandelt; aus einer Lösung von Hydroberberin in CS_2 wird durch Brom Bromwasserstoffberberin gefällt; ebenso wirkt Jod. — $C_{20}H_{21}NO_4.HCl$. Scheidet sich aus der Lösung von Hydroberberin in verdünnter, warmer Salzsäure gallertartig aus und wandelt sich allmählich in Krystalle um. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Aus der Lösung in wässerigem Alkohol krystallisiren monokline Tafeln. — $(C_{20}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystallkörner (aus heifser, alkoholischer Salzsäure). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{21}NO_4.HJ$. Krystallinischer Niederschlag, äufserst schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{20}H_{21}NO_4.HNO_3$. Glänzende Blättchen. Sehr schwer löslich. — $(C_{20}H_{21}NO_4)_2.H_2SO_4 + xH_2O$. Haarförmige Krystalle, leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_{20}H_{21}NO_4.H_2SO_4$. Kleine Warzen. — $4C_{20}H_{21}NO_4.3H_2SO_4 + 8H_2O$. Grofse Rhomboëder. Liefert beim Umkrystallisiren aus Wasser das Salz $(C_{20}H_{21}NO_4)_2.H_2SO_4$.

Methylhydroberberinjodid $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3J$. *Darstellung.* Aus Hydroberberin und Methyljodid bei 100° (BERNHEIMER, *G.* 13, 343). — Warzen und kleine, trimetrische Tafeln (aus Holzgeist). Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Die aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene freie Base $C_{20}H_{21}NO_4(CH_3).OH$ bildet Krystallkrusten, die sich in kaltem Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Die Base ist stark alkalisch; bei 150° zersetzt sie sich unter Abgabe von Methylalkohol.

Aethylhydroberberinjodid $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5J + 2H_2O$. *Bildung.* Aus Hydroberberin und C_2H_5J bei 100° (HLASIWETZ, GILM). — Feine, lichtgelbe, rhombische Prismen. Die aus dem Jodid, durch Ag_2O, abgeschiedene freie Base bildet bei 165° schmelzende Nadeln (E. SCHMIDT, *B.* 16, 2589).

2. **Oxyacanthin** $C_{18}H_{19}NO_3$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Berberin, in der Wurzelrinde von Berberis vulgaris (WACKER, *J.* 1861, 545; HESSE, *B.* 19, 3190; vgl. POLEX, *Berz. Jahresb.* 17, 267). Wird aus der Mutterlauge von der Darstellung des Berberins durch Soda gefällt. Man löst den Niederschlag in Aether, bindet die in den Aether übergegangene Basen an Essigsäure und versetzt die Acetate mit Glaubersalz, wodurch Oxyacanthinsulfat gefällt wird (H.). — Wird aus der Lösung der Salze, durch NH_3, in wasserhaltigen Flocken gefällt, die bei 138—150° schmelzen (H.). Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in wasserfreien Nadeln, die bei 208—214° schmelzen (H.). Kaum löslich in Ligroïn, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei $p = 4$ und $t = 15°$ $[\alpha]_D = + 131,6°$. Scheidet aus HJO_3 Jod ab. Die heifse, wässerige Lösung des Hydrochlorids wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Reaktionen des Oxyacanthins: HIRSCHHAUSEN, *Fr.* 24, 162.

Salze: HESSE. — $C_{18}N_{19}NO_3.HCl + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Für $p = 2$ und $t = 15°$ ist $[\alpha]_D = 163,6°$. — $(C_{18}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Gelber Niederschlag. — $C_{18}H_{19}NO_3.HNO_3$. Nadeln. — $(C_{18}H_{19}NO_3)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Blättchen und $+ 6H_2O$ — kleine Prismen.

β-Oxyacanthin. Das Oxyacanthin löst sich sehr wenig in Natronlauge und kann dieser Lösung, durch Aether, entzogen werden. Wird es aber mit wässeriger Kalilauge erhitzt, oder versetzt man es mit Alkohol und Kalilauge, so geht es in β-Oxyacanthin über und kann nun, der alkalischen Lösung, nicht mehr durch Aether entzogen werden. Es wird aus der alkalischen Lösung, durch NH_4Cl, gefällt, geht aber, beim Trocknen an der Luft, in gewöhnliches Oxyacanthin über (HESSE, *B.* 19, 3192). Auch durch HCl wird zunächst β-Oxyacanthin ausgefällt, allein dieses geht bald in salzsaures Oxyacanthin über.

3. **Berbamin** $C_{18}H_{19}NO_3 + 2H_2O$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Berberin und Oxyacanthin, in der Berberiswurzel (HESSE, *B.* 19, 3193). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Oxyacanthinsulfates wird durch $NaNO_3$ gefällt und der Niederschlag durch NH_3 zerlegt. — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 156°. Löst sich ziemlich leicht in Aether und krystallisirt daraus wasserfrei in Warzen. — $(C_{18}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 5$ oder $6H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

4. **Hydrastin** $C_{21}H_{21}NO_6$. *Vorkommen.* Neben Berberin in der Wurzel von Hydrastis canadensis (PERRINS, *J.* 1862, 381; MAHLA, *J.* 1863, 455; POWER, *J.* 1884, 1396; EYKMAN, *R.* 5, 290; FREUND, WILL, *B.* 20, 89). — *Darstellung.* Man zieht die fein gepulverte Wurzel mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (FREUND, WILL, *B.* 19, 2798). — Glänzende, trimetrische (WÜLFING, *B.* 19, 2798) Prismen. Schmelzp.: 135° (M.). Fast unlöslich in Wasser. Bei 15° löst sich 1 Thl. in 1,75 Thln. $CHCl_3$; 15,7 Thln. Benzol; 83,46 Thln. Aether; 120,27 Thln. Alkohol (P.). Schmeckt bitter. Optisch-aktiv; für die Lösung von 1,2759 g in 50 ccm $CHCl_3$ ist bei 17° $[\alpha]_D = -67,8°$; für die Lösung von 2,025 g in (2 Mol.) wässeriger Salzsäure ist $[\alpha]_D = +127,3°$ (FR., W.). Wird von $KMnO_4$ zu Opiansäure $C_{10}H_{10}O_5$ oxydirt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Opiansäure und Hydrastinin $C_{11}H_{11}NO_2$. Bei 3—4stündigem Kochen von Hydrastin mit verdünnter HNO_3 entsteht eine bei 232° schmelzende Säure $C_8H_7NO_4$ (Apophyllensäure?) (FREUND, WILL, *B.* 20, 94). Beim Schmelzen mit KOH werden Ameisensäure und Protokatechusäure gebildet (P.). Reaktionen des Hydrastins: HIRSCHHAUSEN, *Fr.* 24, 160; LYONS, *Fr.* 26, 645. — $C_{21}H_{21}NO_6.HCl$ (M.). — $(C_{21}H_{21}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{21}H_{21}NO_6.2HCl.AuCl_3$. Amorph (P.). — $C_{21}H_{21}NO_6.H_2SO_4$. Amorph (P.).

Jodmethylat $C_{21}H_{21}NO_6.CH_3J$. Nadeln. Schmelzp.: 208° (FREUND, WILL, *B.* 19, 2799).

Jodäthylat $C_{21}H_{21}NO_6.C_2H_5J$. Schmelzp.: 183° (POWER, *J.* 1884, 1397); 124° (EYKMANN, *R.* 5, 292).

Hydrastinin $C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Opiansäure, beim Erwärmen von je 10 g Hydrastin mit 500 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) und 25 ccm Wasser auf 50—60° (FREUND, WILL, *B.* 19, 2800; 20, 90). $C_{21}H_{21}NO_6 + O = C_{11}H_{11}NO_2 + C_{10}H_{10}O_5$. — Wenn die Lösung durch NH_3 nicht mehr gefällt wird, so übersättigt man sie mit starker Kalilauge und krystallisirt den auf Thonplatten getrockneten Niederschlag aus Ligroïn um. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 116—117°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in heifsem Wasser. Zersetzt sich etwas beim Umkrystallisiren aus Benzol oder Essigäther. Die wässerige Lösung schmeckt intensiv bitter und reagirt stark alkalisch. Wird, aus saurer Lösung, durch Kali, nicht aber durch NH_3 oder Na_2CO_3, gefällt. Wird von Zink und Salzsäure zu Hydrohydrastinin reducirt. Hydrastinin zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Hydrohydrastinin und Oxyhydrastinin. — $C_{11}H_{11}NO_2.HCl$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 212°. Leicht löslich in Wasser; die Lösung schmeckt sehr bitter und ist optisch inaktiv. — $(C_{11}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). — $C_{11}H_{11}NO_2.H_2SO_4$. Krystalle, die grün fluoresciren. Leicht löslich. Zersetzt sich gegen 216°. — $C_{11}H_{11}NO_2.H_2Cr_2O_7$. Schwer löslicher Niederschlag, der aus heifsem Wasser in feinen, goldgelben Nadeln krystallisirt. Zersetzt sich bei 175° unter Gasentwickelung.

Jodmethylat $C_{11}H_{11}NO_2.CH_3J$. Feine, glasglänzende Nadeln (FR., W., *B.* 20, 92).

Hydrohydrastinin $C_{11}H_{13}NO_2$. *Bildung.* Bei 20—30stündigem Behandeln von Hydrastinin mit Zn und HCl (FREUND, WILL, *B.* 20, 93). Man übersättigt die Lösung mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Das in den Aether übergegangene Hydrohydrastinin wird mit heifser, verdünnter Bromwasserstoffsäure behandelt. Hydrastinin zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Hydrohydrastinin und Oxyhydrastinin (FR., W., *B.* 20, 2401). — Krystallmasse. Schmelzp.: 66°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, CS_2 und Benzol. Wird von Chromsäuregemisch zu Hydrastinin oxydirt. — $C_{11}H_{13}NO_2.HCl$. Krystallpulver. Schmelzp.: 273—274°. — $C_{11}H_{13}NO_2.HBr$. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 272°. Schwer löslich. — $(C_{11}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 216°. — $C_{11}H_{13}NO_2.HJ$. Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 232°. — $(C_{11}H_{13}NO_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Rothe, breite Blätter. Verpufft bei 150°.

Jodäthylat $C_{11}H_{13}NO_2.C_2H_5J$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 206—207° (FR., W., *B.* 20, 2404).

Oxyhydrastinin $C_{11}H_{11}NO_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrohydrastinin, bei 2—3 Minuten langem Kochen von Hydrastinin mit Kalilauge (von 33 %) (FREUND, WILL, *B.* 20, 2401). $2C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O = C_{11}H_{11}NO_3 + C_{11}H_{13}NO_2$. Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug, übergiefst den Rückstand mit konc. HCl und giebt absoluten Alkohol hinzu. Hierdurch wird salzsaures Hydrohydrastinin gefällt. Das alkoholische Filtrat wird verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97—98°. Aeufserst löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Essigäther. Verbindet sich nicht mit CH_3J. Schwache Base; die Salze werden durch Wasser und Alkohol zersetzt. — $C_{11}H_{11}NO_3.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 138°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{11}H_{11}NO_3.HCl)_4.PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Alkohol. — $(C_{11}H_{11}NO_3.HCl)_2.AuCl_3$. Schmilzt etwas über 100°.

Nitrooxyhydrastinin $C_{11}H_{10}(NO_2)NO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxyhydrastinin mit verdünnter HNO_3 (FREUND, WILL, *B.* 20, 2406). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 271°. Unlöslich in HCl, NH_3 und Soda; löslich in warmer Natronlauge.

5. **Canadin.** *Vorkommen.* Neben Berberin und Hydrastin, in der Wurzel von Hydrastis canadensis (HALE, *J.* 1873, 819; BURT, *J.* 1875, 784). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Berberins wird mit NH_3 neutralisirt, wobei nur Hydrastin ausgeschieden wird; durch mehr NH_3 fällt dann Canadin aus (H.). — In Wasser von 60° und in kalter Kalilauge viel leichter löslich als Berberin. Reagirt neutral. — Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt. — Das Sulfat bildet prismatische Nadeln (B.).

15. Boldin. *Vorkommen.* In den Blättern von Peumus boldus (Chili) (BOURGOIN, VERNE, *J.* 1872, 764).

16. Buxin $C_{16}H_{21}NO_3$. *Vorkommen.* In der Rinde und den Blättern von Buxus sempervirens (FAURÉ, *Berz. Jahresb.* 11, 245; WALZ, *J.* 1860, 548). — *Darstellung.* Die Blätter und grünen Zweige werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung durch NH_3 gefällt und der Niederschlag mit Alkohol behandelt. Aus dem in der alkoholischen Lösung befindlichen Buxin stellt man das Sulfat dar, zerlegt dieses bei 40—60° durch Soda und behandelt den in Wasser suspendirten Niederschlag mit CO_2, wodurch Buxincarbonat in Lösung geht (BARBAGLIA, *J.* 1871, 771). — Pulver; löslich in 6000 Thln. kalten und in 1800 Thln. siedenden Wassers; in 2—3 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,85); in 5,2 Thln. absoluten Alkohols; in 13 Thln. reinen Aethers (W.). Starke Base; bildet nur amorphe Salze.

Ist nach WALZ und FLÜCKIGER (*J.* 1869, 739) identisch mit Bebirin (?).

Flavobuxin. *Vorkommen.* Neben Buxin in Buxus sempervirens (WALZ, *J.* 1859, 565). — Gelber Farbstoff.

Ist nach FLÜCKIGER (*J.* 1869, 740) identisch (?) mit Pelluteïn und Siperin.

Parabuxin $C_{26}H_{48}N_2O$. *Vorkommen.* In Buxus sempervirens, neben Buxin (PAVIA, PAVESI, ROTONDI, *J.* 1874, 903). — Warzen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. — $C_{26}H_{48}N_2O.H_2SO_4$.

Nach ALLESSANDRI (*G.* 12, 97) gewinnt man Buxin aus den Blättern und Zweigen von Buxus sempervirens durch 24stündiges, kaltes Digeriren mit einer zweiprocentigen, wässerigen Oxalsäurelösung, Verdunsten des Auszuges bei gelinder Wärme auf die Hälfte des Volumens und Fällen mit NH_3. Der Niederschlag wird in verdünnter Essigsäure gelöst, die Lösung mit NH_3 gefällt, dann wieder in verdünnter H_2SO_4 gelöst, daraus mit NH_3 gefällt und endlich in kaltem Alkohol aufgenommen. Man verdunstet die alkoholische Lösung und behandelt den Rückstand mit Aether, welcher Parabuxin ungelöst lässt. — Das Buxin findet sich auch in der Rinde von B. sempervirens. Es ist krystallinisch. Löst sich ziemlich leicht in Alkohol und leicht in Aether.

Parabuxin findet sich in den Blättern und besonders in der Rinde von B. sempervirens. Es ist amorph, purpurroth. Reichlich löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Dieses Parabuxin ist verschieden von jenem von PAVIA, PAVESI, ROTONDI.

Buxeïn findet sich, nach ALLESSANDRI, in den Blättern von B. sempervirens. Es ist löslich in Alkohol und Aether.

Nach BARBAGLIA (*G.* 13, 249; *B.* 17, 2655 finden sich im Buxus: Parabuxin, Buxin, Buxinidin und Parabuxinidin. Versetzt man eine koncentrirte, alkoholische Lösung dieser Alkaloïde mit Oxalsäure, so werden nur Buxidin und Parabuxin ausgefällt. Werden diese beiden Alkaloïde, aus saurer Lösung, durch Soda gefällt, so entzieht Aether dem Niederschlage nur Parabuxin. Das Parabuxinidin krystallisirt; die anderen Alkaloïde sind amorph.

Pelosin $C_{18}H_{21}NO_3 + 1^1/_2 H_2O$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Cissampelos Pareira *Lam.* (WIGGERS, *A.* 33, 81; BÖDEKER, *A.* 69, 53; FLÜCKIGER, *J.* 1869, 738). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, die Lösung mit Soda gefällt, der Niederschlag wieder in H_2SO_4 gelöst, mit Soda gefällt und dann, nach dem Trocknen, mit Aether behandelt (WIGGERS). Man reinigt das Pelosin, indem man es in Wasser vertheilt und CO_2 einleitet, wodurch es in Lösung geht. Beim Erwärmen wird es aus der Lösung gefällt und dann in CS_2 gelöst (FLÜCKIGER). — Pulver, fast unlöslich in Wasser. Löslich in Aether und CS_2, besser in Weingeist und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aceton (F.). Die Lösung in Aceton zeigt schwache Rechtsdrehung. Hält, über Schwefelsäure getrocknet, $1^1/_2 H_2O$ (B.). Reagirt stark alkalisch. Liefert, beim Destilliren mit Kali, Methylamin, Dimethylamin und eine Pyrrolbase (WILLIAMS, *J.* 1858, 375).

Salze: BÖDEKER. — $C_{18}H_{21}NO_3.HCl$. Amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser

und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{18}H_{21}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, blassgelber Niederschlag. — $(C_{18}H_{21}NO_3)_2.H_2CrO_4 + H_2O$. Flockiger, gelber Niederschlag. Bräunt sich beim Erwärmen. — $C_{18}H_{21}NO_3.H_2CrO_4 + H_2O$ (FLÜCKIGER).

Pelosin ist nach FLÜCKIGER identisch mit Bebirin und Buxin.

Pelluteïn $C_{18}H_{19}NO_3$ (?). *Bildung.* Bildet sich bei der Oxydation von feuchtem Pelosin an der Luft (BÖDEKER). — Gleicht ganz dem Pelosin und verhält sich wie dieses, ist aber in Aether unlöslich. — $(C_{18}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Nach FLÜCKIGER (*J.* 1869, 740) scheint das Pelluteïn in der Cissampeloswurzel schon fertig gebildet zu sein. Er hält es für identisch mit Flavobuxin und Siperin.

17. Capsicin. *Vorkommen.* In den Früchten von Capsicum fastigiatum und daraus durch Alkohol extrahirbar (THRESH, *J.* 1876, 883). — Blätterige Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Kali. Sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Würfeln und Tetraëdern, das Sulfat in Prismen.

18. Chelerythrin (Sanguinarin) $C_{17}H_{15}NO_4$. *Vorkommen.* In Chelidonium majus, besonders in der Wurzel und den unreifen Früchten (PROBST, *A.* 29, 120). In der Wurzel (nicht im Kraute) von Glaucium luteum (PROBST, *A.* 31, 250). In der Wurzel von Sanguinaria canadensis (PROBST; SCHIEL, *A.* 43, 233 und *J.* 1855, 566; NASCHOLD, *Z.* 1870, 119). — *Darstellung.* Die Wurzel von Sanguinaria canadensis wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung durch NH_3 gefällt und der Niederschlag in Aether gelöst (SCHIEL). — Die Wurzel wird 8—10 Mal mit Alkohol (von 98—99%) ausgezogen, die alkoholische Lösung, nach dem Zusatz des halben Volumens Wasser, abdestillirt, der Rückstand vom Harze abfiltrirt und mit NH_3 gefällt. Den getrockneten Niederschlag behandelt man mit Aether und fällt aus der ätherischen Lösung, durch Salzsäuregas, salzsaures Chelerythrin (NASCHOLD). — Flockiger oder käsiger Niederschlag, der nach dem Trocknen pulverig wird; löst sich in 300 Thln. Alkohol von 17° und scheidet sich daraus in Krystallen ab (N.). Schmelzp.: 160°. Löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn, Benzol; alle diese Lösungen und auch die wässerigen Lösungen der Salze fluoresciren violett. Inaktiv. Unlöslich in Wasser; wird von Säuren roth gefärbt. Kräftige Base; treibt NH_3 aus, verbindet sich aber nicht mit CO_2 oder H_2S. Der Staub reizt heftig zum Niefsen. Reaktionen des Chelerythrins: KÜGELGEN, *Fr.* 24, 165.

Salze: NASCHOLD. Ch = $C_{17}H_{15}NO_4$. — $Ch.HCl + H_2O$. *Darstellung.* Man leitet Salzsäuregas in eine ätherische Chelerythrinlösung. — Tief roth; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(Ch.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Hellorangefarbener Niederschlag, spurenweise löslich in Wasser. — $4(Ch.HJ.HgJ_2) + Ch.HJ$. Rother Niederschlag. — $4[Ch.HCN.Pt(CN)_2] + Ch.HCN$. Orangerother, schleimiger Niederschlag.

19. Chelidonin $C_{19}H_{17}N_3O_3 + H_2O$ oder $C_{19}H_{19}NO_6 + H_2O$ (?). *Vorkommen.* Findet sich, neben Chelerythrin, in (der Wurzel von) Chelidonium majus (PROBST, *A.* 29, 123; WILL, *A.* 35, 113; vgl. REULING, *A.* 29, 131). — *Darstellung.* Das aus Chelidonium majus dargestellte rohe Chelerythrin wird mit Aether behandelt, wobei Chelidonin zurückbleibt. Dieses wird in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volumen koncentrirter Salzsäure gefällt und das ausgeschiedene Salz durch NH_3 zerlegt. Man wiederholt die Behandlung mit HCl und NH_3 und krystallisirt das freie Alkaloïd aus Essigsäure um (PROBST). — Glasglänzende Tafeln (P.) oder Krystallpulver (W.). Schmelzp.: 130° (W.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Reaktionen des Chelidonins: KÜGELGEN, *Fr.* 24, 165. — Das salzsaure Salz bildet feine Krystalle, die sich in 325 Thln. Wasser von 18° lösen (P.). — $(C_{19}H_{17}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber flockiger Niederschlag, der allmählich körnig wird (W.).

Nach EYKMAN (*R.* 3, 190) schmilzt das krystallisirte Chelidonin bei 135—136° und entspricht der Formel $C_{19}H_{19}NO_6 + H_2O$.

20. Alkaloïde der Chinarinden. Man unterscheidet echte und falsche Chinarinden. Die echten Chinarinden stammen nur von Cinchona-Arten und enthalten Chinin, Cinchonin u. s. w. Zur Erkennung einer echten Chinarinde genügt es, etwa $^1/_2$ g derselben im Proberohre zu erhitzen, wobei ein rother Dampf entweicht, der sich zu einem carminrothen Oele verdichtet (GRAHE, *J.* 1858, 631).

Bestimmung des Gesammtgehaltes an Alkaloïden in den Chinarinden. Die Alkaloïde finden sich in unlöslicher Form, an Gerbsäure und Chinasäure gebunden, in den Rinden und können daher kaum durch Wasser ausgezogen werden. Man behandelt die Rinden deshalb mit säurehaltigem Wasser oder setzt die Alkaloïde durch Basen in Freiheit. — Die früher vorgeschlagenen Methoden zur Werthbestimmung der Chinarinden

sind von van der Burg (*Fr.* 4, 273) einer eingehenden, experimentellen Prüfung unterzogen worden. Das völlige Extrahiren der Rinde mit Kalk und Alkohol (de Vrij, *Fr.* 4, 202) gelingt nach van der Burg sehr schwer. Vgl. dagegen: Flückiger, *Fr.* 21, 467; Schacht, *Fr.* 21, 468; H. Meyer, *Fr.* 22, 293. — Nach Hager (*Fr.* 8, 477) werden 10 g der gepulverten Rinde mit 130 g Wasser übergossen, 20 Tropfen Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) zugegeben und $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Dann setzt man 15 g Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,115) allmählich hinzu, kocht 15—20 Minuten lang, lässt erkalten und füllt mit Wasser bis zu 110 cm Gesammtvolumen auf. Man filtrirt die Lösung durch ein Filter von $10^1/_2$—11 ccm Durchmesser, wägt das Filtrat und versetzt es mit 50 ccm einer kaltgesättigten Pikrinsäurelösung. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen wird der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. 8,24 Thle. des Niederschlages entsprechen 3,5 Thln. Alkaloïden, da 10 Thle. einer guten (Calisaya) Rinde etwa 0,25 Thle. Chinin, 0,05 Thle. Cinchonin und 0,05 Thle. „Chinidin" enthalten. Trotz der Bemerkungen van der Burg's (*Fr.* 9, 305) ist nach Medin (*Fr.* 11, 447) das Hager'sche Verfahren das schnellste und bequemste. Gunning (*Fr.* 9, 498) behandelt die Rinden mit Kali, giebt dann Gyps hinzu, trocknet und zieht mit Fuselöl aus. Nach dem Verdunsten des Fuselöls werden die Alkaloïde gewogen. Verfahren von Prollius: *Fr.* 22, 132; Bemerkungen dazu von Kissel; de Vrij; Biel: *Fr.* 22, 133. — H. Meyer (*Fr.* 22, 293) kocht 10 g des feinen Chinapulvers mit 12 g frisch bereitetem Kalkhydrat und 180 ccm Alkohol (von 90%) 1 Stunde lang, lässt erkalten und fügt Alkohol (von 90%) hinzu, bis das Totalgewicht 190 g beträgt. Man filtrirt, verdunstet 100 ccm des Filtrates (= 5 g Chinarinde), nach dem Zusatz von 20 ccm Schwefelsäure (von 1%), auf dem Wasserbade, bis der Alkohol verjagt ist, kühlt ab, gieſst 10 ccm Wasser hinzu und filtrirt. Der Filterinhalt wird wiederholt mit Wasser gewaschen, das Filtrat und Waschwasser mit Natron übersättigt und wiederholt mit (50 ccm) Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung fängt man in einem tarirten Kölbchen auf, verdunstet das Chloroform, trocknet den Rückstand bei 110° und wägt. — Verfahren von de Vrij: *Fr.* 25, 598; *J.* 1873, 787; *R.* 1, 68. Verfahren von Eykman, *Fr.* 22, 292; Swaving, *R.* 4. 186; Shimoyama, *Fr.* 24, 630. Bestimmung und quantitative Trennung der Alkaloïde: de Vrij, *Fr.* 12, 320; vgl. *J.* 1869, 940. Quantitative Bestimmung und Trennung der Alkaloïde: Hielbig, *Fr.* 20, 144. Alkaloïdgehalt in verschiedenen Chinarinden von Ootacamund: de Vrij, *J.* 1874, 910.

Die Chinaalkaloïde besitzen ein verschiedenes Drehungsvermögen und lassen sich daher nicht nur für sich, sondern auch in einfachen Gemischen, durch den Polarisationsapparat leicht quantitativ bestimmen. Doch auch für die bloſse Prüfung der Reinheit von Alkaloïden ist die optische Probe besonders geeignet (Hesse, *A.* 182, 128).

1. **Chinin** $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O = CH_3O.C_9H_6N.C_9H_{11}N(OH).CH_3 + 3H_2O$ (?). *Vorkommen.* In Cinchona Calisaya, C. lancifolia, C. Pitayensis, C. officinalis, Cinchona Tacujensis u. a., neben anderen Alkaloiden, namentlich viel amorphen. Es findet sich nicht im Holze dieser Bäume; in gröſserer Menge in der äuſseren Rinde als im Bast (Carles, *J.* 1873, 786). — *Darstellung.* Die zerkleinerten Rinden werden mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure ausgezogen und die Lösnng mit Natron oder Kalk gefällt. Den Niederschlag löst man in Alkohol, stellt aus dem freien Alkaloïd, durch genaues Neutralisiren mit Schwefelsäure, das Sulfat dar und krystallisirt dieses wiederholt aus Wasser um. Hierbei krystallisirt zunächst Chininsulfat, während die anderen Alkaloïde in Lösung bleiben. Das Sulfat wird durch NH_3 zerlegt. Ein sehr reines Chinin wird durch Zerlegen des Superjodids mit H_2S erhalten (de Vrij, Alluard, *J.* 1864, 445). — Das Chinin wird aus der Lösung seiner Salze, durch Alkalien, wasserfrei und amorph niedergeschlagen, wandelt sich aber bald unter Aufnahme von $3H_2O$ in kleine Krystalle um (Hesse, *A.* 135, 326). Aus einer erwärmten Lösung eines Chininsalzes wird, durch Soda oder $NaHCO_3$, die wasserfreie Base in kleinen Nadeln gefällt (Hesse, *B.* 10, 2153). Digerirt man eine Lösung des Hydrates in verdünntem Alkohol 8 Tage lang bei 30°, so krystallisirt wasserfreies Chinin in langen, seideglänzenden Nadeln aus (Hesse, *A.* 176, 207). Das Hydrat schmilzt bei 57° und löst sich in 1670 Thln. Wasser von 15°; das wasserfreie Chinin schmilzt bei 172,8° (kor.) (Lenz, *Fr.* 27, 559) und löst sich in 1960 Thln. Wasser von 15° (H.). Nach Sestini (*Fr.* 6, 360) löst sich 1 Thl. wasserfreies Chinin bei 20° in 1667 Thln. Wasser und bei 100° in 902,5 Thln. In Aether lösen sich wasserfreies Chinin, und das Hydrat gleich leicht (bei 10° in 1 Thl. Aether vom spec. Gew. = 0,7305) (Hesse, *A.* 135, 327); aus der Lösung scheidet sich zuweilen gallertartiges Chinin aus, von dem 1 Thl. (wasserfrei) sich bei 15° in 16 bis 25,5 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) löst (H., *B.* 10, 2153; vgl. Demeyer, *J.* 1863, 442). 100 Thle. Chloroform lösen 57,47 Thle. Chinin (Pettenkofer, *J.* 1858, 363). Löslich in 30 Thln. siedendem Benzol C_6H_6 und in 200 Thln. Benzol bei 15° (Oudemans, *J.* 1874, 867). 1 Thl. löst sich bei 15° in 909 Thln. und bei 138° in 155 Thln. Xylol (Swaving,

R. 4, 186). Sehr leicht löslich in Alkohol, besonders in absolutem; leicht in CS_2, weniger in Benzol und sehr wenig in Ligroïn. Nach REGNAULD (*J* 1875, 769) löst sich 1 Thl. Chinin (Hydrat?) bei 15° in 2024 Thln. Wasser; in 1,133 Thln. absolutem Alkohol; in 1,926 Thln. $CHCl_3$; in 22,632 Thln. Aether und bei 100° in 760 Thln. Wasser. Linksdrehend; für eine Lösung von p-Gramm Chininhydrat in 100 ccm einer Lösung in Alkohol (von 97%) bei 15° ist $[\alpha]_D = 0,657. p - 145,2°$ (HESSE, *A.* 176, 206; 182, 131). Für die Lösung in einem Gemisch aus 1 Vol. Alkohol (von 97%) und 2 Vol. $CHCl_3$ ist für p = 0,7—2,3° und bei 16,8—17,4° $[\alpha]_D = -164,4°$ (LENZ, *Br.* 27, 561). Drehungsvermögen des Chinins in verschiedenen Lösungsmitteln: OUDEMANS, *A.* 182, 44. — Die Lösungen des Chinins in verdünnter Schwefelsäure, HNO_3, H_3PO_4, Essigsäure, Weinsäure u. s. w. fluoresciren blau; durch Salzsäure, HBr, HJ, $4HCN.Fe(CN)_2$ und Hyposulfite wird die Fluorescenz aufgehoben (STOKES, *J.* 1869, 171).

Beim Behandeln von Chininsulfat mit $KMnO_4$ entstehen NH_3, Oxalsäure und Pyridintricarbonsäure (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 12, 158); erfolgt die Einwirkung bei 0°, so bilden sich zunächst Ameisensäure und Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4$ (SKRAUP, *B.* 12, 1104). Freies Chinin liefert mit $KMnO_4$ Pyridindicarbonsäure und einen rothen Körper Chinetin, der von $KMnO_4$ zu Pyridindicarbonsäure oxydirt wird (RAMSAY, DOBBIE, *B.* 11, 327). Geht die Oxydation in alkalischer Lösung vor sich, so werden 41,6—44,2% des Stickstoffes als NH_3; 23,6—26,1% des Kohlenstoffes als Oxalsäure und 34—35,7% des Kohlenstoffes als CO_2 erhalten (HOOGEWERFF, VAN DORP, *A.* 204, 90). Von Chromsäure wird Chinin zu Chininsäure $C_{11}H_9NO_3$ oxydirt. Daneben entstehen eine amorphe Säure, CO_2 und etwas Ameisensäure (SKRAUP, *M.* 2, 591). Beim Kochen von Chinin mit CrO_3 und verd. H_2SO_4 erhielten COMSTOCK und KÖNIGS (*B.* 17, 1994), aufser Chininsäure, eine Mutterlauge, aus welcher, durch Bromwasser, der Körper $C_9H_{13}Br_2NO$ (s. Cinchonin) abgeschieden wurde. Beim Kochen von Chinin mit Salpetersäure entsteht eine Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure). Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure wird Chinin zu Hydrochinin reducirt. Liefert bei der Destillation mit Kali dieselben Chinolinbasen wie Cinchonin. Beim Erhitzen von Chinin mit Kali auf 180—190° entstehen Ameisensäure und Chinolin C_9H_7N (WERTHEIM, *J.* 1849, 370). Diese Base wird auch beim Erhitzen von Chinin mit Wasser auf 240—250° erhalten (REYNOSO, *J.* 1852, 321). Salzsaures Chinin liefert, bei langem Stehen mit konc. HCl Hydrochlorchinin $C_{20}H_{25}ClN_2O_2$ (S. 501); ebenso, und noch schneller entsteht aus Chininhydrobromid und HBr Hydrobromchinin $C_{20}H_{15}BrN_2O_2$. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140—150° tritt Spaltung in Methylchlorid und Apochinin $C_{19}H_{22}N_2O_2$ ein; unter Anwendung höchst gesättigter Säure wird Hydrochlorapochinin gebildet. Salzsaures Chinin liefert mit PCl_5 Chininchlorid $C_{20}H_{23}ClN_2O$. Erhitzt man Chinin mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 120—130° oder mit Glycerin auf 180°, oder schmilzt man das Disulfat, so wandelt sich das Chinin in das isomere Chinicin um. Chinin löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Isocinchonin. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure. Säurechloride erzeugen Monoderivate (Acetylchinin u. s. w.). Die Salze des Chinins färben sich am Lichte gelb und zersetzen sich; wahrscheinlich wird hierbei auch etwas Chinicin gebildet. Das Chinin wirkt stark antiseptisch und hemmt die Fäulniss; Chininsalze sind viel weniger wirksam (ROBIN, *J.* 1851, 721). Chinin wirkt auf niedere Organismen wie ein starkes Gift.

Reaktionen auf Chinin. 1. Versetzt man eine Lösung von Chinin mit Chlorwasser und dann mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung (BRANDES, *Arch. d. Pharm.* 13, 65; ANDRÉ, *A. ch.* [2] 71, 195). BRANDES und LEBER (*A.* 32, 270) nennen den grünen Körper Thalleiochin. Hat man es mit sehr kleinen Mengen Chinin zu thun, so wendet man besser Bromwasser an (FLÜCKIGER, *Fr.* 11, 318). Es lässt sich dann noch $^1/_{20000}$ Chinin nachweisen.

2. Versetzt man eine Lösung von Chininsulfat mit wenig koncentrirtem, salzsäurefreiem Chlorwasser und dann mit überschüssigem Blutlaugensalz, so entsteht eine tief dunkelrothe Färbung. Ist verhältnissmäfsig zu viel Chlor angewendet worden, so giebt man noch einen Tropfen Ammoniak hinzu (VOGEL, *A.* 73, 221; 86, 122). Diese Reaktion ist viel weniger empfindlich als jene mit Chlor und Ammoniak (FLÜCKIGER).

3. Hat man eine ungefärbte Lösung, so kann das Chinin leicht durch die blaue Fluorescenz seiner Lösungen nachgewiesen werden. Lässt man auf die Lösung seitlich oder von oben durch eine Linse einen Lichtkegel in die Lösung fallen, so lässt sich noch $^1/_{1000}$ mg Chinin erkennen (FLÜCKIGER, *Fr.* 1, 373).

4. Chinin liefert beim Schmelzen mit Kali eine grasgrüne Schmelze (LENZ, *Fr.* 25, 31).

Prüfung des Chinins. Die Reinheit des Chinins erkennt man am besten durch Prüfen der Lösung des Sulfates im polarisirten Lichte. Schwefelsaures Chinin ist linksdrehend; eine 5procentige Lösung von 200 mm Länge dreht = −22° (ROZSNYAY, *Fr.* 23, 589), während schwefelsaures Cinchonidin weniger linksdrehend, die Sulfate des Cinchonins und Chinidins aber stark rechtsdrehend sind (vgl. BYASSON, *Fr.* 23, 590).

Quantitative Bestimmung des Chinins (s. auch Prüfung des Chininsulfates S. 496). In der Rinde. 20 g Rindenpulver werden mit einer Kalkmilch (aus 8 g gelöschtem Kalk und 35 g Wasser) innig gemischt, eingedampft, wieder zerrieben und dann durch (150 g) Chloroform ausgezogen. Das Chloroform wird verdunstet, der Rückstand mit 10—12 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) kalt behandelt, die filtrirte Lösung zum Kochen erhitzt und mit so viel NH_3 versetzt, dass sie eben noch sauer reagirt. Alles Chinin fällt dann als Sulfat nieder und wird gewogen (CARLES, *Fr.* 9, 497). — Man erhitzt 10 g der Rinde mit 50 g Alkohol (von 90%) und 5 g einer stark alkalischen Wasserglaslösung (von 40° Baumé), filtrirt nach 10 Minuten und behandelt den Rückstand noch einmal mit 30 g Alkohol und $2^1/_2$ g Wasserglas und dann noch mit 20 g Alkohol. Der Alkohol wird verdunstet und der Rückstand mit 30 g, dann mit 20 g und zuletzt mit 10 g Aether ausgezogen. Man verdunstet den Aether, bindet den Rückstand an Schwefelsäure und wägt das Sulfat, oder man führt dasselbe in Oxalat über und wägt dieses (PERRET, *Fr.* 13, 328). — Bestimmung des Chinins als Jodosulfat (Herapathit): DE VRIJ, *J.* 1875, 979; *Fr.* 21, 295. Verfahren von SHIMOYAMA: *Fr.* 24, 631. — Bestimmung des Chinins als Chromat: VRIJ, *R.* 5, 264.

Chininhydrate. Aufser dem oben angeführten Hydrate mit $3H_2O$ beobachtete HANAMANN (*J.* 1863, 442) die Bildung eines Hydrates mit $2H_2O$, als er eine heifse Chininsalzlösung mit NH_3 fällte. Der Niederschlag wurde beim Trocknen hornartig. — Durch Eintröpfeln einer Chininsulfatlösung in überschüssiges, verdünntes Ammoniak bei 15° erhielt OUDEMANS ein Hydrat mit $9H_2O$, das amorph war und an der Luft rasch Wasser verlor. Auf dieselbe Weise erhielt HANAMANN ein Hydrat mit $8H_2O$, das schon in gelindet Wärme zu einem Oele zusammenschmolz.

Chininsalze: HESSE, *A.* 135, 328. Ch = $C_{20}H_{24}N_2O_2$. — Drehungsvermögen der Salze: HESSE, *A.* 176, 89, 189; 182, 128; OUDEMANS, *A.* 182, 33 und 52.

$Ag.C_{20}H_{23}N_2O_2$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Chininlösung mit NH_3 und überschüssigem Silbernitrat (SKRAUP, *M.* 2, 613).

$Ch.HCl + 2H_2O$. Lange, asbestartige Prismen. 1 Thl. löst sich bei 10° in 39,4 Thln. Wasser (H.). Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$ (HESSE, *A.* 176, 210). Linksdrehend; in wässeriger Lösung (p g Salz in 100 ccm Lösung enthaltend) ist bei 15° $[\alpha]_D = -(144{,}98-3{,}15.p)$ (HESSE, *A.* 176, 209; 182, 133). Für p = 1,98 fand OUDEMANS bei 17° in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = -133{,}7°$ und in absolutem Alkohol $= -138{,}0°$. — Ch.2HCl. Trockenes Chinin absorbirt bei 160° 2 Mol. Salzsäuregas (REGNAULT, *A.* 26, 13). — $(Ch.2HCl)_2.ZnCl_2 + 2H_2O$. Feine, quadratische Prismen (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 600). Liefert beim Lösen in verdünnter Salzsäure: $(Ch.3HCl)_2.ZnCl_2 + 3H_2O$ — feine Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ch.2HCl.HgCl_2$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (HINTERBERGER, *A.* 77, 201). — $Ch.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Mattgelbe, undeutliche Krystalle (GERHARDT, *Berz. Jahresb.* 23, 354). Löslich in 120 Thln. kochenden und in 1500 Thln. kalten Wassers (DUFLOS, *Berz. Jahresb.* 12, 218). Verliert bei 100° das Krystallwasser, zersetzt sich aber wenig oberhalb dieser Temperatur (SKRAUP, *A.* 199, 346). — $(Ch.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Wird durch Fällen von einbasisch-salzsaurem Chinin mit Na_2PtCl_6 als ein orangefarbener, amorpher, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten (HESSE, *A.* 207, 309). — $Ch.HClO_3 + 1^3/_4H_2O$. Krystalle; leicht löslich in Alkohol (TICHBORNE, *Z.* 1866, 665). — $Ch.2HClO_4 + 7H_2O$. Rhombische Oktaëder; fängt bei 45° zu schmelzen an. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in rhombischen Tafeln, die bei 210° schmelzen (BOEDECKER, *A.* 71, 61 und 65).

$Ch.2HBr + 3H_2O$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (LATOUR, *J.* 1870, 833). — Neutrales Salz: BOILLE, *J.* 1874, 868. — Ch.HJ. Harzartig (WINCKLER, *J.* 1850, 420). — $Ch.2HJ + 5H_2O$. Prismen und Blättchen (HESSE). — BAUER (*J.* 1874, 860) stellte folgende Superjodide dar: Ch.HJ.J; — $Ch.HJ.J_4$; — 4Ch.5J; — 4Ch.6J. — JÖRGENSEN (*J. pr.* [2] 15, 79) stellte folgende Salze dar: $3Ch.5HCl.4HJ.J_{10}$. Schwarzgrüne, flache Nadeln. Polarisirt stark das Licht; — $4Ch.3HCl.5HJ.J_4$. Hellbraune Krystalle, die schwach polarisiren. — $Ch.HJO_4 + 9H_2O$. Kleine Nadeln; wenig löslich in Wasser. Hält bei 100° $6H_2O$ zurück (LANGLOIS, *A.* 83, 171). — $Ch.HNO_3 + H_2O$. Grofse Prismen (STRECKER, *A.* 91, 159). — $Ch.AgNO_3 + {}^1/_2H_2O$. Kleine Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 0,35 Thle. Salz (STRECKER).

$2Ch.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Undurchsichtige Krystalle. Löslich in 300 Thln. kalten Wassers, leicht in heifsem (HOW, J. 1855, 571; vgl. WETHERILL, *A.* 66, 150).

$2Ch.H_2SO_4 + 8H_2O$. *Darstellung.* Das käufliche Salz wird in 30 Thln. siedenden Wassers und Zusatz von so viel Schwefelsäure gelöst, dass die Lösung auf Lackmus neutral reagirt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet (HESSE, *A.* 205, 218). — Seideglänzende Nadeln oder monokline Prismen. Verwittert äufserst leicht an der Luft (HESSE, *A.* 176, 213; *B.* 13, 1519). Verliert, beim

Trocknen über Schwefelsäure, $6H_2O$; es hinterbleibt das beständige Hydrat $2Ch.H_2SO_4 + 2H_2O$, das man auch erhält, wenn man 1 Thl. des gewöhnlichen Salzes aus 40 Thln. heifsem Alkohol (spec. Gew. = 0,852) umkrystallisirt (JOBST, HESSE, *A.* 119, 363). 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 6° in 793 Thln. und bei 9,5° in 788 Thln. Wasser; in 100—115 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,852) (JOBST, HESSE). Drehungsvermögen des Sulfates in absolut-alkoholischer Lösung: OUDEMANS.

Prüfung des Chininsulfates. Man lässt das Chininsulfat bei 40—50° völlig verwittern, übergiefst 2 g davon in einem Probeglase mit 20 g Wasser und stellt das Glas ½ Stunde lang in ein 60—65° warmes Wasserbad. Dann stellt man das Glas 2 Stunden lang in ein konstant auf 15° gehaltenes Wasserbad, filtrirt und übergiefst 5 ccm des Filtrates so lange mit Ammoniak (spec. Gew. = 0,96), bis das gefällte Chinin sich gerade wieder gelöst hat. Bei reinem Chininsulfat sind dazu 3,4—3,5 ccm erforderlich; in Gegenwart von Hydrocinchonin ist mehr NH_3 erforderlich (KERNER, WELLER, *Fr.* 27, 115; vgl. KERNER, *Fr.* 1, 159; 20, 150; HESSE, *B.* 10, 2154; 13, 1518). — Man übergiefst ½ g Chininsulfat mit 10 ccm Wasser von 50-60°, schüttelt um, filtrirt noch 10 Minuten und mischt 5 ccm des Filtrates mit 1 ccm Aether und 5 Tropfen Ammoniak (spec. Gew. = 0,92). Man schüttelt und lässt 2 Stunden stehen. Ist das Sulfat rein, oder enthält es weniger als ¼ % Cinchoninsulfat, ½ % Conchininsulfat, 1 % Cinchonidin- oder Homocinchonidinsulfat, so scheiden sich in der Aetherschicht keine Krystalle ab (HESSE, *Fr.* 19, 248). In Chloroform ist das Chininsulfat sehr schwer löslich, Cinchonin- und Conchininsulfat sehr leicht. — 1 g Chininsulfat (oder auch Cinchonidinsulfat) löst sich in 7 ccm eines Gemisches aus 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (vom 97 %). Dadurch lässt sich dem Chininsulfat beigemengtes Glaubersalz u. s. w. nachweisen (HESSE, *A.* 176, 324). — Bestimmung von Cinchonidinsulfat im Chininsulfat auf optischem Wege: HESSE, *A.* 205, 217; KOPPESCHAAR, *Fr.* 24, 362. — Prüfung von Chininsulfat durch Darstellen von saurem Sulfat: DE VRIJ, *Fr.* 26, 654. Nach HESSE (*Fr.* 26, 654) löst man 5 g Chininsulfat in 12 ccm Normal-Schwefelsäure, in der Wärme, kühlt ab und saugt nach 2 Stunden das auskrystallisirte saure Sulfat ab. Dasselbe wird tropfenweise mit 3 ccm kaltem Wasser, unter Absaugen, gewaschen. Die Lösung versetzt man mit 16 ccm reinem Aether (spec. Gew. = 0,721—0,728) und 3 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,96). Nach eintägigem Stehen pipettirt man den Aether ab, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle, wäscht sie mit ätherhaltigem Wasser, trocknet auf Fliefspapier, wäscht nochmals mit etwas Aether, trocknet bei 100° und wägt. Die Krystalle bestehen aus einer Verbindung von Chinin und Chinchonidin. Durch Multiplikation des Gewichtes mit 0,62 erhält man die Menge des Cinchonidins. — „Krystallisationprobe" des Chininsulfates: HESSE, *Fr.* 26, 658; „Chromatprobe" von DE VRIJ: *Fr.* 26, 659 (Bestimmung des Cinchonidins), modificirt von SCHLICKUM (*Fr.* 26, 661); „Oxalatprobe" von SCHÄFER: *Fr.* 26, 661 (Bestimmung von Cinchonidin). Verfahren von DE VRIJ: *Fr.* 27, 111—112. Im käuflichen Chininsulfat können Cinchonidinsulfat und Hydrochininsulfat vorhanden sein, sowie geringe Mengen Hydrocinchonidin und Hydrocinchonin. Nachweis des Hydrochinins: KERNER, WELLER, *Fr.* 27, 115. Die optische Prüfung führt nur dann zu brauchbaren Resultaten, wenn blos Gemische von zwei bekannten Alkaloïden vorliegen. Kritik der Chromatprobe, Oxalatprobe und Bisulfatmethode: KERNER, WELLER, *Fr.* 27, 117. Die verschiedenen Prüfungsmethoden des Chininsulfates sind von LENZ (*Fr.* 27, 573) eingehend untersucht worden. LENZ empfiehlt die Tetrasulfatprobe, doch soll dabei das Tetrasulfat bei 0° abgeschieden werden; Korrektion für das gelöst bleibende Cinchonidin: *Fr.* 27, 575. Auch die Oxalatprobe ist empfehlenswerth, doch fällt dabei die Bestimmung der Nebenalkaloïde zu niedrig aus.

$Ch.H_2SO_4 + 7H_2O$ (HESSE, *A.* 166, 221; 176, 214). Rhombische Krystalle (HAHN, *J.* 1859, 392; HJORTDAHL, *J.* 1879, 794). Löslich bei 13° in 11 Thln. Wasser (HESSE; BAUP, *Berz. Jahresb.* 5, 242); viel schwerer löslich in absolutem Alkohol. Verliert im Exsiccator $6H_2O$ (H.). Die Lösungen fluoresciren stark blau. Drehungsvermögen: OUDEMANS; HESSE, *A.* 176, 215; 182, 134. — $Ch.2H_2SO_4 + 7H_2O$. Prismen; äufserst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (HESSE, *A.* 166, 222). Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung gallertartig ab. Beim Abpressen wird die Gallerte krystallinisch und enthält dann $5H_2O$ (H., *A.* 176, 217). — Herapathit $4Ch.3H_2SO_4.2HJ.J_4 + 6H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Chininsulfat mit Alkohol und alkoholischer Jodlösung (HERAPATH, *A.* 84, 149; 88, 207). — *Darstellung.* Man löst Chininsulfat $2Ch.H_2SO_4$ in der theoretischen Menge Schwefelsäure, erhitzt mit genügend Alkohol zum Kochen und giebt die theoretische Menge Jodwasserstoffsäure (in wässeriger) und Jod (in alkoholischer Lösung) hinzu. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Alkohol (von 70 %) gewaschen und einmal aus Alkohol umkrystallisirt (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 230). — Smaragdgrüne, goldglänzende, rhombische Tafeln oder Blätter; im durchfallenden Lichte schwach olivengrün, fast farblos, durchsichtig. Polarisirt das Licht wie Turmalin. Verliert das

Krystallwasser langsam über Schwefelsäure und wird dunkel, olivenbraun (JÖRGENSEN; vgl. HAUERS, *Z.* 1865, 481). 100 Thle. Alkohol von 90,2% lösen bei 16° 0,125 Thle. (J.). Wird durch kaltes Wasser zersetzt unter Abscheidung einer jodreicheren Verbindung (J.). — $8Ch.6H_2SO_4.4HJ.J_{10}$. Metallglänzende, dünne, rhombische Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in heißem schwerer als Herapathit (JÖRGENSEN). — $4Ch.3H_2SO_4.2HJ.J_6 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Zusatz von 1 Thl. Jod zu einer heißen alkoholischen Lösung von Herapathit oder durch Auflösen von Herapathit in einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Weingeist und Fällen der Lösung mit Wasser (JÖRGENSEN). — Lange, flache Nadeln und Tafeln. Gleicht dem Herapathit, ist nur in heißem Weingeist schwerer löslich und zerfällt, beim Umkrystallisiren daraus, in Jod und Herapathit. — $8Ch.6H_2SO_4.4HJ.J_{14} + 4H_2O$. Bronzegelbe, bräunliche, platte Nadeln. Isomorph mit der vorigen Verbindung (JÖRGENSEN). — $2Ch.H_2SO_4.2HJ.J_2$. Lange, rothe, diamantglänzende Nadeln (J.). — $2Ch.H_2SO_4.2HJ.J_4$. Dunkelolivengrüne, rektanguläre Tafeln; im durchfallenden Lichte braun. Schwer löslich in kaltem Weingeist (J.). — $2Ch.H_2SO_4.2HJ.J_8$. Diamantglänzende, schwarze Nadeln und Blätter mit grünlichem Reflex (J.). — Außerdem glaubt JÖRGENSEN folgende Salze isolirt zu haben: $3Ch.2H_2SO_4.2HJ.J_3$; — $3Ch.2H_2SO_4.2HJ.J_5 + H_2O$; — $3Ch.2H_2SO_4.2HJ.J_8$. — $Ch.H_2SeO_4 + 7H_2O$. Rhombische Tafeln, unlöslich in Alkohol (HJORTDAHL, *J.* 1879, 794). — $4Ch.3H_2SeO_4.2HJ.J_4$. Isomorph mit Herapathit und diesem ganz ähnlich. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 65).

$Ch_2.H_2CrO_4$. *Darstellung.* Durch Fällen von Chininsulfat mit K_2CrO_4 (ANDRÉ, *J.* 1862, 375). — Hellgelbe Krystallbüschel. Löslich in Alkohol, in 160 Thln. Wasser bei 100° und in 2400 Thln. Wasser bei 15°. — $Ch.H_2CrO_4 + 8H_2O$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von 8 Thln. Chininsulfat in 600 Thln. schwefelsäurehaltigem Wasser bei 60° mit einer Lösung von 1,4 Thln. $K_2Cr_2O_7$ (ANDRÉ). — Orangegelbe, feine Nadeln. In Wasser leichter löslich als das neutrale Salz. Bräunt sich bei 60—65°. — Kieselfluorwasserstoffchinin: CAVAZZI, *G.* 17, 563.

$Ch.H_3PO_2$. Löslich in 60 Thln. Wasser bei 15,5° (SMITH, *J.* 1862, 369). — $2Ch.H_3PO_4 + 8H_2O$. Lange Nadelbüschel. Löslich in 784 Thln. Wasser bei 10°. Wird durch Versetzen von salzsaurem Chinin mit Natriumphosphat erhalten (HESSE). — $3Ch.2H_3PO_4 + 5H_2O$ und $12H_2O$. Wird durch Auflösen von Chinin in Phosphorsäure erhalten (ANDERSON, *A.* 66, 59). — $Ch.HVdO_3$. Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 236). — $Ch_2.H_3AsO_4 + 8H_2O$. Lange Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (HESSE). Krystallisirt auch mit $6H_2O$ (SESTINI, *Fr.* 6, 364). — $Ch.H_3AsO_4 + 2H_2O$ (SESTINI).

Acetat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_4O_2$. Lange, seidenartige Nadeln. Schmilzt bei 140° (REGNAULT, *A.* 26, 38). — Diacetat $C_{20}H_{24}N_2O_2.2C_2H_4O_2 + H_2O$ (?) (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.Cu(C_2H_3O_2)_2$ (bei 100°). Wird durch Verdunsten einer, mit ammoniakalischem Kupferacetat versetzten, alkoholischen Chininlösung in grünen Kryställchen erhalten (SKRAUP, *M.* 2, 611). — Chloracetat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_3ClO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. 1 Thl. Salz löst sich bei 20,9° in 64,43 Thln. Wasser (MAZZARA, *G.* 13, 525). Fast unlöslich in Aether; wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem. — Dichloracetat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_2Cl_2O_2 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln; 1 Thl. löst sich bei 22° in 41,4 Thln. Wasser (MAZZARA). — Isovalerianat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_5H_{10}O_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen von Chininsulfat mit isovaleriansaurem Natrium (STALMANN, *A.* 147, 132; SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 100). — Seideglänzende Nadeln oder oktaëdrische Krystalle (BONAPARTE, *Berz. Jahresb.* 24, 401). Nicht sehr löslich in Wasser, leicht in Alkohol (BONAPARTE, *Berz. Jahresb.* 23, 356). — Chlorcrotonsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_5ClO_2$. Schmelzp.: 201°. Wenig löslich in Aether (DACCOMO, *J.* 1884, 1385). — Trichlorcrotonat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_3Cl_3O_2$. Schmelzp.: 139—140° (D.). — Carbonat $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2CO_3 + H_2O$. Nadeln, löslich in Alkohol (LANGLOIS, *A.* 88, 326). — Trichlorlaktat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_3H_3Cl_3O_3$. Wenig löslich in Aether (D.). — Dibrombrenztraubensaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_3H_2Br_2O_3$. Schmelzp.: 93° (D.). — Oxalat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Lange, dem Chininsulfat ähnliche Prismen. Ist bei 125° wasserfrei (REGNAULT, *A.* 26, 37). Löst sich bei 10° in 1030 Thln. Wasser (HESSE). Drehungsvermögen: HESSE, *A.* 176, 218. — Dioxalat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Kleine Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (HESSE). — Succinat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_6O_4 + 8H_2O$. Lange Prismen, sehr leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Löst sich bei 10° in 910 Thln. Wasser (HESSE). — Tartrat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$ (HESSE, *A.* 243, 134; vgl. ARPPE, *J.* 1851, 466; OUDEMANS, *J.* 1877, 886). Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. Verliert bei 120° $1H_2O$, den Rest bei 140°. — Ditartrat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_6O_6 + H_2O$. Das Salz der Rechts- und Linksweinsäure haben die gleiche Zusammensetzung aber verschiedene Krystallform. Das Salz der Linksweinsäure ist in heißem Wasser löslicher als jenes der Rechtsweinsäure und verliert

das Krystallwasser bei 100°, das Salz der Rechtsweinsäure erst bei 160° (PASTEUR. *J.* 1853, 421). — Chininbrechweinstein $C_8H_4O_6(Sb.OH).C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$. Gummiartig; sehr löslich in Wasser (CLARKE, *B.* 15, 1540). — Citrat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_6H_8O_7 + 7H_2O$. Kleine Prismen. 1 Thl. löst sich bei 12° in 930 Thln. Wasser (HESSE). 100 Thle. Wasser lösen in der Kälte 0,1993 Thle. und bei Siedehitze 2,25 Thle. Salz (MANDELIN, *J.* 1879, 796). — Neutrales Citrat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_3.2C_6H_8O_7$. Mikroskopische, flache Säulen. 100 Thle. Wasser lösen in der Kälte 0,1133 Thle. und bei Siedehitze 2,39 Thle. Salz (MANDELIN). — Saures Citrat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_6H_8O_7$. Kleine Prismen (HESSE). 100 Thle. Wasser lösen in der Kälte 0,1566 Thle. und bei Siedehitze 2,60 Thle. Salz (MANDELIN). Lässt sich leicht darstellen durch Auflösen von 100 g Chininsulfat in 3 l siedendem Wasser und Zufügen von 3,669 g H_2SO_4 und 32,685 g neutralem Calciumcitrat (DOTTO, *J.* 1879, 796).

Cyanurat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_3H_3N_3O_3 + 9H_2O$. Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 237°. Schwer löslich in heifsem Wasser (CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] 38, 227). — Dicyanurat $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_3H_3N_3O_3)_2 + 7H_2O$. Krystallpulver. Schmilzt bei 243° unter Zersetzung (CL., P.). — Ferrocyanür $C_{20}H_{24}N_2O_2.4HCN.Fe(CN)_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Vermischen von salzsaurem Chinin mit gelbem Blutlaugensalz (DOLLFUS, *A.* 65, 227). — Goldglänzende Blättchen. — Ferricyanür $C_{20}H_{24}N_2O_2.3HCN.Fe(CN)_3 + 1^1/_2 H_2O$. Goldglänzende Blättchen; leicht löslich in Wasser (D.). — Chininplatincyanür $(C_{20}H_{24}N_2O_2.HCN)_2.Pt(CN)_2 + 2H_2O$. Harziger oder öliger Niederschlag, erhalten durch Fällen von salzsaurem Chinin mit Kaliumplatincyanür. Löslich in 1852 Thln. Wasser bei 18° und in 56,5 Thln. kochendem Wasser; in 5 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,8) bei 16° und in jedem Verhältniss in kochendem; unlöslich in Aether (VAN DER BURG, *Fr.* 4, 312). — Saures Chininplatincyanür $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCN.Pt(CN)_2 + 2H_2O$. Wird durch Fällen von Chininsulfat mit Kaliamplatincyanür erhalten (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). Tafeln. Löst sich bei 18,5° in 1351,3 Thln. kaltem Wasser und in 20 Thln. siedendem; bei 19° in 1270 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,8) und in 834 Thln. siedendem (VAN DER BURG). Krystallisirt auch zuweilen in Nadeln oder Prismen mit $1H_2O$ (SCH.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl.Pt(CN)_4$ (?) (WERTHEIM, *J.* 1849, 370).

Rhodanid $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCNS + H_2O$. *Darstellung.* Aus salzsaurem Chinin und Rhodankalium (HESSE, *A.* 181, 48). — Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol; löslich bei 20° in 562 Thln. Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung, schon durch wenig Rhodankalium, völlig niedergeschlagen. — Versetzt man das Salz mit KCNS und etwas verdünnter Schwefelsäure, so erhält man das Dirhodanid $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCNS + {}^1/_2H_2O$ in gelben Nadeln oder Prismen (HESSE). — WERTHEIM (*J.* 1849, 370) stellte folgende Salze dar: $3(C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCNS).4HgCl_2$ und $2(C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCNS).Hg(CN)_2$.

Harnsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_5H_4N_4O_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Chininhydrat mit $1^1/_2$ Thln. Harnsäure und 150 Thln. Wasser (ANDREAE, *J.* 1861, 534; vgl. ELDERHORST, *A.* 74, 82). — Mikroskopische Prismen. Löslich in 855 Thln. kalten und in 36,2 Thln. kochenden Wassers; in 1580 Thln. kalten und in 45,3 Thln. kochenden Alkohols (spec. Gew. = 0,823).

Benzoësaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_6O_2$. Kleine Prismen; löslich in 373 Thln. Wasser bei 10° (HESSE). — Salicylsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_6O_3$. Prismen (aus Alkohol). Löst sich bei 16° in 225 Thln. Wasser und 120 Thln. Aether; bei 13° in 20 Thln. Alkohol (von 90%). — Mekonsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_4O_7$. Krystalle, löslich in heifsem Wasser (AUSTEN, *J.* 1873, 807). — Mellithsaures Chinin $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_{12}H_6O_{12}$. Rhombische Tafeln; sehr wenig löslich in kaltem Wasser (KARMRODT, *A.* 81, 170). — Gerbsaures Chinin. Die Zusammensetzung der durch Fällen bereiteten Salze ist schwankend. JOBST (*J.* 1878, 877) erhielt die Verbindungen: $C_{20}H_{24}N_2O_2.2C_{14}H_{10}O_9 + 4H_2O$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2.3C_{14}H_{10}O_9 + 8H_2O$.

Chinin und Kohlenwasserstoffe (OUDEMANS, *J.* 1874, 867). **Benzolchinin** $C_6H_6.C_{20}H_{24}N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Chinin in kochendem Benzol. — Trikline (?) Nadeln. Verliert das Benzol an der Luft.

Toluolchinin $C_7H_8.C_{20}H_{24}N_2O_2$. Gleicht der Benzolverbindung.

Chinin und Phenole. **Phenolchinin** $C_6H_6O.C_{20}H_{24}N_2O_2$ (bei 130°). Nadeln. Löslich bei 16° in 400 Thln. Wasser; bei 13° in 80 Thln. Alkohol (von 90%); wenig in Aether (JOBST, *J.* 1875, 769). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.C_6H_6O + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol; löslich bei 15° in 101 Thln. Wasser und in 4 Thln. Alkohol (von 80%) (JOBST, HESSE, *A.* 180, 250). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.SO_3.C_6H_6O + 2H_2O$. Glänzende Prismen. Löst sich bei 15° in 680 Thln. Wasser und in 74 Thln. Alkohol (von 80%); leicht löslich in kochendem Wasser und in einer Mischung aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Alkohol (von 97%) (JOBST, HESSE). Hält $7H_2O$ (COTTON, *Bl.* 24, 535). Wird durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt, unter Abscheidung von Phenol, giebt aber mit Eisenchlorid keine Phenolreaktion.

Tribromphenolchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_6H_3Br_3O$. Niederschlag. Krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln (PURGOTTI, *G.* 16, 528).

Anisölchinin $C_{10}H_{12}O(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen und Tafeln (aus Aether). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, äufserst leicht in Aether (HESSE, *A.* 123, 382).

Resorcinchininsulfat $C_6H_6O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2.SO_3 + 1^1/_2 H_2O$. Kleine Nadeln (MALIN, *A.* 138, 77).

Orcinchininsulfat $C_7H_8O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2.SO_3 + 2H_2O$. Kleine Nadeln (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 290; 138, 77).

Eugenolchinin $C_{10}H_{12}O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2$. Lange, seideglänzende Prismen (aus Alkohol). Etwas löslich in kochendem Wasser; löslich bei 10° in 12 Thln. Aether (HESSE, *A.* 135, 329).

Phloroglucinchininsulfat $C_6H_6O_3.C_{20}H_{24}N_2O_2.SO_3 + 3H_2O$. Lange Nadeln (aus heifsem Wasser) (HLASIWETZ, *J.* 1865, 594).

Chinin und Aldehyde. **Chloralchinin** $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2HCl_3O$. *Darstellung.* Die Lösung von 324 Thln. entwässertem Chinin in $CHCl_3$ wird mit absolutem Aether versetzt und dann 147,5 Thln. wasserfreies Chloral hinzu gegeben. Man erwärmt und wäscht die ausgeschiedene Verbindung mit Aether (MAZZARA, *G.* 13, 270). — Amorph. Schmilzt unter Bräunung bei 149°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird, durch Wasser, ein Gemenge von Chinin und Chloralchinin gefällt. Wird von verdünnten Säuren in Chinin und Chloral zerlegt.

m-Nitrobenzaldehydchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_5(NO_2)O$. *Darstellung.* Man kocht eine Lösung von Chinin in $CHCl_3$ mit m-Nitrobenzaldehyd und fällt dann mit Aether (MAZZARA, *G.* 13, 368). — Gelber, gelatinöser Niederschlag, der zu einem gelben Pulver eintrocknet. Schmelzp.: 113—118°. Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Nitrocampherchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2C_{10}H_{15}(NO_2)O + H_2O$. *Bildung.* Aus salzsaurem Chinin und Nitrocamphernatrium (CAZENEUVE, *Bl.* 49, 97). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 131°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Für eine alkoholische Lösung, enthaltend 2,72% Salz, ist $[\alpha]_D = +45,9°$.

Salzsaurer Chininharnstoff $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + CH_4N_2O.HCl + 5H_2O$. Wird durch Auflösen äquivalenter Mengen Harnstoff und salzsauren Chinins in Salzsäure (spec. Gew. = 1,07) in rhombischen Prismen erhalten (DRYGIN, *Ж.* 13, 32). Löst sich bei 17—18° in 1 Thl. Wasser.

Methylchinin $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$. *Bildung.* Das Jodür $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ entsteht bei der Einwirkung von CH_3J auf Chinin (STRECKER, *A.* 91, 164). Zerlegt man das Jodür mit Alkalien, so erhält man ein Methylchinin, das aber bei seiner Vereinigung mit HJ ein neues, isomeres Jodür bildet (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 76). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3Cl + H_2O$. Aus dem Jodür mit AgCl (C, M.). Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 181—182°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3Cl.HCl.PtCl_4$. Gelbrother Niederschlag; krystallisirt aus säurehaltigem Wasser in kleinen Prismen (C., M.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3Br + H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 124—126°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (C., M.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J + H_2O$. Glasglänzende Nadeln. Fängt bei 210—215° an sich zu zersetzen und schmilzt unter starker Bräunung bei 233—236°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und Alkohol. Liefert, beim Auflösen in verdünnter Salzsäure, gelbe Krystalle $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.HCl$ (?) (C., M.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.J_2$. Schwarze, diamantglänzende Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 145). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_2.H_2SO_4.J_4$. Lange, rothbraune Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 261). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_2.H_2SO_4.J_6$. Braune, diamantglänzende Blätter; ziemlich schwer löslich in kochendem Weingeist (JÖRGENSEN). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_4.2H_2SO_4.J_{14}$. Glänzende, fast schwarze, rhombische (?) Tafeln (J.). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_4.2H_2SO_4.J_{18}$. Fast schwarze Nadeln mit grünem Metallglanz (J.). JÖRGENSEN hat aufserdem eine Verbindung gleicher Moleküle Herapathit und des Superjodids $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_2.H_2SO_4.J_4$ dargestellt, die mit $2H_2O$ in dunkelbraunen Warzen krystallisirt. — Oxalat $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_2.2C_2H_2O_4.J_6$ (?). Schwarze Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 76). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_2.2C_2H_2O_4.J_6$ (?). Diamantglänzende, schwarze Prismen (JÖRGENSEN).

Methylchinin $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen des Jodürs $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ mit Kalilauge oder Barytwasser (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 79). — Hellgelbes, dickflüssiges Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schmeckt äufserst bitter. Bildet nur amorphe, colophoniumähnliche Salze. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. — $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, kaum krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Auflösen in verdünnter Salzsäure.

Dimethylchinin. Das Jodid $C_{20}H_{24}N_2O_2(CH_3J)_2 + xH_2O$ wird am leichtesten durch Kochen des Jodürs $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ mit Methyljodid und Alkohol erhalten (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 77). — Gelbe Tafeln, die über H_2SO_4 das Krystallwasser verlieren. Beginnt bei 140° unter Bräunung zu schmelzen und ist bei 158—160° völlig geschmolzen.

Methylchininmethyljodid $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2.CH_3J + H_2O$. *Bildung.* Methylchinin (durch Kochen von $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ mit Kali bereitet) verbindet sich leicht, schon in der Kälte, mit CH_3J (CLAUS, MALLMANN). — Feine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 215—218°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol.

Aethylchinin. Das **Jodid** $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J$ entsteht aus Chinin und C_2H_5J (STRECKER, *A.* 91, 163). Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln; trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 1109). Schmilzt unter Zersetzung bei 210—211° (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 78). Wenig löslich in kaltem Wasser. Aeufserst bitter. Hält $1 H_2O$ (HOWARD, *Soc.* 26, 1180). Linksdrehend (H.).

Salze: STRECKER; HOWARD. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Cl$. Feine Nadeln. Hält $3H_2O$; linksdrehend (H.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$. Gelber Niederschlag; scheidet sich aus der Lösung in kochendem Wasser in undeutlichen Krystallen ab. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Br + 2H_2O$. Linksdrehend (H.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J.J_2$. Schwarze, diamantglänzende Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 146). Rhombische Krystalle, isomorph mit dem entsprechenden Methylderivat (HJORTDAHL). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5)_2.SO_4 + 8H_2O$. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5).HSO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5.CN$. Zerfliefsliche Nadeln. Schmelzp.: 90° (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2747). Leicht löslich in warmem Alkohol. Entwickelt mit Säuren sofort HCN; wird ebenso durch Kalilauge zersetzt.

Diäthylchinin. Das Jodid $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2 + 3H_2O$ entsteht beim Erhitzen von Chinin mit Aethyljodid und Kali (SKRAUP, *M.* 2, 610). — Gelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

Jodäthylchininmethyljodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.C_2H_5J + H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ mit Aethyljodid und Alkohol (CLAUS, MALLMANN). — Goldglänzende, dünne Blättchen (aus Wasser). Monokline Krystalle (FOCK, *J.* 1882, 1109). Schmilzt unter totaler Zersetzung bei 206—208°.

Jodmethylchininäthyljodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J.CH_3J + H_2O$. *Darstellung.* Aus Chininäthyljodid und CH_3J (CLAUS, MALLMANN). — Hellgelbe, dicke Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 157—160°.

Chininbenzylchlorid. Beim Kochen von 22 Thln. Chinin mit 60 g Alkohol und 8 Thln. Benzylchlorid entsteht ein amorphes Additionsprodukt. Aus der wässerigen Lösung desselben wird durch $PtCl_4$ das Salz $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_7Cl.HCl.PtCl_4 + 2H_2O$ gefällt, das aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Krystallen sich ausscheidet und im Vakuum, über H_2SO_4, das Krystallwasser verliert (MAZZARA, POSSETTO, *G.* 13, 530).

Beim Kochen des Additionsproduktes $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_7Cl$ mit Benzylchlorid und Alkohol entsteht ein ebenfalls amorphes Dibenzylderivat, welches mit $PtCl_4$ einen Niederschlag $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_7H_7Cl)_2.HCl.PtCl_4$ erzeugt, der sich aus verdünntem Alkohol als gelbes Pulver abscheidet (MAZZARA, POSSETTO).

Tolylchinin $C_{20}H_{23}(C_7H_7)N_2O_2$ (CLAUS, BOTTLER, *B.* 14, 80). *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem Chinin mit o- oder p-Toluidin entstehen Tolylchinine, zunächst die α-Modifikation und bei längerem Kochen die β-Modifikation. Die α-Modifikationen sind ölig, in Aether löslich; die β-Modifikationen bilden gelbe bis braune Pulver, die sich nicht in Aether, aber in $CHCl_3$ und Alkohol lösen. Die Platinsalze aller vier Basen sind gelbe, krystallinische Pulver von der Formel $C_{20}H_{23}(C_7H_7)N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$.

Acetylchinin $C_{22}H_{26}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2$. *Bildung.* Aus Chinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* 205, 317; vgl. BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 613). — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether. Leicht löslich in verdünnten Säuren; die Lösungen in Essig- oder Schwefelsäure fluoresciren blau. Wird von alkoholischem Kali leicht gespalten in Chinin und Essigsäure. Schmeckt sehr bitter. Linksdrehend. Verbindet sich mit Säuren. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 Chininreaktion. — $C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, amorpher, flockiger Niederschlag; schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — $C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Gelber Niederschlag; wird allmählich krystallinisch (H.).

Propionylchinin $C_{23}H_{28}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_3H_5O)N_2O_2$. *Darstellung.* Aus salzsaurem Chinin und Propionsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* 205, 358). — Grofse, sechsseitige, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 129°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, sehr schwer in Wasser. Linksdrehend. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. — $C_{20}H_{23}(C_3H_5O)N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$.

Dunkelgelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in dunkelorangefarbene Prismen umwandelt. — $C_{20}H_{23}(C_3H_5O)N_2O_2.HCl.AuCl_3 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Fast unlöslich in Wasser.

Benzoylchinin $C_{27}H_{28}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O_2$. *Darstellung.* Aus Chinin und Benzoylchlorid (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 352). — Amorph; löslich in Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. — $C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O_2.2HCl.PtCl_4$.

Dinitrochinin $C_{20}H_{22}N_4O_6 + H_2O = C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man trägt Chinin, in kleinen Antheilen, in ein kaltgehaltenes Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und koncentrirter Salpetersäure ein, lässt einige Zeit stehen, fällt dann mit Wasser und hierauf mit NH_3. Der Niederschlag wird mit Wasser und Aether gewaschen (PURDIE, *Soc.* 39, 470). — Amorph. Wird bei 130° wasserfrei. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Aether. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 nicht die Chininreaktion. Die Salze sind amorph und sehr unbeständig; sie werden schon durch Wasser zerlegt.

Hydrochlorchinin $C_{20}H_{25}ClN_2O_2$. *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von 1 Thl. salzsaurem Chinin mit 10 Thln. HCl (bei —17°) gesättigt (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2517). Man übersättigt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 186—187°. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Aether schwerer als Chinin. Färbt sich mit Chlorwasser und NH_3 grün. Alkoholisches Kali regenerirt Chinin. Das Nitrat ist in überschüssiger, verdünnter HNO_3 sehr schwer löslich (Trennung von Chininnitrat); die Lösung in Wasser fluorescirt intensiv blau.

Hydrobromchinin $C_{20}H_{25}BrN_2O_2$. *Bildung.* Bei dreitägigem Stehen von 1 Thl. Chininhydrobromid mit 10 Thln. HBr (bei —17° gesättigt) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2518). — Krystalle (aus Benzol). — $C_{20}H_{25}BrN_2O_2.2HBr$. Krystalle.

Chininsulfonsäure $C_{40}H_{46}N_4O_4.H_2SO_3$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Chinin in rauchender Schwefelsäure (SCHÜTZENBERGER). — $C_{40}H_{46}N_4O_4.SO_3Ba$ (bei 100°). Glasige Masse; in jedem Verhältniss in Wasser löslich.

Hydrochinin $C_{20}H_{26}N_2O_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinin mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 347). — Grünliches Harz. Erweicht bei 35° und ist bei 100° geschmolzen. Löslich in Alkohol und Aether. Hält bei 100° $1H_2O$, bei 140° $\frac{1}{2}H_2O$ und ist bei 150° wasserfrei ($C_{20}H_{26}N_2O_3$). Giebt mit Chlorwasser und Ammoniak die Chininreaktion. Das Disulfat wandelt sich, beim Schmelzen, in Hydrochinicindisulfat um. Hydrochinin löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Hydrochininsulfonsäure (HESSE). Die Salze sind löslicher als die des Chinins. Das Sulfat krystallisirt schwierig. — $C_{20}H_{26}N_2O_3.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°).

Chininchlorid $C_{20}H_{23}ClN_2O + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen einer Lösung von 3 Thln. trockenem Chininhydrochlorid in $CHCl_3$, in 4 Thle., mit $CHCl_3$ übergossenes, PCl_5 (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1988). Man erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, gieſst dann in Eiswasser und fällt die Lösung mit NH_3. Der Niederschlag wird in Benzol gelöst, die durch festes Kali entwässerte Lösung koncentrirt und dann mit Aether gefällt. — Krystalle. Schmelzp.: 151° Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt nicht. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 eine gelbgrüne Färbung. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Chinen.

Chinen $C_{20}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Man kocht 24 Stunden lang 1 Thl. Chininchlorid $C_{20}H_{23}ClN_2O$ mit 1 Thl. KHO und 4—5 Thln. absolutem Alkohol, verjagt dann den Alkohol und fällt den Rückstand mit Wasser. Der Niederschlag wird in verdünnter HCl gelöst und die Lösung mit $ZnCl_2$ gefällt. Das erhaltene Doppelsalz krystallisirt man aus heiſser, verdünnter Salzsäure, unter Zusatz von $ZnCl_2$, um, zerlegt es dann mit Natron und schüttelt mit Aether aus (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1989). Entsteht ebenso aus Conchininchlorid $C_{20}H_{23}N_2OCl$ und alkoholischem Kali (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 1223). — Trimetrische Krystalle (aus Aether oder Ligroïn). Schmelzp.: 81—82°. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt schwach. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 eine grüne Färbung. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure auf 190°, Apochinen $C_{18}H_{17}NO_2$. In der Kälte entsteht mit konc. HBr Hydrobromcinchen $C_{19}H_{21}BrN_2$. — $C_{20}H_{22}N_2O.2HCl + ZnCl_2 + 2H_2O$. Trimetrische Tafeln. — Das Tartrat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Bromid $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 50 g Chinen in 50 g $CHCl_3$ mit einer Lösung von 24 g Brom in $CHCl_3$, fügt 500—600 ccm absoluten Alkohol und 60 g Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) hinzu und verjagt das Chloroform. Das auskrystallisirte Hydrobromid wird aus $CHCl_3$ + Alkohol umkrystallisirt (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2516). — Das Salz $C_{20}H_{22}Br_2N_2O.2HBr + 2H_2O$ bildet citronengelbe Krystalle. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, HBr und Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird Dehydrochinen $C_{20}H_{20}N_2O$ gebildet.

Dehydrochinen $C_{20}H_{20}N_2O + 3H_2O$. *Bildung.* Bei 7—8stündigem Kochen von

bromwasserstoffsaurem Chinendibromid mit alkoholischem Kali (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2517). Man verjagt den Alkohol, bindet die ausgefällte Base an Weinsäure und zerlegt das Tartrat durch Alkali. — Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung, auf Wasserzusatz, ölig aus und erstarrt beim Stehen zu Nadeln. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung in stark verdünnter H_2SO_4 fluorescirt intensiv grünblau.

Hydrobromcinchen $C_{19}H_{21}BrN_2$. *Bildung.* Bei zweitägigem Stehen von 5 g Cinchen mit 50 ccm Bromwasserstoffsäure (bei —17° gesättigt) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2522). Man übersättigt mit kohlensaurem Ammoniak und schüttelt mit Aether aus. — Monokline (MUTHMANN, *B.* 20, 2522) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 105—116°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, Essigäther und in überschüssiger, verdünnter Bromwasserstoffsäure, schwer in Ligroïn.

Apochinen $C_{19}H_{19}NO_2$. *Bildung.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von 3 g Chinen mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) auf 180° (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 1226; 20, 2686). $C_{20}H_{22}N_2O + HBr + H_2O = C_{19}H_{19}NO_2 + CH_3Br + NH_3$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt und dann durch Soda zerlegt. — Schmelzp.: 246°. Schwer löslich in Wasser, Benzol, $CHCl_3$ und Aether, leicht löslich in Alkohol, verdünnter Natronlauge und verdünnter Salzsäure. — $C_{19}H_{19}NO_2.HBr$. Lange, schwefelgelbe Nadeln.

Apochinin $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylchlorid, bei 6—10stündigem Erhitzen von je 2 g salzsaurem Chinin mit 10 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140—150° (HESSE, *A.* 205, 323). Aus Cupreïn $C_{19}H_{22}N_2O_2$ und Salzsäure bei 140° (HESSE, *A.* 230, 65). — Amorphes Pulver. Schmilzt unter Bräunung bei 160°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, etwas in kaltem Wasser, reichlich in heifsem. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich gut in Alkalien. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel braunroth gefärbt. Giebt, in kalt gehaltener Lösung, mit Chlorwasser und NH_3 eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Schmeckt bitter. Linksdrehend; für die Lösung des wasserfreien Alkaloids (p = 2) in Alkohol von 97% ist $[\alpha]_D = -178,1°$. Reagirt alkalisch; die Salze sind meist amorph. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — Das neutrale Tartrat ist ein Oel, das sich leicht in kaltem Wasser löst.

Diacetylapochinin $C_{23}H_{26}N_2O_4 = C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Aus Apochinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; sehr wenig in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt blau. Giebt mit Chlorwasser und Ammoniak die Chininreaktion. Linksdrehend; bei 15° und p = 2 ist für die Lösung in Alkohol (von 97%) $[\alpha]_D = -61,8°$. — $C_{23}H_{26}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Hydrochlorapochinin $C_{19}H_{23}ClN_2O_2$. *Bildung.* Bei 6—10stündigem Erhitzen von Chinin (ZORN, *J. pr.* [2] 8, 284) oder Apochinin (HESSE, *A.* 205, 341) mit bei —17° gesättigter Salzsäure auf 140—150°. Der Röhreninhalt wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und das auskrystallisirte salzsaure Hydrochlorapochinin durch NH_3 zerlegt. — Flockiger Niederschlag. Schmelzp.: 160° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; sehr wenig in Alkalien. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Chlorwasser und Ammoniak eine gelbe Färbung. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Reagirt alkalisch. Linksdrehend; für eine Lösung der (wasserfreien) Base (p = 2) in Alkohol (von 97%) ist bei 15° $[\alpha]_D = -149,1°$ (H.). — $C_{19}H_{23}ClN_2O_2.2HCl + 3H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in verdünnter Salzsäure. Verliert, beim Trocknen im Vakuum, $2H_2O$. Silberlösung schlägt aus dem Salze nur 2 Atome Chlor nieder. — $C_{19}H_{23}ClN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird.

Diacetylhydrochlorapochinin $C_{23}H_{27}ClN_2O_4 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)_2ClN_2O_2$. *Darstellung.* Aus Hydrochlorapochinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und verdünnten Säuren, schwer in Aether. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich gut in Alkalien. Linksdrehend. Wird von alkoholischem Kali leicht gespalten in Essigsäure und Hydrochlorapochinin. — $C_{23}H_{27}ClN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Hydrobromapochinin $C_{19}H_{23}BrN_2O_2$. *Bildung.* Man sättigt ein Gemisch aus 1 Thl. Chininhydrat und 3 Thln. H_2O bei 0° mit HBr und erhitzt dann 1 Stunde lang, im Rohr, auf 100° (JUST, *M.* 6, 751). Das ausgeschiedene Salz wird aus kaltem Wasser umkrystallisirt und dann durch Soda zerlegt. — Pulver. Schmelzp.: 209—210°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. $(C_{19}H_{23}BrN_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Blassröthlichgelbes Pulver. — $C_{19}H_{23}BrN_2O_2.HBr + H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 4H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Ameisensäure, bei der Oxydation von Chinin mit $KMnO_4$ (KERNER, *Z.* 1869, 593; SKRAUP, *A.* 199, 348). $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 4O = CH_2O_2 + C_{19}H_{22}N_2O_4$. — *Darstellung.* Je 5 g bei 100° getrockneten Chininsulfates werden in 13 ccm einer 10procentigen Schwefelsäure bei 60—70° gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung tropfenweise mit 138 ccm einer 4procentigen Chamäleonlösung versetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und demselben das Chitenin, durch Auskochen mit Alkohol (von 30%), entzogen (SKRAUP). — Prismen. Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann unter totaler Zersetzung bei 292°. Unlöslich in Aether, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in verdünnten Säuren und Kalilauge, schwerer in NH_3. Die alkoholische und schwefelsaure Lösung fluoresciren blau. Geschmacklos. Linksdrehend; in Alkohol (spec. Gew. = 0,958) und für p = 0,1093 ist $[\alpha]_D = -142,7°$ (S.). Giebt mit Chlorwasser und NH_3 die Chininreaktion. Schwache Base; verbindet sich auch mit Metalloxyden.

Isomer mit Chitenidin S. 506.

$C_{19}H_{22}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe, rhombische Blättchen; sehr schwer löslich in Wasser (S.). — $(C_{19}H_{22}N_2O_4)_3.2H_2SO_4 + 15H_2O$. Prismen (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol (S.). — $Ag.C_{19}H_{21}N_2O_4$. Wird durch Fällen einer schwach alkoholischen Chiteninlösung mit (4 Mol.) Silbernitrat und (4 Mol.) NH_3 in feinen Fäden erhalten (S.).

Chininsäure $C_{11}H_9NO_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Chinin mit CrO_3 (SKRAUP, *B.* 12, 1106). — Prismen. — $Ag.C_{11}H_8NO_3$. Sehr schwer löslich.

Base $C_{10}H_9NO$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Kali auf Chinin (BUTLEROW, WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 11, 322). — Dickflüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 280°. Wenig löslich in Wasser. Die Lösung der Base und ihrer Salze fluoresciren blau. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus heifsem Wasser). — Das in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Dioxalat ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich; — das Pikrat ist sehr schwer löslich.

2. **Cupreïn** $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O = C_{19}H_{20}N_2(OH)_2 + 2H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von China cuprea (von Remijia pedunculata — Prov. Santander) (PAUL, COWNLEY, *Pharm. J. Transact.* [3] 15, 221; HESSE, *A.* 230, 57). — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Chinin, löst das erhaltene Sulfat in verdünnter H_2SO_4, übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die alkalische Lösung neutralisirt man mit H_2SO_4, zerlegt das auskrystallisirte Sulfat mit NH_3 und behandelt die freie Base sofort mit warmem Aether. Beim Erkalten der Aetherlösung krystallisirt Cupreïn, das man bei 100° trocknet, mit $CHCl_3$ wäscht und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE). — Koncentrisch gruppirte Prismen, die $2H_2O$ enthalten (aus Aether). Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 198° (H.). Sehr schwer löslich in Aether und $CHCl_3$, leichter in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid dunkelrothbraun gefärbt und durch Chlor und Ammoniak intensiv dunkelgrün. Die sauren Lösungen sind linksdrehend. Die Lösung in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Wird aus sauren Lösungen durch Alkalien gefällt; der Niederschlag löst sich leicht in Natron, schwerer in Ammoniak. Wird der ammoniakalischen Lösung durch Aether entzogen, nicht aber der Lösung in Natron. Wird durch Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140° völlig in Apochinin umgewandelt. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Die neutralen Salze sind gelb, die sauren farblos.

Salze: HESSE. — $Cp = C_{19}H_{22}N_2O_2$. — $Cp.HCl + H_2O$. Kleine Nadeln. Reichlich löslich in Wasser. — $Cp.2HCl$. Kurze Prismen. Reichlich löslich in Wasser. — $(Cp.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $Cp.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Kleine, orangefarbene Nadeln. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser. — $Cp_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Na_2SO_4. — $Cp.H_2SO_4 + H_2O$. Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Jodmethylat $C_{19}H_{22}N_2O_2.CH_3J$. *Bildung.* Durch Stehen von Cupreïn mit CH_3J und Alkohol (HESSE, *A.* 230, 66). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Sehr leicht löslich in Säuren und Alkalien. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge. — Das freie Methylcupreïn, aus dem Sulfat mit Baryt abgeschieden, ist gelb, amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.CH_3Cl$. Kleine Nadeln. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv dunkelbraunroth gefärbt, durch wenig Chlor und überschüssiges NH_3 intensiv dunkelgrün. — $(C_{19}H_{22}N_2O_2.CH_3Cl) + HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbiger, krystallinischer Niederschlag. — $(C_{19}H_{22}N_2O_2.CH_3)_2.SO_4$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Dijodmethylat $C_{19}H_{22}N_2O_2.(CH_3J)_2 + 5H_2O$. Glänzende, rothgelbe Blätter (HESSE). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Alkalien und Säuren.

Diacetylcupreïn $C_{23}H_{26}N_2O_4 = C_{19}H_{20}N_2O_2(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Cupreïn und Essigsäureanhydrid bei 85° (HESSE, *A.* 230, 63). — Sechsseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 88°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Leicht löslich in verdünnten Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt; mit Chlor und NH_3 entsteht aber eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Wird durch Alkalien leicht gespalten. — $C_{23}H_{26}N_2O_4 . 2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Cupreïn-Chinin $C_{19}H_{22}N_2O + C_{20}H_{24}N_2O_2 + 4H_2O$. *Bildung.* Man löst äquivalente Mengen Chinin und Cupreïn in verdünnter H_2SO_4, fällt mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Aether um (HOWARD, HODGKIN, *Soc.* 41, 66; HESSE, *A.* 225, 98; 226, 242; 230, 72). — Krystallisirt aus wasserhaltigem Aether in Nadeln oder in platten, trimetrischen Prismen. Wird bei 125° wasserfrei und schmilzt dann bei 177° (HESSE). Löst sich in Aether etwas schwerer als Chinin, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol, schwieriger in Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter und reagirt stark basisch. Linksdrehend; für die Lösung des salzsauren Salzes ist $[\alpha]_D = -235,6°$ (HESSE). Die Lösung in überschüssiger, verdünnter H_2SO_4 fluorescirt blau; Zusatz von NaCl hebt die Fluorescenz auf.

Salze: HESSE, *A.* 225, 102. — Das primäre Hydrochlorid ist amorph, das sekundäre krystallisirt in Prismen. — $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 2HCl + C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2HCl + 2PtCl_4 + 2H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in kleine, orangerothe Prismen umsetzt. — $(C_{19}H_{22}N_2O_2 . C_{20}H_{24}N_2O_2).H_2SO_4 + 6H_2O$. Kurze, sechsseitige Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$ und Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol. Löslich in 30 Thln. kochendem Wasser. — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O_2 . C_{20}H_{24}N_2O_2).C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

3. **Conchinin** $C_{20}H_{24}N_2O_2 = OH.C_{20}H_{23}N_2O$ (HESSE, *A.* 146, 357; 166, 232). *Vorkommen.* In den echten Chinarinden (VAN HEIJNINGEN, *A.* 72, 302; PASTEUR, *J.* 1853, 472), namentlich in Cinchona pitayensis, auch in C. amygdalifolia, C. ovata. Eine auf Java kultivirte C. Calisaya enthielt 3,18% Conchinin (HESSE, *A.* 174, 338). — *Darstellung.* Das Conchinin findet sich in den letzten Mutterlaugen von der Darstellung des Chininsulfates. Werden diese Laugen mit Natron versetzt, so fällt „Chinidin" nieder, das man mit Aether behandelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit NH_3 genau neutralisirt und mit Seignettesalz ausgefällt. Das Filtrat von diesem Niederschlage verdünnt man mit Wasser und fällt durch KJ Jodwasserstoffconchinin (HESSE, *A.* 146, 358; vgl. DE VRIJ, HESSE, *A.* 166, 236). — Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol (MYLIUS, *B.* 19, 1773) in verwitternden Prismen; aus Aether in Rhomboëdern und aus kochendem Wasser in zarten Blättchen mit $1^1/_2 H_2O$ (HESSE, *B.* 10, 2154). Krystallisirt aus Benzol meist in wasserfreien Nadeln (HESSE, *B.* 15, 3010). Das getrocknete Conchinin schmilzt bei 171,5° (kor.) (LENZ, *Fr.* 27, 571). 1 Thl. Conchinin löst sich bei 15° in 2000 Thln. Wasser, bei 10° in 35 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,729); bei 20° in 22 Thln. Aether und in 26 Thln. Alkohol (von 80%) (H.); wenig löslich in CS_2, $CHCl_3$ und Ligroïn. Rechtsdrehend; für die Lösung von getrocknetem Conchinin in 1 Vol. Alkohol (von 97%) und 2 Vol. $CHCl_3$, bei p = 1,06 und t = 17°, ist $[\alpha]_D = -274,7°$ (LENZ; vgl. HESSE, *A.* 174, 232; 182, 139; OUDEMANS, *A.* 182, 48). Die Lösungen in verdünnter Schwefelsäure fluoresciren blau. Eine Lösung von Conchininsulfat in $CHCl_3$ fluorescirt, nach langem Stehen, grün (HESSE, *B.* 12, 425). Giebt mit Chlor und NH_3 die Chininreaktion. Wandelt sich, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° oder mit Glycerin auf 180°, in Chinin um. Geht durch Auflösen in Vitriolöl in Isoconchinin über. Liefert, beim Erhitzen mit starker Salzsäure, erst Apoconchinin und dann Hydrochlorapoconchinin. Verhält sich gegen Chromsäure wie Chinin. Liefert mit PCl_5 Conchininchlorid $C_{20}H_{23}N_2OCl$ (S. 506). Verbindet sich leicht mit Alkoholen. Verbindet sich nicht mit Phenol (HESSE, *A.* 182, 163). — Conchininsulfat wirkt ebenso fiebertreibend wie Chinin, ohne gleichzeitig, wie dieses, narkotische Wirkungen hervorzurufen (MACCHIAVELLI, *J.* 1875, 772).

Verbindungen mit Benzol: WOOD, BARRET, *J.* 1883, 1347.

Salze: HESSE, *A.* 146, 362; STENHOUSE, *A.* 129, 15. — Drehungsvermögen der Salze: OUDEMANS, *A.* 182, 53. Co = $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

$Co.HCl + H_2O$. Lange, asbestartige Prismen; leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser; löslich in 62,5 Thln. Wasser bei 10° (H.). Drehungsvermögen für die Lösung in Alkohol (von 97%): $[\alpha]_D = 212-2.562 . p$ (HESSE, *A.* 176, 225). — $Co.2HCl + H_2O$. Prismen; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. Salzsäure und Chloroform (HESSE, *A.* 174, 341). In wässeriger Lösung und für p = 2 ist $[\alpha]_D = 250,33°$ (HESSE, A. 176, 225; vgl. *A.* 182, 142). — $Co.2HCl.ZnCl_2$. Krystallkörner; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure (ST.). Geht, bei wiederholtem Umkrystallisiren, über in $(Co.HCl)_2$.

$ZnCl_2$ — hexagonale Tafeln und Prismen. — $(Co.2HCl)_2.HgCl_2$. Blättchen (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol (St.). — $Co.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Eigelber Niederschlag, fast unlöslich in Wasser; scheidet sich aus der Lösung in kochender, verdünnter Salzsäure krystallinisch aus (St., H.). — $(Co.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Orangefarbene, glänzende Nadeln (Hesse, *A.* 207, 309). — $Co.2HCl.AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag; schmilzt bei 115° (St.). — Co.HBr. Löslich in 200 Thln. Wasser von 14° (de Vrij, *J.* 1857, 404). — Co.HJ. Krystallpulver; scheidet sich aus verdünnten Lösungen in Blättern ab. Löslich bei 15° in 1250 Thln. Wasser (de Vrij), bei 10° in 1270 Thln. (H.). — $Co.2HJ + 3H_2O$. Grofse, goldglänzende Prismen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (H.); bei 15° in 90 Thln. Wasser (de Vrij). — $Co.HNO_3$. Kurze, dicke Prismen. Löslich in 85 Thln. Wasser bei 15° (H.). — $Co.AgNO_3$. Kleine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser (St.).

$Co_2.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Kurze, glasglänzende Prismen. Löslich in 415 Thln. Wasser bei 10° (H.). — $Co_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen; leicht löslich in Alkohol, kaum in Aether; löslich bei 10° in 108 Thln. Wasser (H.); löslich in 98—100 Thln. Wasser von 15° (Kerner, *F.* 1, 153); sehr leicht in $CHCl_3$ (Hesse, *A.* 176, 227). Drehungsvermögen in Chloroform bei p = 3, $[\alpha]_D = 184,17°$ (Hesse; vgl. *A.* 182, 141). — Prüfung auf Reinheit (Hesse, *A.* 176, 322 und 325; *B.* 11, 1164). ½ g Conchininsulfat wird in 10 ccm Wasser bei 60° gelöst und zur Lösung ½ g KJ gefügt. Nach 1 Stunde filtrirt man und giebt zum Filtrat NH_3. Bei Abwesenheit von Beimengungen bleibt das Filtrat klar. — 1 g des Sulfates muss sich in 7 ccm eines Gemisches von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97 %) klar lösen. — $Co.H_2SO_4 + 4H_2O$. Lange, asbestartige Nadeln; löslich in 8,7 Thln. Wasser bei 10° (H.). — $Co_2.H_2SO_4.2HJ.J_4$. Lange, granatrothe Nadeln (Jörgensen, *J. pr.* [2] 14, 356; vgl. Herapath, *J.* 1858, 366). — $Co.3H_2SO_4.2HJ.J_8$. Olivenbraune, rhombische Blätter oder kleine, abgeplattete Prismen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Weingeist (Jörgensen). — $Co_2.H_2SeO_4.2HJ.J_4$. Rothbraune, rhombische Prismen. Schwer löslich in heifsem Alkohol (Jörgensen, *J. pr.* [2] 15, 67). — $Co_4.4H_2SeO_4.3HJ.J_{10}$ (Jörgensen). — $Co_2.H_2CrO_4 + 6H_2O$. Grofse, gelbe Tafeln (Hesse, *A.* 243, 144). — $Co.H_3PO_4$. Kurze, vierseitige Prismen. Ziemlich schwer löslich in Weingeist; löslich in 131 Thln. Wasser von 10° (H.).

Oxalat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Sehr kleine Krystalle (St.). Löslich in 151 Thln. Wasser bei 15° (Hesse, *A.* 176, 227). Rechtsdrehend; in einer Lösung von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97 %) ist für p = 2 $[\alpha]_D = 184,75°$ (Hesse). — Succinat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_4H_6O_4 + 2H_2O$. Sehr feine Prismen. Löslich in 41,5 Thln. Wasser bei 10°. Leicht löslich in Alkohol (H.). — Tartrat $(C_{20}N_{24}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6 + H_2O$. Seideglänzende Prismen; löslich in 38,8 Thln. Wasser bei 15° (Hesse). — Ditartrat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Kurze Prismen; löslich in 400 Thln. Wasser bei 10° (H.). — Weinsaures Antimonoxydconchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_5(SbO)O_6 + 4H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln (St.). Löslich in 540 Thln. Wasser bei 10° (H.).

Benzoat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_6O_2 + H_2O$. Grofse Krystalle (aus Alkohol) (Forst, Böhringer, *B.* 15, 1658).

Hydroconchininsulfonsäure $C_{20}H_{25}N_2O_2.SO_3H + 5H_2O$. Nadeln (Hesse, *A.* 243, 150). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Verbindungen von **Chinin** mit **Conchinin** $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ und $+ 3H_2O$; aus Benzol krystallisirt die Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O + C_6H_6$ (Wood, Barret, *J.* 1883, 1347; Hesse, *A.* 243, 146).

Alkoholate. Conchinin verbindet sich leicht mit Alkoholen. Die gebildeten Verbindungen krystallisiren im rhombischen System und verlieren die Alkohole bei 126° oder durch Zusatz von Wasser (Mylius, *B.* 19, 1774). — Methylalkoholat $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_4O$. — Aethylalkoholat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_6O$. — Propylalkoholat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_3H_8O$. — Allylalkoholat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_3H_6O$. — Aethylenglykolat $2C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_6O_2$. Tafeln.

Methylconchininjodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$. Glänzende Nadeln (Stahlschmidt, *A.* 96, 221). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.J_2$. Braune, diamantglänzende Blätter. Schmelzp.: 164—165° (Jörgensen, *J. pr.* [2] 3, 153).

Aethylconchinin (Stenhouse, *A.* 129, 20). *Bildung.* Das Jodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J$ entsteht leicht durch Vereinigung von Conchinin mit Aethyljodid. Durch Silberoxyd wird daraus das freie Aethylconchinin erhalten, das stark alkalisch reagirt, CO_2 anzieht und sehr bitter schmeckt. — Nach Howard (*Soc.* 26, 1183) hält das Jodid $1H_2O$ und ist rechtsdrehend. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Cl + H_2O$ (H.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$. Blassgelbes Pulver, fast unlöslich in Wasser. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J$. Lange, seideglänzende Nadeln; fast unlöslich in kaltem Wasser. — $2(C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J).H_2SO_4.J_4$. Dunkelbraune, glänzende Prismen (Jörgensen, *J. pr.* [2] 14, 364).

Acetylconchinin $C_{22}H_{26}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2$. *Bildung.* Aus Conchinin

und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* 205, 318). — Amorph. Gleicht sehr dem Acetylchinin, ist nur in Aether leichter löslich und linksdrehend. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und p = 2 ist bei t = 15° $[\alpha]_D = +127,6°$. — $C_{22}H_{26}N_2O_3.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $C_{22}H_{26}N_2O_3(HCl.AuCl_3)_2 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Conchininchlorid $C_{20}H_{23}N_2OCl$. *Bildung.* Beim Behandeln von getrocknetem Conchininhydrochlorid mit PCl_5 (und $CHCl_3$) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 1223). — Krystalle (aus Benzol + Aether). Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn. Zerfällt, beim anhaltenden Kochen mit alkoholischem Kali, in HCl und Chinen $C_{20}H_{22}N_2O$ (S. 501).

Isoconchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. Conchininsulfat in 10 Thln. Vitriolöl (HESSE, *A.* 243, 149). — Lange Nadeln (aus Aether). Leicht löslich in Aether. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Glänzende Nadeln.

Apoconchinin $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylchlorid, bei 6—10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Conchininsulfat mit 6 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140—150° (HESSE, *A.* 205, 326). — Amorphes Pulver: verliert bei 120° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 137°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Reagirt alkalisch. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Chlor und NH_3 eine deutlich grüne Färbung. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 (wasserfreier Base) ist $[\alpha]_D = 155,3°$. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger, amorpher Niederschlag.

Diacetylapoconchinin $C_{23}H_{26}N_2O_4 = C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$. *Bildung.* Aus Apoconchinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Harz; Schmelzp.: 60°. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt blau. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Chlor und NH_3 eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und p = 2 ist $[\alpha]_D = +40,4°$. — $C_{23}H_{26}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Hydrochlorapoconchinin $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von Conchinin oder Apoconchinin mit bei — 17° gesättigter Salzsäure auf 140—150° (HESSE, *A.* 205, 343). Durch Vermischen des Röhreninhaltes mit etwas Wasser scheidet sich das salzsaure Salz ab, das man durch NH_3 zerlegt. — Flockiger Niederschlag; scheidet sich aus kochendem Wasser krystallinisch(?) ab. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 164° unter Bräunung. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlor und NH_3 gelb. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 (wasserfrei) ist $[\alpha]_D = +203,7°$. — $C_{19}H_{23}ClN_2O_2.2HCl$. Sechsseitige Blättchen; ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und in mäfsig starker Salzsäure. — $C_{19}H_{23}ClNO_2.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$. Flockiger Niederschlag, der sich bald in orangefarbene, glänzende Krystalle umwandelt.

Diacetylhydrochlorapoconchinin $C_{23}H_{27}ClN_2O_4 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)_2ClN_2O_2$. Rhombische Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 168° (HESSE, *A.* 205, 352). Schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol. Für die Lösung in Wasser und 3 Mol. HCl und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = 94,6°$. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Giebt mit Chlor und NH_3 keine Färbung. — $C_{23}H_{27}ClN_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag.

Chitenidin $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Conchinin durch $KMnO_4$ in stets sauer gehaltener Lösung (vgl. Hydroconchinin) (FORST, BÖHRINGER, *B.* 15, 1659). Die saure Lösung wird mit NaOH gefällt, das Filtrat mit H_2SO_4 genau neutralisirt und koncentrirt. Es scheidet sich Chitenidin aus, das man aus wässerigem Alkohol (1 Thl. Weingeist, 3 Thle. Wasser) umkrystallisirt. — Isomer mit Chitenin (S. 503). — Dünne Blättchen; Prismen (aus verdünntem NH_3). Erweicht und bräunt sich bei 240° und schmilzt unter totaler Zersetzung bei 246°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, leicht in Natronlauge und Barytwasser. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt blau, doch wird die Fluorescenz durch HCl aufgehoben. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz schwarzviolett wird.

Cht. = $C_{19}H_{22}N_2O_4$. — Cht.$2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Ziemlich grofse, orangerothe, tafelförmige Nadeln. — Cht.$H_2SO_4 + 3H_2O$. Prismen.

4. **Chinicin** $C_{20}H_{24}N_2O_2$. *Vorkommen.* In den Chinarinden (HOWARD, *Soc.* 24, 61; 25, 101). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Chininsulfat (PASTEUR, *J.* 1853, 473) oder Chonchininsulfat (HESSE, *A.* 178, 245) mit etwas Schwefelsäure auf 120—130°; ebenso beim Schmelzen der Disulfate dieser Basen (vgl. HESSE, *A.* 243, 148). Beim Erhitzen von Chinin oder Conchinin mit Glycerin auf 180—210° (HESSE, *A.* 166, 277). — *Darstellung.*

Man erhitzt Chinindisulfat zum Schmelzen, löst die Schmelze in Wasser und fällt mit NH_3. Man löst den Niederschlag in Aether, fügt zur Lösung Oxalsäure und neutralisirt die oxalsaure Lösung genau mit NH_3. Das ausgefällte Chinicinoxalat krystallisirt man aus $CHCl_3$ und dann aus Alkohol (von 97%) um (HESSE, *B.* 178, 245). — Gelbliches Oel, das bei längerem Stehen im Exsiccator fest wird. Schmelzp.: 60°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Frisch gefällt löst sich Chinicin in Ammoniaksalzen. Wird bei 100° rothbraun, ohne an Gewicht zu verlieren. Schmeckt bitter; reagirt in alkoholischer Lösung alkalisch und zieht CO_2 an. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Chlorwasser und NH_3 eine weniger starke Grünfärbung als Chinin und Conchinin. In schwach salzsaurer Lösung wird durch Chlorkalk ein weifser, amorpher Niederschlag gefällt, der sich mit NH_3 grün färbt. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Rechtsdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = + 44,1°$ (H.).

Salze: HESSE, *A.* 178, 248. $Ch = C_{20}H_{24}N_2O_2$. — $Ch.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelorangegelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. — $ChJ.H + H_2O$. Gelbliche Nadeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Schmilzt unter 100°. — $Ch_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Prismen (aus Alkohol von 97%). Sehr leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol. — Neutrales Oxalat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4 + 9H_2O$ (HOWARD). Kleine Prismen (aus $CHCl_3$) oder lange Nadeln (aus Alkohol). Verliert im Vakuum $7H_2O$ (HOWARD). Löst sich bei 16° in 257 Thln. Wasser; leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kochendem Chloroform und in einem kalten Gemisch von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%). Für die Lösung in diesem Gemisch ist $[\alpha]_D = + 20,68 - 1,14$. p. (HESSE). Backt bei 95° zusammen, verliert das Krystallwasser, wird dann fest und schmilzt endlich bei 149° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. — Ditartrat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_6O_6 + 6H_2O$ (HOWARD). Nadeln; schmilzt bei 100°. Verliert bei 50° $4H_2O$. — Rhodanid $C_{20}H_{24}N_2O_2.CNHS + \frac{1}{2}H_2O$. Lange Prismen; ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol; unlöslich in Rhodankaliumlösung.

5. **Hydroconchinin** (Hydrochinidin) $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* Findet sich im krystallisirten Conchinin des Handels und wird daraus abgeschieden, durch Behandeln des Conchinins mit Chamäleonlösung, in stets sauer gehaltener Lösung (FORST, BÖHRINGER, *B.* 14, 1955; 15, 520, 1656; HESSE, *B.* 15, 855). Zur Trennung des Conchinins vom Hydroconchinin krystallisirt man das neutrale Hydrochlorid oder das saure Sulfat wiederholt aus Wasser oder Alkohol um (HESSE, *B.* 15, 3010). — Dünne, prismatische Nadeln (aus Weingeist), dicke Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 166—167°. Ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Weingeist. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Die Lösung in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure fluorescirt blau, die Lösung in verdünnter Salzsäure fluorescirt nicht. Wird von saurer Chamäleonlösung nicht angegriffen. Rechtsdrehend, etwa wie Conchinin. Giebt mit Chlorwasser und Ammoniak Chininreaktion. Beim Schmelzen des Disulfates entsteht Hydroconchinicin. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und H_2SO_4, Chininsäure. Entwickelt beim Erhitzen mit HCl (spez. Gew. = 1,12) auf 140° Methylchlorid.

Salze: FORST, BÖHRINGER, *B.* 15, 1657. — $Hc = C_{20}H_{26}N_2O_2$. — Hc.HCl. Prismatische Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. Rechtsdrehend. — $Hc.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Kurze, orangefarbene Nadeln. — Hc.HBr. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Hc.2HJ + 3H_2O$. Orangegelbe, kompakte Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Hc.HJ. Breite Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $(Hc)_2.H_2SO_4 + 12H_2O$. Dicke, flächenreiche Krystalle (F., B.). Krystallisirt bei 30—50° oder aus stark koncentrirter Lösung mit $2H_2O$ in feinen Nadeln (1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich bei 16° in 92,3 Thln. Wasser). (HESSE, *B.* 15, 3008). Krystallisirt aus kalter, gesättigter Lösung mit $8H_2O$ in kurzen, monoklinen Prismen oder in sechsseitigen Tafeln (1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich bei 16° in 81,1 Thl. Wasser) (HESSE) — Tartrat $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Breite, glänzende Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Ditartrat $C_{20}H_{26}N_2O_2.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Rhodanid $C_{20}H_{26}N_2O_2.HCNS$. Glänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Benzoat $C_{20}H_{26}N_2O_2.C_7H_6O_2$. Tafeln. — Salicylat $C_{20}H_{26}N_2O_2.C_7H_6O_3$. Glasglänzende, sechsseitige Tafeln.

Verbindung mit Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Aether oder Alkohol) (HESSE, *A.* 243, 146). Kaum löslich in Wasser. Wird durch Säuren in die Komponenten zerlegt.

6. **Cinchonin** $C_{19}H_{22}N_2O = C_9H_7N.C_9H_{11}N(OH).CH_3$ (?). *Vorkommen.* Begleitet das Chinin in den Chinarinden, namentlich in der Huanocorinde. In der Rinde von Remija Purdieana (HESSE, *A.* 225, 218).

Die früher von REGNAULT (*A.* 26, 15) vorgeschlagene und allgemein angenommene

Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ ist durch SKRAUP (*A.* 197, 353) widerlegt worden (vgl. auch HESSE, *A.* 205, 211). — *Darstellung.* Das Cinchonin findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Chinins. Diese werden durch Natron gefällt, der Niederschlag in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst, das auskrystallisirte Cinchonin an H_2SO_4 gebunden und das neutrale Sulfat aus kochendem Wasser umkrystallisiert (HESSE, *A.* 122, 227). — Wird aus der wässerigen Lösung seiner Salze, durch NH_3, in Flocken niedergeschlagen, die bald krystallinisch werden. Krystallisirt aus Alkohol in monoklinen (SCHABUS, *J.* 1854, 509), nach SCHWABE (*J.* 1860, 363) in rhombischen Prismen. Schmelzp.: 255,4° (kor.) (LENZ, *Fr.* 27, 572; vgl. HESSE, *A.* 205, 213). Sublimirt zum Theil unzersetzt; namentlich beim Erhitzen im Wasserstoff- oder Ammoniakstrome sublimirt es in langen, glänzenden Prismen (HLASIWETZ, *A.* 77, 49). Löst sich (nach HESSE) bei 10° in 3810 Thln. und bei 20° in 3670 Thln. Wasser, wenig mehr in kochendem; bei 10° in 140 Thln. und bei 20° in 125,7 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,852); bei 10° in 371 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,7305). 100 Thle. $CHCl_3$ lösen 0,28 Thle.; alkoholhaltiges Chloroform löst mehr (OUDEMANS, *A.* 166, 75). 100 Thle. einer Mischung von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%) lösen bei 15° 5,85 Thle., und 100 Thle. einer Mischung von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 90%) lösen bei 15° 6,20 Thle. Cinchonin (HESSE, *A.* 176, 204). 1 Thl. löst sich bei 15° in 7407 Thln. Xylol und bei 138° in 170 Thln. Xylol (SWAVING, *R.* 4, 186). Rechtsdrehend; bei p = 1 ist für die Lösung in Alkohol (von 95%) $[\alpha]_D = +226,48°$ (HESSE, *A.* 166, 258), in Alkohol von 97% = 226,13° (HESSE, *A.* 182, 143), in absolutem Alkohol = 223,3° (OUDEMANS, *A.* 182, 44). Das Drehungsvermögen in Chloroform nimmt mit der Koncentration rasch ab (OUDEMANS). Für die Lösung in 1 Vol. Alkohol (von 97%) + 2 Vol. $CHCl_3$, bei p = 2,12, t = 20,2° ist $[\alpha]_D = +234° 33'$ (LENZ). — Cinchonin giebt mit Chlorwasser und NH_3 keine grüne Färbung, seine sauren Lösungen fluoresciren nicht. Beim Kochen von Cinchonin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen eine Base $C_{16}H_{18}N_2O_5$, Cinchoninsäure $C_{10}H_7NO_2$ (Chinolincarbonsäure) und dann Chinolsäure $C_9H_6N_2O_6$ (s. Chinolin), Cinchomeronsäure (Pyridindicarbonsäure) und α-Pyridintricarbonsäure (WEIDEL, *A.* 173, 76). Mit CrO_3 und H_2SO_4 entstehen Chinolincarbonsäure, CO_2, etwas Ameisensäure (SKRAUP, *A.* 201, 294) und eine syrupförmige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure, aus welcher durch anhaltendes Erhitzen mit HNO_3 eine kleine Menge eines Nitrooxychinolins resultirt, und die beim Glühen mit Zinkstaub: NH_3, Pyrrol, β-Aethylpyridin, Chinolin und sehr wenig Pyridin liefert (WEIDEL, HAZURA, *M.* 3, 770). COMSTOCK und KÖNIGS (*B.* 17, 1991) erhielten beim Kochen von Chinchonin mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4: Cinchoninsäure und eine Mutterlauge, aus welcher, durch Bromwasser, Tribromoxylepiden $C_{10}H_9Br_3NO$ gefällt wird, während im Filtrat davon ein Körper $C_9H_{13}Br_2NO + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 125°) gelöst bleibt, der aus Wasser in Prismen krystallisirt, gegen 250° unter Gasentwickelung schmilzt, sich sehr leicht in heifsem Wasser, aber sehr schwer in kochendem Alkohol, $CHCl_3$, Aether und Benzol löst. Mit $AgNO_3$ scheidet er 1 Mol. AgBr und beim Kochen ein zweites Mol. AgBr ab. Mit $KMnO_4$ entstehen Cinchotin, Cinchotenin, Ameisensäure (SKRAUP, *A.* 197, 381), Chinolincarbonsäure und Cinchoninsäure. Bei der Oxydation durch CrO_3 und verdünnte Schwefelsäure entstehen: Cincholeupon $C_9H_{17}NO_2$, Cincholeuponsäure $C_8H_{13}NO_4$, Kynurin C_9H_7NO und eine Base $C_{13}H_{16}NO_2$ (SK., *M.* 9, 803). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, werden 41,2% des Stickstoffes als NH_3; 20% des Kohlenstoffes als Oxalsäure und 32% des Kohlenstoffes als CO_2 erhalten (HOOGEWERFF, VAN DORP, *A.* 205, 90). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in saurer Lösung, entsteht Cinchotenin; mit PbO_2 und H_2SO_4 wird Cinchonetin gebildet. — Cinchonin verbindet sich, in der Kälte, mit 2 Atomen Brom. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 150° entstehen CO_2, NH_4Br, C_2Br_6 und ein schwer löslicher Körper (Perbromanthracen $C_{14}Br_{10}$?), der in gelben Blättchen sublimirt (FILETI, *B.* 12, 424). Bei der Oxydation mit Kupferoxyd und Kali entsteht reines Chinolin und ein lösliches Harz, das bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure liefert (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2318). Beim Erhitzen von Cinchonin mit etwas Wasser und Schwefelsäure auf 130° oder beim Schmelzen von Cinchonindisulfat geht Cinchonin in das isomere Cinchonicin über. Beim Erhitzen von Cinchoninsulfat mit Schwefelsäure (von 25%) auf 140° entsteht das isomere Homocinchoninsulfat. Durch Auflösen von Cinchoninsulfat in 10 Thln. Vitriolöl entsteht Isocinchoninsulfat. Bei 2tägigem Kochen von Cinchoninsulfat mit verdünnter H_2SO_4 entstehen vier isomere Basen $C_{19}H_{22}N_2O$ und zwei Basen $C_{19}H_{22}N_2O_2$, aber kein Cinchonicin. Rauchende Schwefelsäure erzeugt Cinchoninsulfonsäure. Bei langem Stehen mit höchst konc. HCl (oder HBr), in der Kälte, entsteht Hydrochlorcinchonin $C_{19}H_{23}ClN_2O$ (resp. $C_{19}H_{23}BrN_2O$). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° entsteht erst Apocinchonin, dann Diapocinchonin und zuletzt Hydrochlorapocinchonin. Ebenso wirkt HBr. Zerfällt, beim Behandeln mit Kali, in Chinolin und einen festen Körper, aus dem sich, bei weiterer Einwirkung, eine flüssige Base C_7H_9N (Lutidin?) abspaltet; daneben entstehen Essigsäure und Buttersäure (BUTLEROW, WYSCHNEGRADSKY,

Ж. 10, 244). Bei der Destillation von Cinchonin mit festem Kali entstehen Pyrrol und Basen der Reihen $C_nH_{2n-5}N$ (Pyridinreihe) und $C_nH_{2n-11}N$ (Chinolinreihe) (WILLIAMS, *J.* 1855, 548). OECHSNER (*A. ch.* [5] 27, 454) erhielt bei dieser Reaktion 2 Lutidine und 2 Collidine, β-Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$, Chinolin C_9H_7N und daneben Methylamin, etwas Amylacetat $C_2H_3O_2.C_5H_{11}$, aber weder Pyrrol, noch Pyridin oder Pikolin. Bei 8—10stündigem Erhitzen von 6 g Cinchonin mit 6 g NaOH und 60 ccm absolutem Alkohol auf 130° entsteht eine ölige, nicht flüchtige Base $C_{20}H_{26}N_2$ (MICHAEL, *Am.* 7, 186). $C_{19}H_{22}N_2O + C_2H_5.ONa = C_{18}H_{21}N_2O(C_2H_5) + CHO_2.Na$. Liefert, beim Erhitzen mit Kali, eine blaugrüne Schmelze (LENZ, *Fr.* 25, 32). Verhalten des Cinchonins beim Glühen mit Zinkstaub: FILETI, *G.* 11, 20. Durch Säurechloride kann ins Cinchonin leicht ein Wasserstoffatom durch Säureradikale vertreten werden, und mit einem Gemenge von PCl_5 und $POCl_3$ entsteht Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$ s. S. 513. Mit Natriumamalgam liefert Cinchonin Dihydrodicinchonin und Hydrocinchonin. Cinchoninsalze verbinden sich nicht mit Phenol (HESSE, *A.* 182, 163).

Salze: HESSE, *A.* 122, 231. Ci = $C_{19}H_{22}N_2O$. Drehungsvermögen des Cinchonins und der Cinchoninsalze: HESSE, *A.* 166, 253; 176, 228; 182, 143; OUDEMANS, *A.* 182, 55. — $Ci.2HFl + {}^1/_2H_2O$. Vierseitige, rhombische Säulen aus wässerigem Alkohol) (ELDERHORST, *A.* 74, 80). — $Ci.HCl + 2H_2O$. Rhombische Krystalle; löslich in 1 Thl. kaltem und in $^1/_5$ Thl. siedendem Alkohol; in 22 Thln. kaltem und in 3,2 Thln. heifsem Wasser, in 550 Thln. Aether (SCHWABE, *J.* 1860, 363). Löslich bei 10° in 24 Thln. Wasser; bei 16° in 1,3 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,85) und in 273 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,7305) (H.). Spec. Gew. = 1,2342 (H.). Drehungsvermögen in wässeriger Lösung: $[\alpha]_D = +165,5-2,425.p$ (HESSE, *A.* 176, 230); in wässeriger Lösung + 2 Mol. HCl ist $[\alpha]_D = +214-1,72.p$ (HESSE, *A.* 182, 145; vgl. *A.* 166, 258; 176, 229; OUDEMANS, *A.* 182, 55). — $(Ci.2HCl)_2.ZnCl_2 + 2H_2O$. Feine Körner. — $(Ci.3HCl)_2.ZnCl_2 + H_2O$. Rhombische Säulen (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 600). — $Ci.2HCl.HgCl_2$. Kleine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem (HINTERBERGER, *A.* 77, 202). — $Ci.2HCl.SnCl_2$. Blassgelbe Prismen (HESSE). — Aus einer wässerigen Lösung von salzsaurem Cinchonin wird durch neutrales Platinchlorid ein gelber, flockiger Niederschlag erhalten, der wesentlich aus $(Ci.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ besteht. Durch Fällen mit Na_2PtCl_6 wird dieses Salz wasserfrei, als amorpher Niederschlag erhalten, der sich rasch in kleine, orangefarbene Krystalle umwandelt (HESSE, *A.* 207, 310) Enthält die Cinchoninlösung aber freie Salzsäure (3 Mol. auf 1 Mol. Cinchonin), so entsteht das Salz $Ci.2HCl.PtCl_4 + H_2O$ (HESSE, *A.* 205, 214). Dieses Salz ist wasserfrei (SKRAUP) und bildet rhombische, orangerothe Krystalle (HAHN, *J.* 1858, 372). Löslich in 500 Thln. kochenden Wassers, unlöslich in Alkohol (DUFLOS, *Berz. Jahresb.* 12, 218). — $Ci.2HCl.AuCl_3$. Hellgelbes Pulver, schmilzt bei etwas über 100° (HESSE, *A.* 135, 338). — $Ci.HClO_3 + {}^1/_2H_2O$. Schuppen (SERULLAS, *A. ch.* [2] 45, 278). — $Ci.2HClO_4 + H_2O$. Stark glänzende, rhombische Säulen (BÖDECKER, DAUBER, *A.* 71, 59, 66). Zeigt blauen und gelben Dichroïsmus. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 160°. — Ci.2HBr. Rohmboëdrische Krystalle, löslich in Alkohol und sehr leicht in Wasser (LATOUR, *J.* 1870, 834). — $Ci.HJ + H_2O$ (REGNAULT, *A.* 26, 16). Monokline (?) Krystalle (HESSE). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCHWABE). — $Ci.2HJ + H_2O$. Goldgelbe Blättchen (HESSE, *A.* 135, 338). — $Ci.HJ.J_2$. Rothbrauner Niederschlag; krystallisirt aus Alkohol in rothbraunen Nadeln. Leicht löslich in heifsem Benzol (BAUER, *J.* 1874, 861). Hält $1H_2O$ und bildet rhombische Tafeln. Schmelzp.: 90—92°; leicht löslich in heifsem Alkohol. Charakteristisches Salz (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 147). — $Ci_2.HCl.3HJ.J_4$. Rektanguläre, glänzende, braune Prismen. Schmelzp.: 96 bis 97°. Aeufserst leicht löslich in Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* (2) 15, 82). — Ci.HJ.J + $2H_2O$. Safrangelbe Krystallblätter (BAUER). — $Ci.HJ.HgJ_2$ (?) (GROVES, *J.*, 1858, 363). — $Ci.2HJ.HgJ_2$. (CAILLOT, *Berz. Jahresb.* 10, 193). — $Ci.2HJ.Hg(CN)_2$ (?) (CAILLOT). — $Ci.HJO_3$. Lange, seidenartige Fasern. Verpufft heftig bei 120° (REGNAULT, *A.* 26, 35). — $Ci.HNO_3 + {}^1/_2H_2O$. Monokline Krystalle; löslich in 26,4 Thln. Wasser bei 12° (HESSE). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Rechtsdrehend (OUDEMANS).

$Ci_2.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Rhombische Prismen; 1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich bei 16° in 157 Thln. Wasser (HESSE). Hält $1H_2O$ und löst sich in 205 Thln. kalten Wassers (HOW, *J.* 1855, 571. — $Ci_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Rhombische (SCHWABE), monokline Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 509). Löslich bei 13° in 65,5 Thln. Wasser und bei 11° in 5,8 Thln. Alkohol (von 80%) (HESSE). Löslich in 14 Thln. heifsen Wassers; in 1,5 Thln. heifsen Alkohols (von 80%) (SCHWABE). Drehungsvermögen: in wässeriger Lösung $= +170,3-0,855.p$; in Alkohol von 97% $= +193,29-0,374.p$ (HESSE, *A.* 176, 231; vgl. *A.* 166, 258; 182, 144; OUDEMANS). — $Ci.H_2SO_4 + 4H_2O$. Rhombenoktaëder; löslich bei 14° in 0,46 Thln. Wasser und in 0,9 Thln. Alkohol (vom spec. Gew. = 0,85) (BAUP, *Berz. Jahresb.* 5, 242). — $Ci_8.6H_2SO_4.6HJ.J_{10} + 12H_2O$. Undeutliche, braune Warzen. Schmelzp.: 140—145°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, äufserst leicht in

heifsem, wird aber hierbei zersetzt (JÖRGESEN, *J. pr.* [2] 14, 365). — $Ci_4.2H_2SO_4.4HJ.J_{10}$. Dünne, braune Blätter oder dickere, fast schwarze, monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich in siedendem Weingeist (JÖRGENSEN). — $Ci_2.H_2SO_4.2HJ.J_6$. Schwarze Prismen; ziemlich leicht löslich in heifsem Weingeist (J.). — $Ci_2.H_2SeO_4.HJ.J_6$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 69). — $Ci_2.H_2Cr_2O_7$. Kleine, ockergelbe Prismen (HESSE). Löslich in 80 Thln. siedenden Wassers (ANDRÉ, *J.* 1862, 375). Zersetzt sich im feuchten Zustande leicht am Lichte und ebenso in der Wärme. — $Ci_2.H_3PO_4 + 12H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (HESSE). — $Ci.HVdO_3$. Nadeln oder Tafeln (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 235). — $Ci_2.H_3AsO_4 + 12H_2O$. Lange Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (HESSE).

Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Prismen; 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 10° in 104 Thln. Wasser. Drehungsvermögen: OUDEMANS; in der Lösung von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%) ist $[\alpha]_D = + 165,46 - 0,763.$ p (HESSE, *A.* 176, 232). — $(C_{19}H_{22}N_2O)_4.2C_2H_2O_4.4HJ.J_{10}$. Schwarze, glänzende, rhombische (?) Prismen und Blätter (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 74). — Succinat $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6$. Krystallisirt mit $1H_2O$ in grofsen Krystallen und mit $1^1/_2 H_2O$ in langen Nadeln (HESSE. — Roccellat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_{17}H_{32}O_4$ (?) HESSE). — Malat. Das Salz der inaktiven Aepfelsäure (aus Fumarsäure und Wasser) schmilzt bei 135—140°; $[\alpha]_D = + 141—145°$ (A. PICTET, *B.* 14, 2649). — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln (ARPPE, *J.* 1851, 467). 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 33 Thln. Wasser bei 16° (HESSE). — Antimonoxydtartrat: HESSE. — Ditartrat $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Krystalle (PASTEUR, *J.* 1853, 419). Löslich in 101 Thln. Wasser bei 16° (HESSE), leicht in Alkohol. — Linksweinsaures Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + H_2O$. Feine Nadeln; sehr wenig löslich in Wasser; löslich in 338 Thln. absoluten Alkohols bei 19° (PASTEUR). — Citrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_3.C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Lange Prismen; 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 48,1 Thln. Wasser bei 12° (HESSE). — Dicitrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Kleine Prismen, löslich in 55,8 Thln. Wasser bei 15° (HESSE). — $C_{19}H_{22}N_2O.4HCN.Fe(CN)_2 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend (DOLLFUS, *A.* 65, 226). — $C_{19}H_{22}N_2O.3HCN.Fe(CN)_3 + 2H_2O$ (bei 100°). Citronengelbe Spiefse (D.). — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCN)_2.Pt(CN)_2$. Farblose Nädelchen; löslich in Alkohol, schwer in Aether (MARTIUS, *A.* 117, 376). — Cyanurat $C_{19}H_{22}N_2O.C_3H_3N_3O_3 + 4H_2O$. Kleine Krystalle. Schmilzt bei 254° unter Zersetzung (CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] 38, 227). Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol. — Dicyanurat $C_{19}H_{22}N_2O.(C_3H_3N_3O_3)_2 + 10H_2O$. Schmilzt bei 286° unter Zersetzung (CL., P.). — $C_{19}H_{22}N_2O.HCNS$. Glänzende Nadeln (DOLLFUS). — Harnsaures Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O.C_5H_4N_4O_3 + 4H_2O$. Lange Prismen, ziemlich schwer löslich in Wasser (ELDERHORST, *A.* 74, 81). — Pikrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.[C_6H_3(NO_2)_3O]_3$. Gelber Niederschlag (HESSE). — Benzoat $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_6O_2$. Kleine Prismen, löslich in 163 Thln. Wasser von 15° (HESSE).

Alloxan-Cinchonindisulfit $C_{19}H_{22}N_2O + 2H_2SO_3 + 2C_4H_2N_2O_4$ (PELLIZZARI, *A.* 248, 151).

Cinchonindibromid $C_{19}H_{22}Br_2N_2O + H_2O$. *Bildung.* Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf salzsaures Cinchonin (LAURENT, *J.* 1849, 376; vgl. KOPP, *J.* 1876, 822). — *Darstellung.* Man tröpfelt eine Lösung von 21 g Brom in 80 g $CHCl_3$ in eine abgekühlte Lösung von 20 g Cinchonin in 320 g $CHCl_3$ und 160 g Spiritus und verdunstet den Alkohol. Es krystallisirt dann ein Salz aus, das man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit HBr reinigt und dann durch NH_3 zerlegt (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1995; 19, 2854). — Krystalle (aus CS_2 + Alkohol). Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich bei 110°. Liefert, mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4, Cinchoninsäure. Beim Kochen mit Silberlösung scheidet sich allmählich AgBr ab. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali in Dehydrocinchonin $C_{19}H_{20}N_2O$ und HBr gespalten. Liefert mit Kali oder Silberoxyd Oxycinchonin (?), nach KOPP (*J.* 1874, 822) Dioxycinchonin. — $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HCl$. Isomorph mit $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HBr$. — $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.HBr$ (K., C.).

Vielleicht entstehen beim Bromiren von Cinchonin zwei isomere Dibromderivate (α und β), die aber die gleichen Spaltungsprodukte liefern und sich auch gegen Lösungsmittel und Säuren gleich verhalten (C., K., *B.* 20, 2515). Das β-Derivat krystallisirt wasserfrei.

Hydrochlorcinchonin $C_{19}H_{23}ClN_2O$. *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von 1 Thl. salzsaurem Cinchonin mit 10 Thln. Salzsäure (bei — 17°) gesättigt (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2519). — Schmelzp.: 212—213°. Zerfällt, bei 10—12stündigem Kochen mit 2 Thln. KOH und 30 Thln. Alkohol, in HCl, Isocinchonin und wenig Cinchonin.

Hydrobromcinchonin $C_{19}H_{23}BrN_2O$. *Bildung.* Bei zweitägigem Stehen von 20 g Cinchoninhydrobromid mit 100 ccm Bromwasserstoffsäure (bei — 17° gesättigt) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2520). Bei 18stündigem Erhitzen von 1 Thl. Cinchonin mit 7 Thln. höchst konc. HBr, im Rohr, auf 100° (SKRAUP, *A.* 201, 324). — Schüppchen (aus Alkohol). In Alkohol etwas leichter löslich als Cinchonin. Silberoxyd wirkt erst beim Kochen ein.

Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Isocinchonin und etwas Cinchonin. Bei der Oxydation mit MnO_2 und verdünnter H_2SO_4 entsteht Cinchoninsäure. — $C_{19}H_{23}BrN_2O.2HBr$. Unlöslich in verdünntem HBr.

Methylcinchonin (CLAUS, MÜLLER, *B.* 13, 2290). *Bildung.* Cinchonin verbindet sich lebhaft mit CH_3J (STAHLSCHMIDT, *A.* 90, 219) und noch leichter mit CH_3Br zu $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$. — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Cl.HCl.PtCl_4 + H_2O$. Niederschlag (STAHLSCHMIDT). — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br + H_2O$. *Darstellung.* Man leitet 20 g CH_3Br in die Lösung von 60 g Cinchonin in 1 Liter absoluten Alkohols und lässt 1—1½ Tag stehen. — Grofse, gelbliche, vierflächige Krystalle. In kochendem Wasser nicht sehr leicht löslich. Verliert bei 100° 1 H_2O, bräunt sich bei 245° und schmilzt bei 269° zu einer schwarzen Masse (CL., M.). — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 254° (CL., M.). — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.J_2$. Braune, glänzende Blätter. Schmelzp.: 161—162°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 151).

Methylcinchonin $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$. Wird aus dem Bromid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$ (15 Thle.) durch Erwärmen mit Kalilauge (3 Thle. KHO, 500 Thle. H_2O) auf dem Wasserbade erhalten (CL., M.) — Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 74°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Alkohol und Benzol. Verbindet sich mit Säuren zu klebrigen und harzigen Salzen, die mit den Additionsprodukten $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$ u. s. w. isomer sind. — $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Hellgelbes Pulver. — $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.2HCl.2AuCl_3 + H_2O$. Feines, gelbes Pulver; Schmelzp.: 93°.

Dimethylcinchonin (CLAUS, MÜLLER). $C_{19}H_{22}N_2O.(CH_3Br)_2$ — $C_{19}H_{22}N_2O(CH_3J)_2$. *Darstellung.* Aus Cinchonin und 2 Mol. CH_3J bei 150° (CL., M.). — Gelbe Tafeln oder Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. Hält 1 H_2O (?). In Wasser leichter, in Alkohol schwerer löslich als $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$. Entsteht auch beim Kochen von $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$ mit Alkohol und $CH_3.J$.

Methylcinchoninmethyljodid $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.CH_3J$. *Darstellung.* Aus Methylcinchonin und CH_3J (CL., M.). — Glatte Nadeln, schmilzt unter Bräunung bei 201°. In Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Aethylcinchonin (CLAUS, KEMPERDICK, *B.* 13, 2286; HOWARD, *Soc.* 26, 1183). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl + H_2O$. Linksdrehend (H.). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$. Blassorangefarbener, krystallinischer Niederschlag; sehr schwer löslich in kochendem Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 152). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br$. Rechtsdrehend (H.). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. *Darstellung.* Durch Kochen von Cinchonin mit Alkohol und (1 Mol.) C_2H_5J (CL., K.). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 260° unter starkem Aufschwellen. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.J_2$. Dunkelbraune Prismen. Schmelzp.: 141—142° (JÖRGRNSEN).

Durch Kochen des Jodids $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$ mit Kalilauge erhält man Aethylcinchonin $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$, das sich ölig abscheidet und erst, nach sehr langem Stehen, anfängt Krystalle abzuscheiden, die bei 49—50° schmelzen. Verbindet sich mit Säuren zu syrupförmigen, äufserst löslichen Salzen (CL., K.). — $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag.

Diäthylcinchonin $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5J)_2 + H_2O$. *Darstellung.* Aus Cinchonin und 2 Mol. C_2H_5J bei 150° (CL., K.). — Grofse, tief dunkelgelbe, prismatische Krystalle. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol schwerer als $C_{10}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. Fängt bei 264°, unter Zersetzung, zu schmelzen an. Durch Alkalien wird, langsam in der Kälte, rascher beim Kochen, eine jodfreie Base abgeschieden, die ein rothbraunes, in Aether leicht lösliches Harz bildet. — $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5Br)_2$, siehe Dihydrodicinchonin S. 512.

Aethylcinchoninäthyljodid $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus Aethylcinchonin $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$ und C_2H_5J bei 100° (CL., K.). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 242°. Giebt, beim Kochen mit Kali, eine in Wasser lösliche, in Aether unlösliche Base. — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br.C_2H_5Br$. *Bildung.* Aus $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$ und C_2H_5Br (CLAUS, MÜLLER, *B.* 13, 2294). — Krystalle. Schmelzp.; 197°.

Benzylcinchonin (CLAUS, TREUPEL, *B.* 13, 2294). **Chlorid** $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben salzsaurem Cinchonin und einem tief dunkelrothen Farbstoff, beim Kochen von Cinchonin mit Benzylchlorid und Alkohol. — Glänzende Nadeln. Schmilzt unter Rothfärbung bei 248°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. Behandelt man das Salz mit Silberoxyd, so erhält man das freie Benzylcinchonin $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7(OH)$, welches mit HCl wieder das ursprüngliche Chlorid $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl$ liefert. — Das aus der Base dargestellte Carbonat bildet kleine Nadeln, die bei 115° schmelzen. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl.HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Kocht man das Chlorid $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl$ mit Kalilauge, so erhält man ein isomeres Benzylcinchonin $C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O$, das in Nadeln krystallisirt, bei 117° schmilzt, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Benzol löst (CL., TR.).

— Das Platinsalz $C_{19}H_{21}N_2(C_7H_7)N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$ ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag.

Benzylcinchoninbenzylchlorid $C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O.C_7H_7Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben salzsaurem Benzylcinchonin und einem rothen Farbstoff, beim Kochen von $C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O$ mit Alkohol und Benzylchlorid (CL., T.). — Farblose Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 255°.

Acetylcinchonin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. *Darstellung.* Aus Cinchonin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* 205, 321). — Amorph. Leicht löslich in Aether, Alkohol und $CHCl_3$. In Alkohol (von 97%) gelöst und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = + 139,5°$. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe Krystallaggregate. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.2AuCl_3 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Benzoylcinchonin $C_{26}H_{26}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_7H_5O)N_2O$. *Bildung.* Aus Cinchonin und Benzoylchlorid (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 351). — Amorph. Unlöslich in Wasser; in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren zu leicht löslichen Salzen. — $C_{26}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 140°).

Cinchoninsulfonsäure $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.SO_3$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Cinchonin in rauchender Schwefelsäure (SCHÜTZENBERGER). — Fest, amorph; in Wasser in jedem Verhältniss löslich. — $(C_{38}H_{43}N_4SO_5)_2.Ba$.

Dichlorcinchonin $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine warme, koncentrirte Lösung von salzsaurem Cinchonin fällt salzsaures Dichlorcinchonin aus (LAURENT, *J.* 1847/48, 618). — Das freie Dichlorcinchonin krystallisirt und liefert, bei der Destillation mit Kali, chlorfreies Chinolin. — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HCl$. Isomorph mit salzsaurem Cinchonin; löslich in 50 Thln. Alkohol. — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Blassgelbes Pulver. — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HBr$. Schwer löslich. — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.HCl.6Cl$ (?). *Darstellung.* Durch Aussetzen an die Sonne einer mit Chlor gesättigten Lösung von 15 g Cinchonin in 4 l salzsäurehaltigen Wassers (FILETI, *B.* 12, 423). — Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln aufser in Eisessig.

Bromcinchonin $C_{19}H_{21}BrN_2O$. *Bildung.* Durch Behandeln einer salzsauren Cinchoninlösung mit Brom entstehen in Alkohol lösliche Salze des Bromcinchonins und in Alkohol unlösliche Salze des Anderthalbromcinchonins $C_{38}H_{41}Br_3N_4O_2$ (?) (LAURENT). — Monobromcinchonin wird nach A. KOPP (*J.* 1876, 822) dargestellt durch Eintragen einer alkoholischen Bromlösung in eine Lösung von salzsaurem Cinchonin in verdünntem Alkohol. — Krystalle. Geht, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Oxycinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_2$ (?) über, das in Prismen krystallisirt, bei 205° schmilzt und sich leicht in Alkohol, weniger in Aether löst (KOPP).

Dihydrodicinchonin $(C_{19}H_{23}N_2O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrocinchonin, beim Behandeln einer essigsauren (oder schwefelsauren) Cinchoninlösung mit Natriumamalgam (ZORN, *J. pr.* [2] 8, 293) oder auch, aber weniger vortheilhaft, mit Zn und H_2SO_4 (SKRAUP, *B.* 11, 312; vgl. SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 348; HOWARD, *Soc.* 26, 1179). — *Darstellung.* Die bei der Reduktion abgeschiedene Oelschicht wird in alkoholhaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit NH_3 gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, wobei Dihydrodicinchonin zurückbleibt (ZORN). — Kleine Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 257—258° (SKRAUP). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $C_{38}H_{46}N_4O_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln (Z.).

Beim Erhitzen von Dihydrodicinchonin mit Aethylbromid auf 100° entstehen, nach ZORN, ein rother Farbstoff und das Cinchoninadditionsprodukt $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5Br)_2$, welches aus Wasser in Rhomboëdern krystallisirt, sich sehr leicht in Wasser, aber fast gar nicht in Alkohol löst.

Hydrocinchonin $C_{19}H_{24}N_2O$. *Bildung.* Siehe Dihydrodicinchonin. Entsteht nicht durch Behandeln von Dihydrodicinchonin mit Wasserstoff (SKRAUP). — *Darstellung.* Man versetzt eine essigsaure Lösung von Cinchonin mit Alkohol, erhitzt und trägt Natriumamalgam ein. Es muss genügend Alkohol vorhanden sein, so dass das freiwerdende Cinchonin gelöst bleibt. Man fällt mit Wasser und entzieht dem Oele das Hydrocinchonin durch Aether (ZORN). — Feste, amorphe Masse; scheidet sich beim Fällen der verdünnten, salzsauren Lösung mit Kali und Stehenlassen zuweilen in dicken Tafeln aus (SKRAUP). Ist eine stärkere Base als Cinchonin, liefert aber nur amorphe Salze.

Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von salzsaurem Hydrocinchonin entsteht **Hexachlorhydrocinchonin** $C_{19}H_{18}Cl_6N_2O + \frac{1}{2}H_2O$, das aus der Lösung durch Wasser gefällt werden kann, während Tetrachlordispolin $C_{11}H_7Cl_4N$ gelöst bleibt (ZORN). Das Hexachlorhydrocinchonin ist gelb, amorph, löst sich leicht in Alkohol und koncentrirten Säuren, aber nicht in Wasser und Aether.

Versetzt man eine Lösung von Hydrocinchonin in schwacher Salpetersäure allmählich mit rauchender Salpetersäure, so entsteht **Tetranitrohydrocinchonin** $C_{19}H_{20}(NO_2)_4N_2O$,

das aus der Lösung durch Wasser gefällt werden kann. Es ist ein gelbes, amorphes Pulver, das sich nicht in Alkohol, Aether und Benzol, wohl aber in koncentrirten Säuren löst (ZORN).

Mit Aethylbromid verbindet sich Hydrocinchonin bei 100° zu einer in Wasser löslichen amorphen Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O(C_2H_5Br)_2$ (?), aus welcher durch NH_3 die freie Base ausgefällt wird. Diese vereinigt sich bei 100° mit Aethylbromid zu der amorphen Verbindung $C_{19}H_{22}(C_2H_5)_2N_2O(C_2H_5Br)_2$ (?), welche von rauchender Salpetersäure in das Derivat $C_{19}H_{18}(C_2H_5)_2(NO_2)_4N_2O(C_2H_5Br)_2$ übergeführt wird (ZORN).

Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}N_2Cl$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemisches von 1 Thl. wasserfreiem, salzsaurem Cinchonin und 2 Thln. PCl_5 mit 18—21 Thln. $CHCl_3$ (KÖNIGS, *B.* 13, 286; 18, 2379). $C_{19}H_{22}N_2O + PCl_5 = C_{19}H_{21}N_2Cl + POCl_3 + HCl$. — *Darstellung.* Man erwärmt 30 g trockenes Cinchoninhydrochlorid mit 40 g PCl_5 und 200 g $POCl_3$ auf 50°, bis eine mit Wasser und NH_3 versetzte Probe sich klar mit Aether ausschütteln lässt. Dann versetzt man mit Wasser und übersättigt, unter Abkühlen, mit NH_3. Der gefällte Niederschlag wird abgesogen, dann in warmem Aether gelöst, die filtrirte Lösung verdunstet und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1985). — Breite Nadeln (aus wässerigem Alkohol); rhombische Prismen (BODEWIG, *J.* 1881, 937). Schmelzp.: 72° (KÖNIGS, *B.* 14, 1854). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$; wenig in kochendem Wasser. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$ (KÖNIGS, *B.* 14, 103).

Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$ mit alkoholischem Kali (KÖNIGS, *B.* 14, 1854). Beim Kochen von Cinchonidinchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$ (S. 522) mit alkoholischem Kali (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1987; 18, 1219). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Cinchoninchlorid 24 Stunden lang mit 1 Thl. KOH und 4—5 Thln. absolutem Alkohol, verjagt dann den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung und löst den Rückstand in 1 Thl. Weinsäure und 1 Thl. kochendem Wasser. Das beim Erkalten auskrystallisirende Salz wird durch Soda zerlegt und das freie Cinchen erst aus Aether und dann aus Ligroïn umkrystallisirt (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1985). — Blättchen (rhombische Krystalle aus Ligroïn) (FRIEDLÄNDER, *J.* 1882, 366; GRÜNLING, *B.* 18, 1220). Schmelzp.: 123—125°. Verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 220°, in Apocinchen $C_{19}H_{19}NO$, NH_3 und Methylchlorid. Liefert, beim Behandeln mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4, Cinchoninsäure und einen Körper, aus welchem, durch Bromwasser, Tribromoxylepiden $C_{10}H_6Br_3NO$ ausgefällt wird. Mit Brom entstehen zwei Bromide $C_{19}H_{20}N_2.Br_2$. — $(C_{19}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 120°) (COMSTOCK, KÖNIGS).

Jodmethylat $C_{19}H_{20}N_2.CH_3J$. *Bildung.* Bei eintägigem Stehen von 1 Thl. Cinchen mit 2 Thln. CH_3J und 0,5 Thln. Holzgeist (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 1221). — Monokline Tafeln (aus Holzgeist). Schmilzt bei 186° unter Bräunung. Schwer löslich in Wasser, kaum löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol und in verdünnten Säuren. — $(C_{19}H_{20}N_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Glänzende, rothgelbe Kryställchen (aus verdünnter Salzsäure). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Cinchenbromid $C_{19}H_{20}N_2.Br_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Cinchen in 10 Thln. $CHCl_3$ mit trockenem Brom, gelöst in (10 Vol.) $CHCl_3$ (C., K., *B.* 19, 2858), entstehen 2 Bromide, die man in heifser, verdünnter Bromwasserstoffsäure löst (C., K., *B.* 20, 2512). Beim Erkalten scheidet sich das Salz des α-Dibromids aus.

a. α-Dibromid. Monokline (MUTHMANN, *B.* 20, 2513) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 115°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Dehydrocinchen. — Das Nitrat krystallisirt.

b. β-Dibromid. Trimetrische, sphenoïdisch-hemiëdrische (MUTHMANN, *B.* 20, 2513) Krystalle. Schmelzp.: 133—134°. Liefert, mit alkoholischem Kali, Dehydrocinchen. — Das Nitrat scheidet sich gelatinös aus.

Apocinchen $C_{19}H_{19}NO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cinchen mit koncentrirter Salzsäure auf 220° (KÖNIGS, *B.* 14, 1855). $C_{19}H_{20}N_2 + H_2O = C_{19}H_{19}NO + NH_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt 8—10 g Cinchen mit 40—50 ccm Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) auf 180—190° (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 1226; 20, 2675). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 209—210°. Verflüchtigt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Cinchoninsäure, CO_2, wenig Essigsäure u. a. Säuren. Löslich in Säuren und Alkalien; wird aus der alkalischen Lösung durch CO_2 gefällt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxyapocinchen. Die Verbindungen mit Säuren werden durch Wasser zerlegt. Die Aether des Apocinchens entstehen, beim Kochen von Apocinchen mit Alkyljodiden und Kali. Aus Apocinchen und C_2H_5J — ohne Zusatz von Kali — entsteht aber nur Apocinchenhydrojodid. Die Aether des

Apocinchens werden von Chromsäuregemisch zu Cinchoninsäure oxydirt, während beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Säuren $C_nH_{2n-21}NO_3$ entstehen.

Salze: COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2676. — Das salzsaure Salz ist krystallinisch und ziemlich schwer löslich in Wasser. — $(C_{19}H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt gegen 235° unter Zersetzung. — $C_{19}H_{19}NO.HBr$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 256°. — $C_{19}H_{19}NO.HJ$ (bei 100°).

Methyläther $C_{20}H_{21}NO = C_{19}H_{18}NO.CH_3$. *Bildung.* Bei 10stündigem Kochen von 20 g Apocinchen mit 43 ccm Methylalkohol, 4,3 g KOH und 10,8 g CH_3J (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 2380). Man behandelt das Produkt mit Aether, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und Natronlauge und lässt sie über festem Kali stehen. Dann destillirt man die abfiltrirte ätherische Lösung ab und versetzt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 15 Vol. H_2O). Das auskrystallisirte Sulfat wird durch ein Alkali zerlegt. — Flüssig. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. — $C_{20}H_{21}NO.HCl + {}^1/_2 H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 198°. — Das Sulfat ist schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure, ziemlich leicht in Wasser.

Aethyläther $C_{21}H_{23}NO = C_{19}H_{18}NO.C_2H_5$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 70—71° (COMSTOCK, KÖNIGS). Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 130—140°, in C_2H_5Cl und Apocinchen. Wird von angesäuerter Chamäleonlösung in eine Säure $C_{19}H_{15}NO_4$ umgewandelt.

Acetylapocinchen $C_{21}H_{21}NO_2 = C_{19}H_{18}NO.C_2H_3O$. *Bildung.* Bei 4—5stündigem Kochen von 3 g Apocinchen mit 12 ccm Essigsäureanhydrid (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2677). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 118—119°.

Bromapocinchen $C_{19}H_{18}BrNO$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Apocinchenhydrobromid (in 1 Vol. Eisessig + 1 Vol. $CHCl_3$) mit einer Lösung von Brom (in Eisessig + $CHCl_3$) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2678). — Schmelzp.: 186—188°. Ziemlich schwer löslich in Aether und Ligroïn, ziemlich leicht in absolutem Alkohol und CS_2, leicht in Natronlauge. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Natriumäthylat. Beim Behandeln mit CrO_3 und sehr verdünnter Schwefelsäure entstehen $CHBr_3$ und Cinchoninsäure. — Das Hydrobromid schmilzt gegen 215—216° unter Zersetzung.

Dibromapocinchenäthyläther $C_{21}H_{21}Br_2NO = C_{19}H_{16}Br_2NO.C_2H_5$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g Apocinchenäthyläther in 15 ccm trockenes Brom, unter Abkühlung (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2679). Man entfernt das freie Brom durch $NaHSO_3$, löst das Produkt in warmem, ammoniakhaltigem Weingeist und versetzt die Lösung mit Wasser bis zur Trübung. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden mit verdünnter H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4, 15 Vol. H_2O) ausgekocht und dann mit Aether, unter Zusatz von verdünnter Natronlauge und etwas Alkohol, behandelt. Im Natron löst sich freies Dibromapocinchen. Die ätherische Lösung verdunstet man und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Aether und Alkohol um. — Schmelzp.: 116 bis 118°. Unlöslich in Natronlauge.

Oxyapocinchen $C_{19}H_{19}NO_2$. *Bildung.* Bei energischem Schmelzen von 6 g Apocinchen mit 50 g KOH und 10—15 ccm Wasser (KÖNIGS, *B.* 14, 1858; *B.* 20, 2685) oder mit 8 Thln. Natron (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 2385). Man zerlegt die Schmelze durch verdünnte H_2SO_4, kocht den Niederschlag dreimal mit stark verdünnter H_2SO_4 aus und krystallisirt ihn aus viel Alkohol um. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 267°. Sublimirt unzersetzt. Kaum löslich in verdünnten Säuren; leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren, selbst CO_2, fällbar.

Acetylderivat $C_{21}H_{21}NO_2 = C_{19}H_{18}NO.C_2H_3O$. Schmelzp.: 201—203° (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2685).

Methylapocinchensäure $C_{19}H_{17}NO_3 = CH_3O.C_{17}H_{13}N.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von schwefelsaurem Apocinchenmethyläther mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,38 und 5 Vol. Wasser) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 2383). Man übersättigt die Lösung mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Dann wird die alkalische Lösung nahezu mit HNO_3 neutralisirt und mit wenig Essigsäure angesäuert. — Krystalle (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, in Alkalien und Säuren.

Aethylapocinchensäure $C_{20}H_{19}NO_3 + H_2O = C_2H_5O.C_{17}H_{13}N.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von schwefelsaurem Apocinchenäthyläther mit verdünnter HNO_3 (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 2384). — Krystallisirt aas starkem Alkohol in wasserfreien Nädelchen, aus verdünntem Alkohol mit $1H_2O$. Schmilzt in wasserhaltigem Zustande bei 124—126°, im wasserfreien Zustande aber bei 161—162°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Alkalien und Säuren. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 130° erfolgt Spaltung in CO_2, C_2H_5Cl und Homoapocinchen $C_{17}H_{15}NO$.

Salze: COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2680. — $Ag.C_{20}H_{18}NO_3$. Flockiger Niederschlag,

der nach einigem Erwärmen krystallinisch wird. — $(C_{20}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag aus strohgelben, feinen Nadeln bestehend. Wandelt sich, beim Erwärmen, in kleine, kompakte, orangefarbene Krystalle um.

Säure $C_{19}H_{15}NO_4$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Aethylapocinchensäure, beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Apocinchenäthyläther in 250 Thln. Wasser und etwas H_2SO_4, mit einer 4 procentigen schwefelsäurehaltigen Lösung von 3,5 g $KMnO_4$ (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2683). — Schmilzt unter Zersetzung gegen 230°. Löslich in überschüssigen, verdünnten Mineralsäuren. Zerfällt bei 240° in CO_2 und einen **Körper** $C_{17}H_{13}NO_2$, der aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nädelchen krystallisirt, gegen 223° schmilzt und sich in verdünnten Säuren, Alkalien und in heifser Soda löst.

Homoapocinchen $C_{17}H_{15}NO + xH_2O$. *Bildung.* Bei 5—6 stündigem Kochen von 1 Thl. Aethylapocinchensäure mit 20 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2682). $C_{20}H_{19}NO_2 + HBr = CO_2 + C_2H_5Br + C_{17}H_{15}NO$. Man löst den Niederschlag in wenig überschüssiger Natronlauge und fällt die Lösung durch CO_2. — Krystalle (aus Alkohol von 60%). Wird bei 125—130° wasserfrei und schmilzt dann bei 184—185°. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in trockenem Aether, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, sehr leicht in verdünnter Natronlauge. — $C_{17}H_{15}NO.HBr + H_2O$. Gelbe, glänzende Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 221—222°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Oxydationsprodukte des Cinchonins.

a. **Dehydrocinchonin** $C_{19}H_{20}N_2O$. *Bildung.* Bei 16—20 Stunden langem Kochen von 1 Thl. Cinchonindibromid mit 2 Thln. KOH und 30 Thln. Alkohol (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 19, 2856; vgl. H. STRECKER, *A.* 123, 380). Man behandelt das Produkt mit einer zur Lösung ungenügenden Menge verdünnter HCl, fällt die filtrirte Lösung durch NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Schmelzp.: 202 bis 203°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Kaum löslich in Wasser und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, ziemlich leicht in Aether und in heifsem Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 und $POCl_3$, Dehydrocinchoninchlorid $C_{19}H_{19}N_2Cl$. Liefert mit konc. HBr, in der Kälte, Hydrobromdehydrocinchonin $C_{19}H_{21}BrN_2O$. — $C_{19}H_{20}N_2O.HBr$ (bei 130°) Prismen.

Hydrobromdehydrocinchonin $C_{19}H_{21}BrN_2O$. *Bildung.* Bei 8 tägigem Stehen von Dehydrocinchonin mit HBr (bei —17° gesättigt) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2524). — Krystalle. Schmilzt unter Bräunung gegen 235°. — Das Hydrobromid krystallisirt.

Dehydrocinchoninchlorid $C_{19}H_{19}N_2Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Dehydrocinchonin mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 50° (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 19, 2857). Man versetzt das Produkt mit Wasser, dann mit NH_3, löst den gebildeten Niederschlag in Benzol, koncentrirt die Benzollösung und bringt sie dann in ein Kältegemisch. Man lässt die erstarrte Masse luftwarm werden, saugt dann ab, trocknet das Ausgeschiedene auf Thon, löst es in möglichst wenig Benzol und fällt partiell mit Ligroïn, wobei der erste Niederschlag entfernt wird. — Schmelzp.: 148—149°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Zerfällt, durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali, in Dehydrocinchen $C_{19}H_{18}N_2$ und HCl.

Dehydrocinchen $C_{19}H_{18}N_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Man kocht 16 Stunden lang 1 Thl. Dehydrocinchoninchlorid $C_{19}H_{19}ClN_2$ oder α- oder β-Cinchenbromid $C_{19}H_{20}N_2Br_2$ mit 1 Thl. KOH und 6 Thln. Alkohol (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 19, 2857). Man stellt das saure Tartrat des Dehydrocinchens dar, zerlegt dieses durch Soda und krystallisirt die freie Base aus verdünntem Alkohol um. — Lange Nadeln. Schmilzt gegen 60°. Verliert im Vakuum, über H_2SO_4, das Krystallwasser und wird harzig. — $C_{19}H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4$. Sehr schwer lösliche, hellrothe Tafeln. — $C_{19}H_{18}N_2.2HBr$. Kleine Prismen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

b. Nach SCHÜTZENBERGER (*A.* 108, 347) entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Cinchonin ein Oxycinchonin $C_{20}H_{22}N_2O_2$.

c. **Base** $C_{16}H_{18}N_2O_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cinchonin mit Salpetersäure (WEIDEL, *J.* 1875, 770). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Chinolsäure (s. d.) liefert beim Stehen Cinchoninsäure, etwas Cinchomeronsäure u. s. w. Das Filtrat von diesen Krystallen wird mit NH_3 neutralisirt und durch $AgNO_3$ gefällt. Man zerlegt den Niederschlag durch HCl und erhält zunächst Cinchoninsäure und Cinchomeronsäure. Die Mutterlauge davon scheidet, nach 6 Monaten, Krystalle des salzsauren Salzes der Base ab, die man aus stark salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. — Die freie Base reducirt, in der Wärme, sehr leicht FEHLING'sche Lösung. — $C_{16}H_{18}N_2O_5.HCl$. Krystallpulver, sehr löslich in Wasser. — $C_{16}H_{18}N_2O_5.2HCl.PtCl_4$ (bei 110°). Gelber, flockiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. Schwer löslich in Wasser. — $C_{16}H_{18}N_2O_5.HNO_3$. Ziemlich grofse Prismen; sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{16}H_{18}N_2O_5)_2.H_2SO_4$ (bei 110°). Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

d. **Cinchonetin.** *Darstellung.* Man kocht Cinchonin mit verdünnter Schwefelsäure und PbO_2, bis die Lösung durch Alkalien nicht mehr gefällt wird, dann entfernt man die gelöste Schwefelsäure durch $PbCO_3$ und in Lösung gegangenes Blei durch H_2S (MARCHAND, *Berz. Jahresb.* 25, 508). — Tiefviolette Masse; löslich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe, unlöslich in Aether. Wird mit Alkalien purpurfarben.

e. **Cinchotenin** $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Ameisensäure, beim Behandeln von Cinchonin mit $KMnO_4$ (WILLM, CAVENTOU, *A. Spl.* 7, 249; HESSE, *A.* 176, 232; SKRAUP, *A.* 197, 376). — *Darstellung.* Je 100 ccm einer Lösung von 200 g Cinchonin in 2 l Wasser und 90 g H_2SO_4 werden, unter Abkühlung, mit 285 ccm einer 5 procentigen Chamäleonlösung versetzt und die filtrirte Lösung mit Natron gefällt. Das alkalische Filtrat (von 200 g Cinchonin) wird nahezu mit H_2SO_4 und dann völlig mit CO_2 neutralisirt, auf $1^1/_2$ l eingedampft und mit dem $1^1/_2$ fachen Volumen Alkohol gefällt. Das vom Kaliumsulfat getrennte Filtrat dunstet man ein und krystallisirt das ausgeschiedene Cinchotenin aus Wasser um. Durch Versetzen der wässerigen Lösung mit $PbCO_3$ und Einleiten von H_2S wird die Lösung entfärbt (SKRAUP). — Nadeln oder glänzende Blätter. Schmelzp.: 197—198° (S.). Hält $3^1/_2 H_2O$ (?) (S.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. Löslich in Säuren und Alkalien; wird aus der Lösung in Barytwasser durch CO_2 völlig ausgefällt. Rechtsdrehend; für die Lösung in 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%) und $p = 2$ ist $[\alpha]_D = 135{,}48°$ (H.). Die wässerige Lösung wird von Bleiessig schwach gefällt; mit $CuSO_4$ und $AgNO_3$ entstehen Fällungen. Wird von $KMnO_4$, in der Kälte, nicht angegriffen, leicht in der Wärme. — $C_{18}H_{20}N_2O_3.2HCl.PtCl_4$. Grofse, orangegelbe Prismen (S.). — $C_{18}H_{20}N_2O_3.2HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln (HESSE, *B.* 11, 1984).

f. **Cincholeuponsäure** $C_8H_{13}NO_4 + H_2O = NH\langle{}^{CH_2 \quad CH_2.CH_2}_{C(CH_3,CO_2H).CH.CO_2H} + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Oxydation von Cinchonin durch CrO_3 (und verdünnte H_2SO_4) (SKRAUP, *M.* 9, 786). Man fällt das Chromoxyd durch NH_3, entfernt dann NH_3 und H_2SO_4 durch Baryt und schlägt durch $CuSO_4$ die Cinchoninsäure nieder. Das Filtrat vom Kupferniederschlage wird mit H_2S behandelt, dann mit Baryt neutralisirt und zum Syrup eingedampft, den man mit dem $2^1/_2$ fachen Volumen heifsen Alkohols vermischt. Das gefällte Baryumsalz wird wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Aus dem Baryumsalze stellt man ein Bleisalz dar und reinigt auch dieses durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Man zerlegt das Bleisalz durch H_2S, bindet die freie Säure an HCl, krystallisirt das Hydrochlorid wiederholt aus verdünnter HCl um und zerlegt es durch die theoretische Menge Ag_2O. Entsteht auch bei der Oxydation von Cincholeupon $C_9H_{17}NO_2$ durch CrO_3 und verdünnte H_2SO_4 (SKRAUP). — Krystallisirt, beim Verdunsten der wässerigen Lösung an der Luft, in dicken, monoklinen (?) Prismen. Schmilzt bei 125—127° unter Gasentwickelung. Sehr leicht löslich in Wasser. Unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in säurehaltigem Alkohol. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht bei 120—130° ein amorphes **Acetylderivat** $C_8H_{12}(C_2H_3O)NO_4$, dessen Bleisalz amorph ist, sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol löst, und dessen Kupfersalz ein grüner Niederschlag ist. Beim Erhitzen von cincholeuponsaurem Blei mit Zinkstaub entsteht eine kleine Menge Pyridin und vielleicht etwas Pikolin. Liefert ein Nitrosoderivat. — $Pb(C_8H_{12}NO_4)_2$. Pulver. In jedem Verhältniss löslich in Wasser. — $C_8H_{13}NO_4.HCl$. Sehr kleine, weingelbe, trimetrische (LIPPITSCH, *M.* 9, 797) Prismen und Tafeln. Schmilzt unter Verlust von HCl bei 192—194°. Rechtsdrehend; für eine 4,1 procentige, wässerige Lösung und bei $t° = 18{,}7°$ ist $[\alpha]_D = 34{,}4°$. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in HCl.

Nitrosocincholeuponsäure $C_8H_{12}N_2O_5 = C_8H_{12}(NO)NO_4$. *Bildung.* Man vermischt die Lösung von 10 Thln. cincholeuponsaurem Baryum in 50 Thln. Wasser mit einer gesättigten Lösung von 3 Thln. $NaNO_2$ und dann allmählich mit 4 Thln. Salzsäure (von 40%) (SKRAUP, *M.* 9, 793). Man lässt 12—24 Stunden stehen und schüttelt dann 15—20 Mal mit je 200 ccm Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet, der Rückstand mit heifsem Wasser übergossen und mit Baryt genau neutralisirt. Man koncentrirt die Lösung des Baryumsalzes und fällt sie mit Alkohol. Aus dem Baryumsalz entfernt man eine Beimengung durch Bleizucker, entfernt dann das gelöste Blei und den Baryt durch die theoretische Menge H_2SO_4. — Trimetrische (LIPPITSCH, *M.* 9, 795), sehr kleine Prismen und Tafeln. Schmelzp.: 161—163°. Schwierig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Wird von warmer konc. HCl leicht zerlegt in salpetrige Säure und Cincholeuponsäure. — $Ba.C_8H_{10}N_2O_5$ (bei 115°). Amorph; sehr zerfliefslich. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt.

g. **Cincholeupon** $C_9H_{17}NO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei der

Oxydation von Cinchonin durch CrO_3 und verdünnte H_2SO_4 (SKRAUP, *M.* 9, 809). — *Darstellung.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des cincholeuponsauren Baryums wird mit dem 3—4fachen Volumen Wasser verdünnt und dann fraktionnirt mit $AuCl_3$ gefällt. Man giebt so lange $AuCl_3$ hinzu, bis die Lösung hellgelb geworden ist. Im Niederschlage befindet sich die Base $C_{13}H_{16}NO_2$. Das Filtrat wird mit $AuCl_3$ ausgefällt und das Filtrat davon sofort durch SO_2 reducirt. Man dampft das goldfreie Filtrat stark ein und fällt mit $AuCl_3$. In diesem Niederschlage befindet sich das Cincholeupon. — Das Cincholeupon, aus dem Sulfat durch Baryt abgeschieden, wird von HNO_3 sehr schwer angegriffen, aber leicht von $KMnO_4$, gar nicht von Natriumamalgam. Koncentrirte Salzsäure wirkt bei 210° nicht ein, ebensowenig HJ (spec. Gew. = 1,96) bei 180°. Mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 entsteht sehr langsam Cincholeuponsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Aethylpyridin. Liefert ein Nitrosoderivat und ein Acetylderivat. — $C_9H_{17}NO_2.HCl$. Grofse, weingelbe, trimetrische (LIPPITSCH, *M.* 9, 806) Krystalle. Schmilzt bei 198—200° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in HCl, unlöslich in Aether. — $(C_9H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3^1/_2 H_2O$. Grofse, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$. Fällt aus unreinen Lösungen als ein allmählich erstarrendes Oel aus. Glänzende, gelbe Blättchen. Schmilzt bei 203° unter Gasentwickelung. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser.

Nitrosocincholeupon $C_9H_{16}N_2O_3 = C_9H_{16}(NO)NO_2$. *Bildung.* Man versetzt salzsaures Cincholeupon mit 1 Mol. $NaNO_2$, dann mit 1 Mol. HCl, erwärmt und schüttelt hierauf mit Aether aus (SKRAUP, *M.* 9, 817). — Blättchen. Schmelzp.: 83—84°. — $Ca(C_9H_{15}N_2O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. Mäfsig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dimethylcincholeupon, *Bildung.* Aus Cincholeupon, CH_3J und Holzgeist bei 100° (SKRAUP). — $C_9H_{16}NO_2(CH_3)_2Cl.AuCl_3$. Schuppen. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Acetylcincholeupon $C_{11}H_{19}NO_3 = C_9H_{16}NO_2.C_2H_3O$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von salzsaurem Cincholeupon mit Essigsäureanhydrid (SKRAUP, *M.* 9, 813). — Trimetrische (LIPPITSCH, *M.* 9, 814) Prismen. Schmelzp.: 121°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether, leicht in Alkalien und in Soda. — Einbasische Säure. — $Ag.\bar{A} + ^1/_2 H_2O$. Krystallkörner oder Krusten.

Cinchotenicin $C_{18}H_{20}N_2O_3$. *Bildung.* Schwefelsaures Cinchotenin wandelt sich beim Schmelzen in Cinchotenicinsulfat um (HESSE, *B.* 11, 1983). — Cinchotenicin ist eine dunkelbraune, amorphe Masse. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, verdünnten Säuren und Alkalien; unlöslich in Aether. Schwach rechtsdrehend. — Das Platinsalz ist gelb, amorph, in Wasser leicht löslich; das Goldsalz ist ein gelber, amorpher, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Apocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Diapocinchonin, bei 6—10-stündigem Erhitzen von Cinchonin mit (5 Thln.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140 bis 150° (HESSE, *A.* 205, 330). Man neutralisirt den Röhreninhalt nahezu mit NH_3, giebt das gleiche Volumen Alkohol hinzu, erhitzt zum Kochen und fällt mit NH_3. Hierbei scheidet sich Apocinchonin aus, während Diapocinchonin gelöst bleibt. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 209°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether und $CHCl_3$, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Säuren. Rechtsdrehend; in Alkohol (von 97%) gelöst und bei p = 1 ist $[\alpha]_D = +160°$. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Schwefelsäure, in Apocinchonicin um. — Salze und Drehungsvermögen derselben: OUDEMANS: *R.* 1, 175. Ap = $C_{19}H_{22}N_2O$. — Ap.HCl + $2H_2O$. — Ap.2HCl.$PtCl_4$ + $2H_2O$ (H.). Amorpher, dunkelgelber Niederschlag. — Ap.$HClO_3$. — Ap.$HClO_4$ + H_2O. — Ap.HBr + H_2O. — Ap.HJ + H_2O. — $Ap_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln; leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in kaltem Wasser (H.). Hält $3H_2O$ (O.). — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. *Darstellung.* Aus Apocinchonin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +71,4°$. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag.

Apocinchonicin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Apocinchonindisulfat $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4$ auf 130—140° (HESSE). — Harz; sehr unbeständig. Inaktiv. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und verdünnten Säuren. Wird aus der sauren Lösung durch Alkalien gefällt. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. — Das Oxalat ist amorph (Unterschied von Cinchonicin).

Diapocinchonin $C_{38}H_{44}N_4O_2$. *Bildung.* Siehe Apocinchonin (HESSE, *A.* 205, 333). Entsteht auch bei längerem Behandeln von Apocinchonin mit Salzsäure. — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Apocinchonins wird mit HCl neutralisirt, der Alkohol verdunstet, die Flüssigkeit hierauf mit NH_3 übersättigt und mit Aether

ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit absolutem Aether, wobei etwas Apocinchonin ungelöst bleibt. — Blassgelbes, amorphes Pulver; wird aus der sauren Lösung durch Alkalien harzig gefällt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = + 20^0$. — $C_{38}H_{44}N_4O_2.(2HCl.PtCl_4)_2 + 4H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. — Das neutrale Oxalat ist amorph, leicht löslich in $CHCl_3$.

Diacetylderivat $C_{42}H_{48}N_4O_4 = C_{38}H_{42}(C_2H_3O)_2N_4O_2$. Gelblicher Firniss (HESSE). Ist in alkoholischer Lösung inaktiv, in salzsaurer Lösung rechtsdrehend. — $C_{42}H_{48}N_4O_4(2HCl.PtCl_4)_2 + 4H_2O$. Orangegelber, flockiger Niederschlag. — $C_{42}H_{48}N_4O_4(HCl.AuCl_3)_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag.

Hydrochlorapocinchonin $C_{19}H_{23}ClN_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Cinchonin (ZORN, *J, pr.* [2] 8, 280) oder Apocinchonin (HESSE, *A.* 205, 348) mit bei — 17° gesättigter Salzsäure auf 140—150°. Wird der Röhreninhalt mit dem halben Volumen Wasser versetzt, so krystallisirt salzsaures Hydrochlorapocinchonin aus. — Nadeln. Schmelzp.: 197° (H.). Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Natron, schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und absolutem Alkohol; sehr leicht in verdünnten Säuren, Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = $\frac{1}{2}$ ist $[\alpha]_D = + 205,4^0$ (H.); 211 bis 212° (OUDEMANS, *R.* 1, 108). Wird in saurer Lösung von $KMnO_4$ sehr schwer angegriffen. Natriumamalgam scheint ein Additionsprodukt zu erzeugen (ZORN). — Salze und Drehungsvermögen derselben: OUDEMANS. — $Hc = C_{19}H_{23}ClN_2O$. — $Hc.HCl + H_2O$. Feine Nadeln, wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Hc.2HCl. Glänzende, sechsseitige Prismen; leicht löslich in reinem Wasser, wenig in salzsäurehaltigem (Z.; H.). — $Hc.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, amorpher Niederschlag (H.). — $Hc.HClO_3$. — $Hc.HClO_4 + xH_2O$. Nadeln; sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Hc.2HBr. — $Hc.NHO_3$. Seideglänzende Nadeln; wenig löslich in Wasser. — $(Hc)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Sehr feine Nadeln; wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Oxalat $C_{19}H_{23}ClN_2O + C_2H_2O_4 + xH_2O$. Seideglänzende Nadeln. Wenig löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{21}H_{25}ClN_2O_2 = C_{19}H_{22}(C_2H_3O)ClN_2O$. Amorpher Firniss (HESSE, *A.* 205, 354). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in Säuren. Wird von alkoholischem Kali rasch verseift. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = + 108,0^0$. — $C_{21}H_{25}ClN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag.

Cinchonicin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cinchonin oder Cinchonidin mit etwas Schwefelsäure (PASTEUR, *J.* 1853, 473); beim Schmelzen von Cinchonin- oder Cinchonidindisulfat (HESSE, *A.* 178, 253); beim Schmelzen von Cinchonintartrat (PASTEUR, *J.* 1853, 422) oder Cinchonidinditartrat (HESSE, *A.* 147, 242); beim Erhitzen von Cinchoninsulfat mit Glycerin (HOWARD, *Soc.* 25, 102) oder von Cinchonin oder Cinchonidin mit Glycerin auf 210° (HESSE, *A.* 166, 277). — *Darstellung.* Man löst gleiche Moleküle Cinchonin und H_2SO_4 in Wasser, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand zum Schmelzen (auf 130°). Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit NH_3 übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der freien Base stellt man das neutrale Oxalat dar, das man wiederholt aus $CHCl_3$ und dann aus Wasser umkrystallisirt (HESSE, *A.* 178, 253). — Gelbliche, zähe Masse, die sich zu Fäden ausziehen lässt. Löslich in Wasser und besonders in Ammoniaksalzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die alkoholische Lösung reagirt stark basisch. Rechtsdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = 46,5^0$ (H.). Die salzsaure Lösung giebt mit Chlorkalk einen weifsen, flockigen Niederschlag. Mit $KMnO_4$ entsteht ein Harz, aber kein Cinchotenin. Wird von Chromsäure zu Cinchoninsäure oxydirt (SKRAUP, *A.* 201, 333).

Salze: HESSE, *A.* 178, 256. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_3.2PtCl_4 + 4H_2O$. Entsteht beim Fällen einer schwach sauren Cinchonicinlösung mit $PtCl_4$ in der Kälte. Gelblichweifser Niederschlag, der sich in ein hellgelbes Krystallpulver umwandelt. Nimmt man die Fällung in stark saurer Lösung vor, so entsteht ein amorpher, hellgelber Niederschlag $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$, der sich in ein dunkel orangerothes Krystallpulver umwandelt. — $C_{19}H_{22}N_2O.HJ$. Prismen (aus Alkohol). Mäfsig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol, unlöslich in Jodkaliumlösung. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + 4H_2O$. Kleine, feine Prismen. Löslich bei 16° in 80 Thln. Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und kochendem Chloroform, wenig in kaltem Chloroform. Rechtsdrehend in alkoholischer Lösung (HOWARD). — Ditartrat $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + H_2O$. Krusten, aus kleinen Prismen bestehend (HOWARD).

Isocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben etwas Cinchonin, bei 12stündigem Kochen von 1 Thl. Hydrobromcinchonindihydrobromid mit 20g KOH und 300 ccm absolutem Alkohol (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2521). Man destillirt den Alkohol ab, übersättigt den Rückstand mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Aus der in den Aether übergegangenen Base stellt man das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz dar. —

Schmelzp.: 125—127°. Kleine Mengen können sublimirt werden. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Essigäther, schwer in Ligroïn, kaum in Wasser. — Das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz bildet Nädelchen, die, unter vorherigem Sintern, gegen 260—262° schmelzen.

Homocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von China Palton (HESSE, *A.* 243, 149). — *Bildung.* Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 140° von 1 Thl. Cinchoninsulfat mit 8 Thln. Schwefelsäure (von 25%) (HESSE). — Gleicht ganz dem Cinchonin. — $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$.

Cinchonibin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben fünf anderen Basen, bei 2tägigem Kochen am Kühler von 1 Thl. reinem Cinchoninsulfat mit 14 Thln. Schwefelsäure (1 Thl. Säure vom spec. Gew. = 1,84 und 1 Thl. H_2O) (JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 747). — *Darstellung.* Man giefst die Flüssigkeit in das 6—7fache Gewicht an Wasser, erwärmt auf 100°, neutralisirt mit Soda und übersättigt stark mit NaOH. Hierdurch werden die meisten Basen gefällt; den Rest gewinnt man durch Neutralisiren des Filtrates mit HCl, Fällen mit phosphorwolframsaurem Natron und Zerlegen des Niederschlages durch $Ca(OH)_2$. Die gefällten Basen werden bei 30—40° getrocknet und dann wiederholt und anhaltend mit Aether geschüttelt. Hierbei löst sich A, und B bleibt ungelöst. Die ätherische Lösung (A) wird verdunstet und der ätherfreie Rückstand mit HCl neutralisirt. Nach 24stündigem Stehen filtrirt man das ausgeschiedene Cinchoniginsalz ab; das Filtrat liefert, beim Eindampfen, eine weitere Menge dieses Salzes. Die Mutterlauge liefert, auf Zusatz von KJ und jodfreiem HJ, das saure Hydrojodid des Cinchonilins. B wird in kochendem, starkem Alkohol gelöst und die Lösung bis zur Krystallisation verdampft. Dann giefst man sofort das gleiche Vol. Wasser hinzu und filtrirt nach 24 Stunden die Krystalle (C) ab (Filtrat = D). C wird mit Alkohol von 50% übergossen (das Waschwasser giefst man in D), nach 24 Stunden wird abfiltrirt, dann mit kochendem Wasser übergossen und mit Bernsteinsäure bis zur neutralen Reaktion versetzt. Man verdunstet die Lösung der Succinate bis zur Krystallisation, wodurch bernsteinsaures Cinchonibin abgeschieden wird. Das Filtrat fällt man durch NaOH, löst den Niederschlag in heifsem Wasser und neutralisirt mit HJ, wodurch das Hydrojodid des Cinchonifins auskrystallisirt. D wird abdestillirt, der Rückstand heifs mit HCl neutralisirt, warm filtrirt und eingedampft, wodurch salzsaures α-Oxycinchonin auskrystallisirt. Die Mutterlauge davon fällt man mit NaOH und übergiefst den getrockneten Niederschlag mit Aceton. Das hierbei ungelöst bleibende β-Oxycinchonin bindet man an Bernsteinsäure. — Kleine, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Aether. Für die Lösung (von 0,75%) in Alkohol ist $[\alpha]_D = +175,8°$. — Das Succinat löst sich schwer in kaltem Wasser.

Cinchonifin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Siehe Cinchonibin (JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 747). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Aether. Für die Lösung (von 0,75%) in Alkohol ist $[\alpha]_D = +195°$. — Das Succinat bildet sehr leicht lösliche Nadeln.

Cinchonigin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Siehe Cinchonibin (JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 747). — Prismen. Löslich in Aether. Für die Lösung (von 1%) in Alkohol ist $[\alpha]_D = -60,1°$. — Das Hydrochlorid ist wenig löslich in kaltem Wasser.

Cinchonilin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Siehe Cinchonibin (JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 747). — Krystalle. Löslich in Aether. Für die Lösung (von 1%) in Alkohol ist $[\alpha]_D = +53,2°$. — Das Hydrochlorid bildet sehr leicht lösliche, grofse Prismen. — Das Dihydrojodid ist unlöslich.

α-Oxycinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *Bildung.* Siehe Cinchonibin (JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 748). — Prismatische Nadeln. Für die Lösung (von 1%) in Alkohol ist $[\alpha]_D = +182,56°$. Unlöslich in Aether, löslich in verdünntem Alkohol. — Das Hydrochlorid ist sehr leicht löslich.

β-Oxycinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *Bildung.* Siehe Cinchonibin (JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 748). — Nadeln. Unlöslich in Aether, löslich in verdünntem Alkohol. Für die Lösung (von 1%) in Alkohol ist $[\alpha]_D = +187,14°$. — Das Hydrochlorid ist sehr leicht, das Succinat wenig löslich.

7. **Cinchonidin** $C_{19}H_{22}N_2O$. *Vorkommen.* Begleitet das Chinin in den meisten Chinarinden (WINKLER, *J.* 1847/48, 620; LEERS, *A.* 82, 147; HESSE, *A.* 135, 333; 166, 240; 205, 196; SKRAUP, VORTMANN, *A.* 197, 226). Findet sich namentlich in Cinch. lancifolia, C. Tucujensis, C. succirubra, C. officinalis (HESSE, *B.* 14, 1890). — *Darstellung.* Findet sich sich im sogen. „Chinidin“ des Handels. Dem käuflichen Cinchonidin sind meist Chinin und Homocinchonidin beigemengt. Dieses Cinchonidin wird wiederholt mit kaltem Aether behandelt und dann das Ungelöste an Salzsäure gebunden. Man fällt das salzsaure Salz mit Seignettelösung, löst den Niederschlag mit HCl und fällt in der Kälte mit

NH_3. Ist das Cinchonidin so weit rein, dass im Filtrat von der Fällung mit Seignettesalz durch NH_3 kein Niederschlag mehr entsteht, so krystallisirt man es aus der kleinsten Menge kochenden Alkohols zweimal um, stellt dann das neutrale Sulfat dar und löst dieses in 25 Thln. siedenden Wassers. Sobald die Temperatur der Lösung auf 35° gesunken ist, filtrirt man das Sulfat ab, krystallisirt es noch zweimal aus Wasser um und zerlegt es mit NH_3. Die freie Base wird aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE, *A.* 205, 196; vgl. *A.* 135, 333). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 207,2° (kor.) (LENZ, *Fr.* 27, 564). Löslich bei 15° in 188 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) und bei 13° in 16,3 Thln. Alkohol von 97 % (HESSE, *A.* 205, 198). Nach SKRAUP (*A.* 199, 365) löst sich 1 Thl. Cinchonidin in 5263 Thln. Wasser von 11,5°; in 1782 Thln. kochenden Wassers; in 1053 Thln. absolutem Aether bei 11,5°; in 303 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,935) bei 11,5°; in 21,1 Thln. Alkohol (von 98 %) bei 11,5°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 2222 Thln. und bei 138° in 7,8 Thln. Xylol (SWAVING, *R.* 4, 186). Linksdrehend; für die Lösung in einem Gemisch aus 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97 %) und bei p = 1,1—2,1 und t = 17,8° ist $[\alpha]_D$ = — 107,9° (LENZ; vgl. HESSE, *A.* 176, 219; 181, 137). Giebt mit Chlorwasser und NH_3 keine grüne Färbung; die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, werden 42,2 % des Stickstoffes als NH_3, 23,8—25,7 % des Kohlenstoffes als Oxalsäure, 37,3—38,8 % des Kohlenstoffes als CO_2 erhalten (HOOGEWERFF, VAN DORP, *A.* 204, 90). Es entsteht bei dieser Oxydation auch Cinchotenidin (SKRAUP, VORTMANN, *A.* 197, 237). Liefert mit HNO_3 dieselben Oxydationsprodukte wie Cinchonin (WEIDEL, *J.* 1875, 772). Verhält sich gegen CrO_3 wie Cinchonin, wird nur schwerer angegriffen uud giebt etwas weniger Cinchoninsäure (SKRAUP, *A.* 201, 300). Beim Erhitzen mit etwas Schwefelsäure auf 130° oder mit Glycerin auf 200° geht Cinchonidin in Cinchonicin über. Wandelt sich, beim Auflösen in Vitriolöl, in Isocinchonidin um. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen erst Apocinchonidin und etwas β-Cinchonidin und dann Hydrochlorapocinchonidin. Beim Erhitzen mit Kali entsteht eine bräunlichrothe Schmelze, die blau und schliefslich grau wird (LENZ, *Fr.* 25, 32). Liefert, beim Erhitzen mit Kali, Chinolin (LEERS). Brom wirkt substituirend. Salzsaures Cinchonidin liefert mit PCl_5 Cinchonidinchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$ (s. S. 522).

Verbindung mit Benzol: $C_{19}H_{24}N_2O + C_6H_6$ (WOOD, BARRET, *J.* 1883, 1348).

Salze: HESSE, *A.* 135, 333; LEERS. Drehungsvermögen der Salze: OUDEMANS, *A.* 182, 56. Ci = $C_{19}H_{22}N_2O$. — Ci.HCl + H_2O. Grofse Doppelpyramiden. Krystallisirt trimetrisch (FOCK, *J.* 1882, 1109). 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 10° in 38,5 Thln. Wasser und in 325 Thln. Aether; bei 20° in 20,1 Thln. Wasser (H.); bei 17° in 27 Thln. Wasser (LEERS). Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Aus der Lösung in $CHCl_3$ scheiden sich, bei längerem Stehen, Prismen einer sehr unbeständigen Verbindung des Salzes mit $CHCl_3$ ab (HESSE, *A.* 176, 220). Linksdrehend; das Drehungsvermögen schwankt sehr je nach dem Lösungsmittel (HESSE, *A.* 176, 182; *B.* 14, 1891; OUDEMANS). — Scheidet sich aus einer koncentrirten, ziemlich übersättigten Lösung mit $2H_2O$ in langen, asbestartigen Prismen ab (HESSE, *A.* 166, 240). — Ci.2HCl + H_2O. Grofse, monokline Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (LEERS). — Ci.2HCl.$HgCl_2$. Kleine Schuppen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (LEERS). — Ci.2HCl.$PtCl_4$ + H_2O. Blassorangegelbes Krystallpulver; etwas löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. — (Ci.HCl)$_2$.$PtCl_4$ + $2H_2O$. Kleine, orangefarbene Prismen (HESSE, *A.* 207, 310). — Ci.2HCl.$AuCl_3$. Gelber, pulvriger Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 100° (H.). — Ci.2HJ + H_2O. Citronengelbe Prismen (H.). — Ci.HNO_3 + H_2O. Grofse Prismen. Löslich bei 10° in 70,5 Thln. Wasser (H.).

Ci$_2$.$H_2S_2O_3$ + $2H_2O$. Dünne Prismen; löst sich bei 10° in 221 Thln. Wasser (HESSE). — Ci$_2$.H_2SO_4 + $6H_2O$. Glänzende Prismen; löslich bei 12° in 97,5 Thln. (HESSE), bei 22° in 67 Thln. Wasser (HESSE, *B.* 14, 45), sehr leicht in heifsem Wasser. Krystallisirt aus koncentrirten, heifsen Lösungen (1 Thl. wasserhaltiges Salz und 25 Thle. Wasser) in feinen Nadeln (vgl. HESSE, *B.* 14, 1892). Das Drehungsvermögen (nach links) schwankt sehr je nach dem Lösungsmittel (H., *A.* 166, 242; 176, 221; 182, 138; OUDEMANS).

Bestimmung des Cinchonidinsulfats im käuflichen Chininsulfat siehe S. 496 und SCHÄFER, *Fr.* 26, 665. Bestimmung auf optischem Wege. Ist das Drehungsvermögen von 2 g des wasserfreien Gemisches in (10 ccm Normalsalzsäurehaltigem) 25 ccm Wasser = c, so enthält 1 Thl. des (wasserfreien Gemisches) = $\frac{229{,}03 - c}{77{,}9}$ Theile Cinchonidinsulfat (HESSE, *A.* 205, 219).

Ci.H_2SO_4 + $5H_2O$. Lange Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Drehungsvermögen: HESSE, *A.* 176, 222. — Ci.$2H_2SO_4$ + $2H_2O$. Kleine Prismen (HESSE). Drehungsvermögen: HESSE, *A.* 182, 138. — Ci$_{12}$.$9H_2SO_4$.$8HJ$.J_{24} + $8H_2O$. Lange, rhombische, goldgrüne, messingglänzende Blätter (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 371). — Ci$_4$.$2H_2SO_4$.$3HJ$.J_6 + $4H_2O$. Lange, dünne, seidenglänzende, rothgelbe Nadeln (JÖRGENSEN).

— $Ci_8.5H_2SO_4.6HJ.J_{12} + 6H_2O$. Lange, dünne, olivengrüne Nadeln (J.). — $Ci_2.H_2SO_4.HJ.J_4 + H_2O$. Dunkelbraune, stark glänzende Nadeln (J.). — $Ci_{12}.9H_2SeO_4.8HJ.J_{24} + 8H_2O$. Gleicht dem entsprechenden Sulfat (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 69). — $Ci_2.H_2SeO_4.HJ.J_4 + H_2O$. Rothbraune, glänzende Nadeln (J.). — 1 Thl. Cinchonidinchromat löst sich bei 15° in 250 Thln. Wasser (DE VRIJ, *Fr.* 27, 112). — $Ci_3.2H_3PO_4 + 12H_2O$. Mikroskopische Säulen (WINCKLER). — $Ci_2.2H_3PO_4.HJ.J_4$. Dunkelbraune, glänzende Nadeln (JÖRGENSEN). — $Ci_2.2H_3AsO_4.HJ.J_4$. Gleicht dem entsprechenden Phosphat (J.).

Acetat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_4O_2 + H_2O$. Kleine Krystallwarzen, sehr leicht löslich in Wasser (HESSE). — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Lange, asbestartige Prismen. Löslich bei 10° in 252 Thln. Wasser. Krystallisirt auch wasserfrei in kleinen Prismen (HESSE). Drehungsvermögen: HESSE, *A.* 176, 222. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4.2HJ.J_4$. Dünne, rothbraune Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 76). — Succinat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_4 + 2H_2O$. Kleine Prismen (HESSE). — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, ganz unlöslich in Seignettesalzlösung. Löslich bei 10° in 1265 Thln. Wasser (Unterschied und Trennung des Cinchonidins vom Cinchonin) (HESSE). — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6.HJ.J_2$. Dünne, rothbraune Prismen (JÖRGENSEN). — Ditartrat $C_{19}H_{22}N_2O.2C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Lange Prismen; wird von kochendem Wasser zersetzt unter Abscheidung des neutralen Tartrates (HESSE, *A.* 145, 241). — Benzoat $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_6O_2$. Kurze Prismen, löslich bei 10° in 340 Thln. Wasser (HESSE). — Salicylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_6O_3$. Nadeln, löslich bei 18° in 766 Thln. Wasser (HESSE, *A.* 205, 203). — Chininsaures Cinchonidin bildet wasserfreie Nadeln und löst sich bei 15° in 93,6 Thln. Wasser und in 3,7 Thln. Alkohol (von 97%) (H., *A.* 205, 202). — Piperonylsaures Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O.C_8H_6O_4$. Nadeln; leicht löslich in $CHCl_3$, wenig in kaltem Wasser (H., *A.* 243, 146).

Cinchonidin und Phenol $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_6H_6O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Phenol und Cinchonidin in starkem Alkohol (HESSE, *A.* 182, 160). — Glasglänzende, geruchlose Prismen. Verliert leicht Phenol. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.3C_6H_6O$. Glasglänzende Krystalle. Zersetzt sich beim Auflösen in heifsem Alkohol (HESSE). — $(C_{19}H_{22}N_2O).HCl.C_6H_6O + H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von salzsaurem Cinchonidin und Phenol in heifsem Wasser (HESSE, *A.* 181, 54). — Krystallkörner. Löslich bei 15° in 46 Thln. Wasser, leicht in $CHCl_3$, Alkohol und in heifsem Wasser. Rechtsdrehend. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.SO_3.C_6H_6O + 5H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Cinchonidinsulfat in heifsem Phenolwasser oder durch Versetzen der alkoholischen Lösung von $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.3C_6H_6O$ mit Schwefelsäure (HESSE). — Glasglänzende, geruchlose Prismen. Löslich bei 15° in 425 Thln. Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid schwach dunkelgelb.

Cinchonidin und Chinin. Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2.2C_{19}H_{22}N_2O$. Glasglänzende Rhomboëder (HESSE, *A.* 243, 138). Wird die Verbindung in heifsem, verdünntem Alkohol gelöst, so krystallisiren beim Erkalten Rhomboëder $C_{20}H_{24}N_2O_2.7C_{19}H_{22}N_2O$. — Doppelsalze von Cinchonidin und Chinin: H., *A.* 243, 139.

Methylcinchonidin (CLAUS, BOCK, *B.* 13, 2191; vgl. HESSE, *B.* 14, 47). Das Jodid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$ bildet sich schon in der Kälte bei 24stündigem Stehen von Cinchonidin mit Alkohol und CH_3J. — Feine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 248°. — Das daraus dargestellte Chlorid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Cl + H_2O$ bildet feine, seideglänzende Nadeln, Schmelzp.: 158°. — Das freie Methylcinchonidin $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O + H_2O$ gewinnt man aus dem Jodid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$ mit Kalilauge (vgl. STAHLSCHMIDT, *A.* 90, 221). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 75—76°. Färbt sich am Lichte rasch röthlich. Verbindet sich mit Säuren zu ungemein löslichen Salzen, die syrupartig sind und nur äufserst langsam (über H_2SO_4) zu krystallisiren anfangen. — $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br + H_2O$. Monokline Krystalle (FOCK, *J.* 1882, 1109). — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.HJ + H_2O$. Monokline Krystalle (FOCK, *J.* 1882, 1109).

Dimethylcinchonidinjodid $C_{19}H_{22}N_2O(CH_3J)_2$. *Darstellung.* Aus $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$ und CH_3J bei 100° (CLAUS, BOCK). — Grofse, bernsteingelbe, trimetrische (FOCK, *J.* 1882, 1109) Prismen. Schwer löslich in absolutem Alkohol und Aether. Giebt mit Kali eine jodfreie, in Aether lösliche Base, die sich als rothes Harz abscheidet.

Methylcinchonidinmethyljodid $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.CH_3J + 2H_2O$. *Darstellung.* Aus $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$ und CH_3J, in der Kälte (CL., B.). — Farblose Krystalle.

Aethylcinchonidin (HOWARD, *Soc.* 26, 1181). $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl + 3H_2O$. Würfelartige Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bräunt sich bei 230° und schmilzt gegen 250° zur dunkelbraunen Masse (CLAUS, WELLER, *B.* 14, 1922). Linksdrehend. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br + H_2O$. Trimetrische Krystalle (FOCK, *J.* 1882, 1109). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$.

Cinchonidinäthylbromid und das daraus dargestellte Aethylcinchonidin geben, bei der Oxydation mit Chromsäure, Cinchoninsäure (CLAUS, WELLER, *B.* 14, 1923).

Claus (*B.* 11, 1821) hat eine Reihe von Aethylderivaten eines „Homocinchonidins" beschrieben, das wahrscheinlich Cinchonidin war (Hesse, *B.* 14, 47). — Das Additionsprodukt $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$ krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt unter Bräunung bei 261° und löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, gar nicht in Aether. Es giebt mit Ag_2O eine in Wasser sehr leicht lösliche, kaum krystallisirende, begierig CO_2 anziehende Base. Beim Kochen des Jodids mit Kali entsteht ein isomeres Aethylcinchonidin. Verdünnte Säuren erzeugen einen rothbraunen Niederschlag $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5.J.J_2$. — $C_{19}H_{21}N_2O.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Niederschlag. — $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.HCN$. Zerfliefsliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 140° (Claus, Merck, *B.* 16, 2746). Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Säuren, selbst CO_2, scheiden Blausäure ab. Verdünnte Kalilauge spaltet in KCN und freies Aethylcinchonidin.

Aethylcinchonidin $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$, durch Kochen des Additionsproduktes mit Kali bereitet, krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, die bei 90—91° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$. Bildet mit Säuren leicht lösliche, schwer krystallisirende Salze. Verbindet sich mit Aethyljodid zu $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.C_2H_5J$, einer in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung, die bei 236° unter Zersetzung schmilzt. — $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelbe, mikroskopische Blättchen.

Diäthylcinchonidin. Das Jodid $C_{19}H_{22}N_2O.(C_2H_5J)_2 + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen von Cinchonidin mit C_2H_5J (Claus). — Goldgelbe Krystalle. Krystallisirt rhombisch; krystallisirt auch mit $2H_2O$ rhombisch, aber mit anderem Axenverhältniss (Fock, *J.* 1882, 1109). Schmilzt unter Zersetzung bei 255°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, gar nicht in Aether. Verliert, durch Ag_2O oder bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, alles Jod.

Cinchonidinmethyläthyljodid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.C_2H_5J$. Monokline Krystalle (Fock, *J.* 1882, 1109). — Die Verbindung $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.CH_3J + 2H_2O$ krystallisirt trimetrisch (Fock).

Isoamylcinchonidin $C_{24}H_{32}N_2O = C_{19}H_{21}(C_5H_{11})N_2O$. Isoamylbromid wirkt erst oberhalb 150°, am besten bei 210°, auf Cinchonidin ein. Es bildet sich bromwasserstoffsaures Isoamylcinchonidin, aus welchem, durch NH_3, freies Isoamylcinchonidin abgeschieden wird (Claus, Weller, *B.* 14, 1922). — Braunes Harz, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. — $C_{24}H_{32}N_2O.2HCl.PtCl_4$ (bei 140°). Gelber Niederschlag. — Das bromwasserstoffsaure Salz ist ein Harz.

Acetylcinchonidin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Spröde Masse. Schmelzp.: 42°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. In Alkohol von 97% und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -66,6°$ (Hesse, *A.* 205, 319). — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in orangerothe Warzen umwandelt. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Dibromcinchonidin $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in ein Gemisch von Cinchonidin und CS_2 entsteht das bromwasserstoffsaure Salz des Dibromcinchonidins (Skalweit, *A.* 172, 103). — Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Dioxycinchonidin. — $C_{19}H_{20}Br_2N_2O.2HBr$. Lange Nadeln; leicht löslich in Alkohol.

Dioxycinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O_3$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen von Dibromcinchonidin mit alkoholischem Kali (Skalweit). — Krystalle. — $C_{19}H_{22}N_2O_3.2HCl.PtCl_4$. Gelbe, feine Körnchen; unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_{19}H_{22}N_2O_3)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Blättchen. — $C_{19}H_{22}N_2O_3.H_2SO_4$.

Cinchonidinchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von salzsaurem Cinchonidin mit PCl_5 (Comstock, Königs, *B.* 17, 1986). $C_{19}H_{22}N_2O + PCl_5 = C_{19}H_{21}ClN_2 + POCl_3 + HCl$. — *Darstellung.* Wie bei Cinchoninchlorid S. 513. — Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 108—109°. Verbindet sich mit HCl. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$.

Isocinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. Cinchonidinsulfat in 10 Thln. Vitriolöl (Hesse, *A.* 243, 149). — Blättchen. Schmelzp.: 235°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether.

Apocinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Bei 6—10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Cinchonidin oder Homocinchonidin mit 6 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,105) auf 140 bis 150° (Hesse, *A.* 205, 327). — Kleine, glänzende Blättchen (aus heifsem, starkem Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 225°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem, verdünntem Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Aether. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 0,8 ist $[\alpha]_D = -129,2°$. Die Lösungen schmecken stark bitter; die sauren Lösungen fluoresciren nicht. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag, der mit der Zeit krystallinisch wird; sehr schwer löslich in Wasser. — Das Tartrat ist in Wasser leicht löslich.

Acetylderivat $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Linksdrehend; in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -61,8^0$ (HESSE, *A.* 205, 338). — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber Niederschlag. — $C_{21}H_{24}N_2O_2(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

β-Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Apocinchonidin, bei sechsstündigem Erhitzen von Cinchonidin mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,105) auf 140° (HESSE, *A.* 205, 327). — *Darstellung.* Der Röhreninhalt wird mit NH_3 gefällt und der Niederschlag, nach dem Trocknen, mit verdünntem Alkohol gekocht, wobei wesentlich β-Cinchonidin in Lösung geht, das man mit HCl genau neutralisirt und in wässeriger Lösung mit Seignettesalz fällt. Den Niederschlag löst man in HCl und fällt durch NH_3 β-Cinchonidin. — Kurze Prismen (aus starkem Alkohol), Blättchen (aus verdünntem Weingeist). Schmilzt unter Bräunung bei 206—207°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol, sehr schwer in Aether. Linksdrehend. Wandelt sich, bei längerem Erhitzen mit Salzsäure, in Apocinchonidin um. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag. — Das neutrale Tartrat krystrallisirt in kleinen Prismen und ist in Wasser sehr schwer löslich (Unterschied von Apocinchonidin).

Hydrochlorapocinchonidin $C_{19}H_{23}ClN_2O$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von Apocinchonidin mit bei —17° gesättigter Salzsäure auf 140—150° (ZORN, *J. pr.* [2] 8, 283; HESSE, *A.* 205, 346). — *Darstellung.* Der Röhreninhalt wird koncentrirt, die ausgeschiedenen Krystalle in heifser, verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und dann alkoholisches Ammoniak zugesetzt, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagirt. Beim Verjagen des Alkohols krystallisirt dann freies Hydrochlorapocinchonidin. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Alkohol. Linksdrehend. Das saure Sulfat krystallisirt in Nadeln und löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser (Unterschied vom amorphen Apocinchonidinsulfat). — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl$. Krystalle. — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag (H.).

Acetylderivat $C_{21}H_{25}ClN_2O_2 = C_{19}H_{22}(C_2H_3O)ClN_2O$. Prismen (aus Aether) (HESSE, *A.* 205, 353). Schmelzp.: 150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von alkoholischem Kali sehr leicht verseift. Linksdrehend. — $C_{21}H_{25}ClN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

8. **Homocinchonidin** (?) $C_{19}H_{22}N_2O$ (HESSE, *A.* 205, 203). *Vorkommen.* Findet sich in sehr kleiner Menge, neben Cinchonidin, in vielen Chinarinden, namentlich in Cinchona rosulenta und in einigen Carthagenarinden. Am meisten in einigen rothen, südamerikanischen Rinden (HESSE, *B.* 14, 1891). — *Darstellung.* Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Chininsulfats und Cinchonidinsulfates. Das (käufliche) neutrale Cinchonidinsulfat wird in 25 Thln. heifsem Wasser gelöst und die Lösung abfiltrirt, sobald die Temperatur auf 35° gesunken ist. Das Filtrat scheidet beim völligen Erkalten ein Salz ab, das man in 20 Thln. heifsem Wasser löst. Ist die Lösung auf 35° erkaltet, so filtrirt man und erhält nun, bei weiterem Erkalten, Homocinchonidinsulfat, das man in gleicher Weise noch einige Male behandelt, bis beim ersten Erkalten keine glänzende Prismen von Cinchonidinsulfat mehr, sondern mattweifse Nadeln auftreten. — Derbe, kurze Prismen (aus Alkohol) oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 205 bis 206°. Löslich bei 13° in 20,5 Thln. Alkohol (von 97%); bei 15° in 216 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in $CHCl_3$ (H.; vgl. SKRAUP, *A.* 199, 365). Die alkoholische Lösung reagirt basisch. Linksdrehend; in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -107,3^0$. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 keine Färbung. Wandelt sich, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 150°, in Apocinchonidin und dann in Hydrochlorapocinchonidin um. Mit $KMnO_4$ entstehen Ameisensäure und Cinchotenidin.

Ist nach SKRAUP (*A.* 199, 359) identisch mit Cinchonidin. SKRAUP fand die Löslichkeit von 1 Thl. des sog. Homocinchonidins bei 11,5° in 5352 Thln. Wasser, und in 1831 Thln. bei Siedehitze; in 1184 Thln. absolutem Aether; in 342 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,935); in 24 Thln. Alkohol (von 98%).

$C_{19}H_{22}N_2O.HCl + H_2O$. Rhombische Oktaëder. Scheidet sich aus koncentrirten Lösungen mit $2H_2O$ in Nadeln ab. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -139,0^0$ (HESSE, *B.* 14, 1891). — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbenes Krystallpulver. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, orangefarbene Prismen (HESSE, *A.* 207, 310). — $C_{19}H_{22}N_2O.HNO_3 + H_2O$. Krystallkörner. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Lange Nadeln; löslich bei 13° in 199 Thln. Wasser. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Scheidet sich aus heifsem Wasser meist als eine käsige oder gallertartige Masse dünner Nadeln aus. Aus einer Lösung in 50 Thln. heifsem Wasser krystallisirt es in zarten Nadeln. Bildet auch mattweifse Prismen (vgl. HESSE, *B.* 14, 1892). Löslich bei 22° in 69 Thln. Wasser (HESSE, *B.* 14, 46). Links-

drehend; für die Lösung von 2 g in 25 ccm Wasser (20 ccm Normalsalzsäure haltend) ist $[\alpha]_D = -137,96^0$. Verwittert sehr rasch. Quillt in $CHCl_3$ gallertförmig auf, unter Bildung einer Verbindung von wasserfreiem Sulfat und $CHCl_3$.

Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 10° in 1330 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{19}H_{22}N_2O.CNSH$ Prismen. — Chinasaures Salz $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_{12}O_6$. Nadeln; löslich bei 15° in 90 Thln. Wasser und in 3,7 Thln. Alkohol (von 97%). — Piperonylsaures Salz $C_{19}H_{22}N_2O.C_8H_6O_4$. Lange, seideglänzende Nadeln (HESSE, *A.* 243, 147). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in $CHCl_3$. — Phenolsulfat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.SO_3.C_6H_6O + 5H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetylhomocinchonidin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Gleicht ganz dem Acetylcinchonidin. In Alkohol von 97% und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -34^0$ (HESSE, *A.* 205, 320). — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber, amorpher Niederschlag, der sich allmählich in dunkelorangefarbene Krystalle umwandelt. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Cinchotenidin $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Ameisensäure, bei der Oxydation von Homocinchonidin (SKRAUP, VORTMANN, *A.* 197, 235) oder Cinchonidin (HESSE, *B.* 14, 1892) mit $KMnO_4$. — *Darstellung.* Wie bei Cinchotenin (S. 516). — Fadenförmige Krystalle (aus absolutem Alkohol); monokline Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 256° (kor.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich gut in heifsem; löslich in 600 Thln. siedendem, absolutem Alkohol. Leicht löslich in verdünnten Säuren, Alkalien und Erden; wird aus der Lösung in Kali oder Baryt durch CO_2 gefällt. Verhält sich gegen Silber-, Kupfer- und Bleisalze wie Cinchotenin. Die Lösungen in verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure fluoresciren nicht. Linksdrehend; in salzsaurer Lösung ist $[\alpha]_D = -201,4^0$ (HESSE). — $(C_{18}H_{20}N_2O_3.2HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, rhombische Tafeln (aus verdünnter Salzsäure). — $(C_{18}H_{20}N_2O_3)_2.H_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Krystallisirt sehr schwer in kleinen Prismen. Aeufserst löslich in Wasser.

9. **Aricin** $C_{23}H_{26}N_2O_4$ (HESSE, *A.* 185, 320). *Vorkommen.* Neben Cusconin in der Cuscorinde (vgl. PELLETIER, CORRIOL, *Berz. Jahresb.* 9, 222; 13, 265; MANZINI, *Berz. Jahresb.* 24, 403). — *Darstellung.* Man zieht die zerkleinerte Rinde mit Alkohol aus, übersättigt das alkoholische Extrakt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherschicht wird mit starker Essigsäure geschüttelt und die saure Lösung mit NH_3 neutralisirt. Es scheidet sich Aricinacetat aus, das Filtrat giebt mit Ammoniumsulfat einen Niederschlag von Cusconinsulfat (H.). — Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 188°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in $CHCl_3$; löslich bei 18° in 20 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) und in 235 Thln. Alkohol (von 80%). Die alkoholische Lösung reagirt kaum alkalisch; die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Wird von concentrirter Salpetersäure dunkelgrün gefärbt und löst sich mit grünlichgelber Farbe. Ist in alkoholischer oder ätherischer Lösung linksdrehend, in salzsaurer inaktiv. Für die Lösung in Aether (spec. Gew. = 0,72) ist $[\alpha]_D = -94,7^0$. Schmeckt nicht bitter. Charakteristisch für Aricin sind die Eigenschaften des Dioxalates und Acetates.

Ar = $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — Ar.HCl + $2H_2O$. Zarte Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol und $CHCl_3$. Lauwarmes Wasser scheidet aus dem Salz amorphes Aricin ab. — $(Ar.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Orangefarbener, amorpher Niederschlag. — Ar.HJ. Zarte Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Jodkaliumlösung. — $Ar.HNO_3$. Zarte Prismen, fast unlöslich in kalter, verdünnter Salpetersäure, ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $Ar_2.H_2SO_4$. Gallertartige Masse aus zarten Nadeln bestehend; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ar.H_2SO_4$. Kleine Prismen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_4O_2 + 3H_2O$. Kleine Krystallkörner; äufserst schwer löslich in kaltem Wasser. — Dioxalat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, der sich später in Rhomboëder umwandelt. Löst sich bei 18° in 2025 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{23}H_{26}N_2O_4.CNSH$. Kleine Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Salicylat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_7H_6O_3 + 2H_2O$. Blassgelber, pulveriger Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Salzsaures Aricin verbindet sich mit Phenol.

10. **Cusconin** $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 2H_2O$. *Vorkommen.* Siehe Aricin (HESSE, *A.* 185, 301). — *Darstellung.* Das Cusconinsulfat wird auf Tüchern gesammelt, mit NH_3 zerlegt und die freie Base wiederholt aus Aether umkrystallisirt. — Mattglänzende Blättchen (aus Aether). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 110°. Fast unlöslich in Wasser; löslich bei 18° in 35 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72), leichter in Alkohol und Aceton, sehr leicht in $CHCl_3$; sehr schwer in Benzol und Ligroïn. Die alkoholische

Lösung reagirt sehr schwach alkalisch. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Linksdrehend; in salzsaurer Lösung stärker als in alkoholischer. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -54,3^0$. Wird von koncentrirter Salpetersäure dunkelgrün gefärbt und löst sich darin mit grünlichgelber Farbe. Die Salze des Cusconins reagiren meist sauer und scheiden sich häufig als Gallerten ab, besonders gilt dies für das charakteristische Sulfat. Isomer mit Concusconin.

Cu = $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — Das salzsaure Salz ist ein gallertartiger Niederschlag. — $Cu.HCl.HgCl_2 + 2H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $(Cu.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Dunkelgelber, amorpher Niederschlag. — $Cu_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Gallerte, die zu einer gelben, hornartigen Masse austrocknet. Leicht löslich in starkem Alkohol; beim Verdunsten dieser Lösung an der Luft scheidet sich das Salz in blätterig-krystallinischen, dann in gallertigen Massen ab. — Rhodanid $C_{23}H_{26}N_2O_4.CNSH + 2H_2O$. Blassgelber, pulveriger Niederschlag.

11. **Cusconidin.** *Vorkommen.* In der Cuscorinde (HESSE, *B.* 10, 2162; *A.* 200, 303). Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Cusconinsulfates und wird daraus durch NH_3 gefällt (HESSE, *A.* 185, 301). — Blassgelbe, amorphe Flocken. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind amorph.

12. **Cincholin.** *Vorkommen.* Begleitet das Chinin (HESSE, *B.* 15, 858). — Blaſsgelbes Oel. Reagirt stark basisch. Leichter als Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, weniger in Wasser, kaum in Natronlauge. Leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Geschmacklos. — Das Oxalat ist in Wasser sehr schwer löslich.

13. **Cuscamin.** *Vorkommen.* In der Rinde von Cinchona Pelletierana (HESSE, *A.* 200, 304). — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung des Aricins, entfernt das Aricin durch Essigsäure und fällt dann mit sehr wenig Salpetersäure, in der Kälte. Der nach 24 Stunden gesammelte Niederschlag wird mit Natron zerlegt, die freien Alkaloïde in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand in wenig kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Cuscamin, während Cuscamidin gelöst bleibt. — Platte Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 218°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, mäſsig in kaltem Alkohol. Das salzsaure Salz ist eine Gallerte, das Sulfat und Oxalat krystallisiren.

14. **Cuscamidin.** *Vorkommen* und *Darstellung.* Siehe Cuscamin (HESSE). — Gleicht sehr dem Cusconidin. Ist vielleicht ein Umwandlungsprodukt des Cuscamins.

15. **Chinamin** $C_{19}H_{24}N_2O_2$ (HESSE, *A.* 207, 288). *Vorkommen.* In der Rinde von Cinchona succirubra (HESSE, *A.* 166, 266) von Britisch-Indien und Java; in der Rinde von C. officinalis, C. Calisaya u. s. w.; besonders reich ist die Rinde von C. Calisaya var. Ledgeriana (HESSE); in vielen südamerikanischen Rinden (HESSE, *B.* 10, 2157). In der Chinarinde von Sikkhim (DE VRIJ, *J.* 1874, 874). — *Darstellung.* Die aus den Rinden ausgezogenen Basen werden an H_2SO_4 gebunden, die mit NH_3 neutralisirte Lösung mit Seignettesalz gefällt und das Filtrat davon mit Natron. Dem Niederschlage der freien Basen wird durch Aether das Chinamin entzogen (HESSE, *A.* 166, 266). Man reinigt es durch Lösen in absolutem Aether, Umkrystallisiren aus starkem Alkohol und Binden an Salpetersäure (OUDEMANS, *A.* 197, 50). — Oder man löst die Basen in Essigsäure und versetzt die neutralisirte, warme Lösung mit Rhodankaliumlösung, bis nach dem Erkalten der Lösung in derselben kein Cinchonin mehr nachzuweisen ist. Die filtrirte Lösung wird dann mit Natron gefällt und der Niederschlag in der kleinsten Menge Alkohol (von 80%) kochend gelöst. Das beim Erkalten auskrystallisirende Chinamin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (HESSE). — Lange Prismen (aus kochendem, verdünntem Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 172° (H.). Löst sich bei 16° in 1516 Thln. Wasser; bei 20° in 105 Thln. Alkohol (von 80%); bei 20° in 32 Thln., bei 15° in 55 Thln. (H.) und bei 16° in 48,5 Thln. reinen Aethers (O.). Sehr leicht löslich in starkem Alkohol und in siedendem Aether, leicht in kochendem Benzol und Ligroïn. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +104,5^0$ (H.); für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +93,5^0$ (H.; O.). Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Wird von Oxydationsmitteln lebhaft angegriffen. Das salzsaure Salz giebt mit $AuCl_3$ einen gelblichweiſsen, amorphen Niederschlag, der sich bald purpurroth färbt und Gold abscheidet; gleichzeitig färbt sich die Lösung roth. Wird von $PtCl_4$ nur in ganz koncentrirter Lösung gefällt; der Niederschlag zersetzt sich leicht. Beim Kochen mit Alkohol und Aethyljodid entsteht ein amorphes Additionsprodukt, das bei anhaltendem Behandeln mit kochendem Wasser jodwasserstoffsaures Chinamin abspaltet. Liefert, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, Acetylapochinamin. Wandelt sich, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, in Chinamidin um; erhitzt man das trockne Sulfat auf 100°, so entsteht Chinamicin und bei 120—130° Protochinamicin. Beim Kochen

mit koncentrirter Salzsäure wird Apochinamin gebildet und beim Erhitzen mit höchst koncentrirter Salzsäure auf 140° eine kautschukähnliche, unlösliche Masse, aber kein CH_3Cl. Verbindet sich nicht mit Phenol (HESSE, *A.* 182, 163).

Reaktion auf Chinamin. Man schreibt mit einer viel überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Chinaminlösung auf Papier und setzt dieses den Dämpfen von ClO_2 aus. Die Schriftzüge färben sich olivenfarbig und beim Aussetzen an die Luft azur- bis schwarzblau; auf Zusatz von Wasser werden sie rosaroth (OUDEMANS).

Salze: HESSE, *A.* 207, 290. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl + H_2O$. Derbe Prismen, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$ (H.). Blassgelber Niederschlag. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in reinem Wasser, aber nach dem Trocknen nur sehr schwer. Ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HClO_3$. Rhombische Krystalle. Löst sich bei 16° in 137 Thln. Wasser, viel leichter in Alkohol (O.). — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HBr + H_2O$ Prismen. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HJ$. Krystalle. Löst sich bei 16° in 71 Thln. Wasser (O.); bei 15° in 79 Thln. (H., *A.* 199, 335). — — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HNO_3$. Monokline Krystalle; löst sich bei 15° in 16,53 Thln. Wasser (O.). — Das Oxalat krystallisirt nicht und ist in Wasser sehr leicht löslich (OUDEMANS, *A.* 209, 42).

Chinamidin $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von Chinamin mit Salzsäure in der Kälte, rascher beim Erhitzen mit (4 Mol.) Salzsäure (von 13%), Essigsäure oder mit Weinsäure auf 130°; bei längerem Kochen von Chinamin mit 1 procentiger Schwefelsäure (HESSE, *A.* 207, 299). — *Darstellung.* Man erhitzt zwei Stunden lang 4 g Chinamin mit 2 g Weinsäure und 18 g Wasser auf 130°. Die noch warme Lösung fällt man mit NaCl, zerlegt den Niederschlag mit Natron und krystallisirt die freie Base aus Alkohol um. — Warzen. Schmelzp.: 93°. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in $CHCl_3$ und Aether. Reagirt stark basisch und wird aus saurer Lösung nur durch Natron völlig ausgefällt, nicht aber durch NH_3 oder Soda. Schwach rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und $p = 2$ ist $[\alpha]_D = + 4,5°$. Die salzsaure Lösung giebt mit $AuCl_3$ eine eben solche purpurrothe Fällung wie Chinamin, wird aber von koncentrirter Salzsäure nicht in Apochinamin umgewandelt. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl + H_2O$. Derbe Prismen; leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Kochsalzlösung. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag, wenig löslich in Wasser, leicht in Säuren. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HBr + H_2O$. Derbe Prismen. — Oxalat $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4 + 4H_2O$. Rhombische Blättchen, aus kochendem Wasser, worin das Salz ziemlich leicht löslich ist.

Chinamicin $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinamin mit verdünnten Mineralsäuren oder mit organischen Säuren (Essigsäure, Weinsäure) auf 130° (HESSE, *A.* 207, 303). — *Darstellung.* Man löst gleiche Moleküle Chinamin und H_2SO_4 in Alkohol, verdunstet bei 60—80° und erhitzt den Rückstand einige Stunden auf 100°. Wird durch wiederholtes Lösen in Essigsäure und Fällen mit $NaHCO_3$ von etwas beigemengtem Chinamidin befreit. — Scheidet sich aus der Lösung in Alkohol, Aether und $CHCl_3$ amorph ab. Wird durch Fällung in Flocken erhalten, die bald krystallinisch werden und dann bei 109° schmelzen. Die amorphe Base schmilzt um einige Grade niedriger. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = + 38,1°$. Kräftige Base. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber Niederschlag.

Protochinamicin $C_{17}H_{20}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von festem Chinaminsulfat $C_{19}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4$ auf 120—130° entsteht in Wasser unlösliches Protochinamicinsulfat (HESSE, *A.* 207, 305). Das Salz wird durch Baryumacetat zerlegt. — Die freie Base wird in hellbraunen, amorphen Flocken gefällt. — $(C_{17}H_{20}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Brauner, flockiger Niederschlag.

Apochinamin $C_{19}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Bei drei Minuten langem Kochen von 1 Thl. Chinamin oder Chinamicin mit 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) oder mit 10 Thln. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 3 Vol. H_2O) (HESSE, *A.* 207, 294). — Blättchen oder flache, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, viel weniger in kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und ist inaktiv; die salzsaure Lösung ist linksdrehend. Wird aus den Lösungen, durch Alkalien, in Flocken gefällt, welche bald krystallinisch werden. Schwache Base; die Salze reagiren sauer. — $Ap = C_{19}H_{22}N_2O$. — $Ap.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Scheidet sich aus alkoholischen Lösungen in Körnern ab. — $(Ap.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag. — $Ap.HNO_3$. Derbe Krystallkörner, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Kurze, dicke Prismen oder Körner, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem. — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + xH_2O$. Sternförmig gruppirte Prismen; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Acetapochinamin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Apochinamin mit Essigsäureanhydrid auf 60—80° (HESSE). — Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in verdünnten Säuren. Wird aus sauren Lösungen durch Alkalien harzig gefällt. Wird von alkoholischem Kali rasch verseift. — $(C_{21}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber, amorpher Niederschlag.

16. **Hydrocinchonidin** (Cinchamidin) $C_{19}H_{24}N_2O$. *Vorkommen.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Homocinchonidinsulfates (HESSE, *A.* 214, 1; vgl. FORST, BÖHRINGER, *B.* 14, 1270; 15, 520). Die Lauge wird mit NH_3 gefällt, der Niederschlag wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, dann in überschüssiger Salzsäure gelöst und fraktionnirt mit Dinatriumtartrat gefällt. Die letzten Niederschläge halten das Cinchamidin, das man in schwefelsaurer Lösung mit $KMnO_4$ behandelt, um eine Beimengung zu zerstören (HESSE). Oder: man stellt aus dem Tartrat das salzsaure Salz dar, zerlegt dieses durch NH_3 und kocht die freie Base wiederholt mit kleinen Mengen $CHCl_3$ aus, welche Hydrocinchonidin ungelöst hinterlassen. — Sechsseitige Blättchen oder platte Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 229—230°. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, in Alkohol viel schwerer löslich als Cinchonidin und Hoomcinchonidin. Sehr wenig löslich in kochendem Chloroform. Entfärbt, in schwefelsaurer Lösung, Kaliumpermanganat erst nach einiger Zeit. Unlöslich in Natronlauge und Barytwasser. Wird beim Erhitzen mit 8—10 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 160° nicht angegriffen. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 2$ und $t = 15°$ ist $[\alpha]_D = -98,4°$. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Giebt mit Chlor und NH_3 nicht die Chininreaktion. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und H_2SO_4, Cichoninsäuren. Starke Base; neutralisirt die Säuren vollständig. Die Salze schmecken äufserst bitter.

Salze: HESSE. — $C_{19}H_{24}N_2O.HCl + 2H_2O$. Kurze, sechsseitige Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und besonders in Alkohol. — $(C_{19}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Orangefarbene, sechsseitige Blättchen. — $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.H_2S_2O_3 + H_2O$. Nadeln. Löslich bei 10° in 117 Thln. Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O.H_2SO_4 + 4H_2O$. Glänzende, platte Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Nadeln. Löslich bei 10° in 57 Thln. Wasser, leicht in Alkohol. — Oxalat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_2H_2O_4$. Kleine, glänzende Nadeln. — Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_4H_6O_6$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in Seignettesalzlösung. — Chinat $C_{19}H_{24}N_2O.C_7H_{12}O_6$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol. — Rhodanid $C_{19}H_{24}N_2O.HCNS$. Krystallinischer Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Phenolsulfat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.SO_3.C_6H_6O + 5H_2O$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser.

Amorphes Hydrocinchonidin. *Bildung.* Das Sulfat entsteht beim Schmelzen von Hydrocinchonidinsulfat (HESSE). — Amorph. Schmilzt unter 100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Natronlauge. Reagirt basisch. — $C_{19}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher, flockiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Das neutrale Oxalat ist amorph und leicht löslich in Wasser und $CHCl_3$.

Acetylhydrocinchonidin $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_{19}H_{23}(C_2H_3O)N_2O$. *Darstellung.* Aus Hydrocinchonidin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 42°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und Säuren. Wird durch Kali leicht verseift. Die alkoholische Lösung reagirt basisch. — Die Salze sind amorph und in Wasser leicht löslich. — $C_{21}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Erbsgelber, flockiger, amorpher Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser.

17. **Cinchotin** $C_{19}H_{24}N_2O$. *Vorkommen.* In den Chinarinden; begleitet das Cinchoninsulfat (SKRAUP, *A.* 197, 362.) Wurde zuerst von CAVENTOU und WILLM (*A. Spl.* 7, 248) beobachtet und für ein Oxydationsprodukt des Cinchonins (durch $KMnO_4$) gehalten (vgl. BÖHRINGER, FORST, *B.* 14, 1266; *B.* 15, 520; HESSE, *A.* 166, 256). — *Darstellung.* Man behandelt eine verdünnte Lösung von rohem Cinchoninsulfat, in der Kälte, mit Chamäleonlösung. Hierbei wird das Chinchonin oxydirt, während das Cinchotin unverändert bleibt. Vom Cinchonin trennt man es durch Darstellung des Disulfates; Cinchonindisulfat ist in Alkohol weniger löslich als Cinchotinsulfat (B., F., *B.* 15, 520). — Feine Prismen und Schüppchen. Schmelzp.: 268° (W., C.); kor. 277,3° (SKRAUP, *A.* 197, 369). Löst sich bei 16° in 1360 Thln. Wasser; bei 20° in 534 Thln. Aether (HESSE); 1 l Alkohol (von 90%) löst bei 15° 7,25 g (W., C.). Rechtsdrehend. Wird, in der Kälte, von $KMnO_4$ nur sehr langsam angegriffen. Giebt mit Chromsäuregemisch Cinchoninsäure.

Salze: FORST, BÖHRINGER, *B.* 14, 436, 1266. — $Ci = C_{19}H_{24}N_2O$. — $Ci.HCl + 2H_2O$. Feine Nädelchen. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 10° in 47,2 Thln. Wasser. —

Ci.2HCl. Krystalle. Schwer löslich in Weingeist, sehr leicht in Wasser. — Ci.2HCl. $PtCl_4$. Orangerothe Krystallkörner (SKRAUP). — Ci.HBr + $2H_2O$. — Ci.2HBr. Nadelförmige Prismen. — Ci.HJ + H_2O. Nadeln. — Ci.HNO_3 + H_2O. Scheidet sich als Oel ab, das allmählich zu Krystalltafeln erstarrt. — $Ci_2.H_2SO_4 + 12H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser). Tafelförmige, hexagonale Prismen (aus Alkohol). 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 13° in 30,5 Thln. Wasser. — Oxalat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$ (F., B.). Krystalldrusen. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 10° in 86 Thln. Wasser. — Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadelförmige Prismen, in Wasser leicht löslich. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 16° in 56,8 Thln. Wasser. — Ditartrat $C_{19}H_{24}N_2O.C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Nadeln. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 16° in 78 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{19}H_{24}N_2O$.CNSH. Lange Nadeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in koncentrirter Rhodankaliumlösung. — Benzoat $C_{19}H_{24}N_2O.C_7H_6O_2$. Kleine Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Jodmethylat $C_{19}H_{24}N_2O.CH_3J$. Krystalle. Wird von kalter Kalilauge nicht zerlegt (F., B.).

18. **Hydrocinchonin** $C_{19}H_{24}N_2O$. *Vorkommen.* In der China cuprea (HESSE, *B.* 15, 855). — Schmelzp.: 256°. — $C_{19}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbes, amorphes Pulver.

19. **Conchinamin** $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *Vorkommen.* Begleitet das Chinamin in den Rinden von Cinchona succirubra und C. rosulenta (HESSE, *A.* 209, 62; OUDEMANS, *A.* 209, 38). — *Darstellung.* Die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Chinamins wird verdampft, der Rückstand mit Ligroïn ausgekocht und die erkaltete und filtrirte Ligroïnlösung mit verdünnter Essigsäure behandelt. Die saure Lösung übersättigt man mit verdünnter Natronlauge, löst den mit lauwarmem Wasser gewaschenen Niederschlag in heifsem Alkohol und sättigt die Lösung mit Salpetersäure (gleiche Volume Säure und Wasser). Das nach einigen Tagen auskrystallisirte Conchinaminnitrat krystallisirt man aus kochendem Wasser um, löst es in heifsem Alkohol (von 60%) und fällt mit NH_3 (HESSE). Nach OUDEMANS bindet man das Gemenge von Chinamin und Conchinamin an Oxalsäure. Das Conchinaminsalz ist bedeutend schwerer löslich als das Chinaminsalz. — Trikline Krystalle (aus Weingeist von 80%). Schmelzp.: 121° (H.), 123° (O.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in starkem Weingeist und $CHCl_3$. 100 Thle. Weingeist (von 91%) lösen bei 19° 13,5 Thle.; 100 Thle. (von 41%) lösen bei 18° 0,38 Thle. (O.). 100 Thle. Aether lösen bei 15° 13,5 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 18° 24,4 Thle.; 100 Thle. CS_2 lösen bei 18° 6,05 Thle. Conchinamin (O.). Die alkoholische Lösung reagirt stark basisch. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol von 97% bei 15° und $p = 2$ ist $[\alpha]_D = + 204,6°$ (H.). Das Drehungsvermögen schwankt je nach dem angewandten Lösungsmittel von 178—205° (O.). Verhält sich gegen $PtCl_4$, $AuCl_3$, Salpeterschwefelsäure wie Chinamin.

Salze: HESSE; OUDEMANS. — Co = $C_{19}H_{24}N_2O_2$. — Co.HCl. Oktaëdrische Krystalle; ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (H.). Ist amorph (O.). — Co.2HCl.$PtCl_4$ + H_2O. Gelber, flockiger Niederschlag; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure (H.). Hält $3H_2O$ (O.). — Co.$HClO_3$. Monokline Nadeln. Löst sich bei 16° in 104 Thln. Wasser; wenig löslich in kaltem Alkohol (O.). — Co.$HClO_4$. Lange, monokline Nadeln. Löst sich bei 16° in 396 Thln. Wasser (O.). — Co.HBr. Monokline Krystalle. Löslich bei 16° in 25,8 Thln. Wasser (O.). — Co.HJ. Blättchen. Löst sich bei 16° in 106 Thln. Wasser, viel leichter in heifsem Wasser und Weingeist. — Co.HNO_3. Rhombische Krystalle. Löslich bei 15° in 76,1 Thln. und bei 100 in 8,1 Thln. Wasser (O.). Etwas leichter löslich in Alkohol. — $(Co)_2.H_2SO_4$. Sehr lange Prismen. (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Formiat Co.CH_2O_2. Monokline Krystalle; löslich bei 15° in 10,77 Thln. Wasser (O.). — Acetat Co.$C_2H_4O_2$. Grofse, tetragonale Krystalle. Löst sich bei 13,5° in 10,11 Thln. Wasser; viel leichter in Alkohol (O.). — Oxalat $(Co)_2.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle; löslich in 82,33 Thln. Wasser von 17° (O.); viel leichter löslich in Weingeist. Schmilzt bei 105° und verwandelt sich zunächst in Chinamicinoxalat und dann in Apochinaminsalz (H.). — Das Dioxalat ist amorph. — Das Tartrat ist amorph und in kaltem Wasser sehr löslich (O.). — Chinasaures Conchinamin $C_{19}H_{24}N_2O.C_7H_{12}O_6 + 2H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.).

20. **Hydrochinin** $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2H_2O$. *Vorkommen.* Begleitet das Chinin in den Chinarinden (HESSE, *B.* 15, 856; *A.* 241, 257). — *Darstellung.* Zur Trennung von Chinin bindet man die Basen an ein Mol. H_2SO_4; dann krystallisirt zunächst das Chininsalz aus. Den Rest an Chinin zerstört man durch $KMnO_4$, fällt dann mit NaOH und schüttelt mit Aether aus. — Wird aus saurer Lösung, durch Alkalien, amorph gefällt und erstarrt allmählich krystallinisch. Nadeln (aus $CHCl_3$ oder Aether). Schmilzt, nach dem Entwässern, bei 172,3° (kor.) (LENZ, *Fr.* 27, 561). Schwer löslich in Wasser. Sehr

leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Aceton, leicht in NH_3, aber nicht in Natronlauge. Reagirt basisch. Schmeckt bitter. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 95%), bei p = 2,4 und t = 20° ist $[\alpha]_D = -142,2°$. Für die Lösung in 1 Vol. Alkohol (von 97%) und 2 Vol. $CHCl_3$ bei p = 1,901 und t = 17,8° ist $[\alpha]_D = -160°$ 15′ (LENZ). Giebt mit Chlor und NH_3 die Chininreaktion. Wird von angesäuerter Chamäleonlösung schwer angegriffen. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt blau, wie Chinin. Beim Erhitzen des Sulfates für sich auf 140° entsteht Hydrochinicinsulfat. Beim Erhitzen des Sulfates mit überschüssiger Schwefelsäure (auf 140°) erfolgt aber keine Umwandlung. Beim Auflösen von Hydrochinin in kaltem Vitriolöl entsteht eine Sulfonsäure. Salzsäure spaltet Hydrochinin bei 150° in CH_3Cl und Hydrocupreïn $C_{19}H_{24}N_2O_2$. — Wirkt fiebertreibend wie Chinin.

Salze: HESSE, *A.* 241, 261. — Hch. = $C_{20}H_{26}N_2O_2$. — Hch.HCl + $2H_2O$. Lange, platte Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — 2(Hch.HCl) + $HgCl_2$. Kleine, platte Nadeln. — $(Hch.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Hch.2HCl.$PtCl_4$ + $2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser; wenig löslich in HCl. — Hch. 2HCl.2$AuCl_3$. Gelber amorpher Niederschlag. — Hch.HBr + $2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Hch.2HBr + $3H_2O$. Lange Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — Hch.2HJ + $4H_2O$. Gelbe, glänzende Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — 2Hch + $H_2S_2O_3$ + $2H_2O$. Kleine Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — 2Hch. + H_2SO_4 + 6 und $8H_2O$. Kurze Prismen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 15° in 348 Thln. Wasser. Unlöslich in Aether, kaum löslich in $CHCl_3$. Leicht löslich in einem Gemisch aus 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%). Für die wässerige Lösung mit 4 Mol. HCl, bei p = 4 und t = 15° ist $[\alpha]_D = -220°$. — 2Hch + H_2SO_4 + C_6H_6O (Phenol) + $2H_2O$. Kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Hch.H_2SO_4 + $3H_2O$. Lange, dünne Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in heifsem Aceton. — 2Hch.H_2CrO_4 + $6H_2O$. Lange, goldglänzende Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 15° in 663 Thln. Wasser (DE VRIJ, *Fr.* 27, 112). — 2Hch. H_3PO_4 + $7H_2O$. Kleine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — 3Hch. + $2H_3AsO_4$ + $10H_2O$. Lange Nadeln.

Acetat Hch.$C_2H_4O_2$ + $5H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Oxalat 2Hch. + $C_2H_2O_4$ + $6H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Unlöslich in Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 15° in 470 Thln. Wasser. — Tartrat 2Hch. + $C_4H_6O_6$ + $2H_2O$. Prismen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 17° in 545 Thln. Wasser; $[\alpha]_D = -176,35°$. — Citrat 3Hch + $C_6H_8O_7$ + $10H_2O$. Kleine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Benzoat Hch.$C_7H_6O_2$. Kleine Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Salicylat Hch.$C_7H_6O_3$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Piperonat Hch. $C_8H_6O_4$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in $CHCl_3$.

Additionsprodukte des Hydrochinins (HESSE, *A.* 241, 259) **Anetholhydrochinin** $2C_{20}H_{26}N_2O_2 + C_{10}H_{12}O + 2H_2O$. Glasglänzende Prismen. Unlöslich in Wasser. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Conchininhydrochinin $C_{20}H_{26}N_2O_2 + C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Aether).

Cupreïnhydrochinin $C_{20}H_{26}N_2O_2 + C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$. Glasglänzende Nadeln (aus Aether).

Methylhydrochinin. Bei 24stündigem Stehen einer mit (1 Mol.) CH_3J versetzten alkoholischen Hydrochininlösung scheidet sich die **Verbindung** $C_{20}H_{26}N_2O_2.CH_3J$ + C_2H_6O aus (HESSE, *A.* 241, 275). Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in blassgelben Prismen, verliert bei 100° den Alkohol und schmilzt bei 218°. Sie löst sich nicht in Wasser und wenig in kaltem Alkohol. — Die daraus dargestellte freie Base ist firnissartig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. — $C_{20}H_{26}N_2O_2$. CH_3Cl + $2H_2O$. Lange Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{20}H_{26}N_2O_2.CH_3Cl.HCl.PtCl_4$ + $2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in orangerothe Nadeln umwandelt. — $(C_{20}H_{26}N_2O_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Blassgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{26}N_2O_2.CH_3J$ + $CH_3.OH$. Prismen.

Acetylhydrochinin $C_{22}H_{28}N_2O_3 = C_{20}H_{25}N_2O_2(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Hydrochinin und Essigsäureanhydrid bei 80° (HESSE, *A.* 241, 278). — Firniss. Schmilzt gegen 40°. Wenig löslich in Wasser und NH_3, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und in Säuren. Für die Lösung in 4 Mol. HCl und bei p = 3, t° = 15° ist $[\alpha]_D = -73,9°$. Färbt sich mit Chlorkalk und NH_3 intensiv grün. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt grün. — $C_{22}H_{28}N_2O_3.2HCl.PtCl_4$ + $2H_2O$. Feinpulveriger Niederschlag. — $(C_{22}H_{28}N_2O_3)_2.H_2SO_4$ + $9H_2O$. Lange Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether.

Hydrochininsulfonsäure $C_{20}H_{26}N_2SO_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Hydrochinin in kaltem Vitriolöl (HESSE, *A.* 241, 283). Man gieſst die Lösung in Wasser und neutralisirt nahezu mit NH_3. — Kleine Würfel (aus Wasser oder Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 239° unter Dunkelfärbung. Unlöslich in Aether und $CHCl_3$, schwer löslich in NH_3 und Natron, sehr leicht in verdünnten Säuren. Schmeckt intensiv bitter. — $(C_{20}H_{26}N_2SO_5)_2.2HCl.PtCl_4 + 8H_2O$. Blassgelbe Nadeln. Leicht löslich in heiſsem Wasser.

Hydrochinicin $C_{20}H_{26}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrochininsulfat $C_{20}H_{26}N_2O_2.H_2SO_4$ auf 140° (HESSE, *A.* 241, 273). — Gelblicher Firniss. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in verdünnten Säuren. Für die Lösung in 3 Mol. HCl und bei p = 3 und t° = 15° ist $[\alpha]_D = -17°$. Reagirt stark basisch. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 ist intensiv gelb gefärbt und fluorescirt nicht. Mit Chlorwasser und NH_3 entsteht eine gelblichgrüne Färbung. — $C_{20}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in kleine, orangefarbene Krystalle umsetzt. Unlöslich in Wasser. — Das Oxalat ist gelbbraun, amorph und löst sich leicht in $CHCl_3$ (Unterschied von Chinicin).

Hydrocupreïn $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *Bildung.* Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 140—150° von 1 Thl. Hydrochininsulfat mit 8 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,125) entstehen CH_3Cl und Hydrocupreïn (HESSE, *A.* 241, 280). Man übersättigt das Produkt mit verdünnter Natronlauge, schüttelt mit Aether aus und neutralisirt dann die Natronlösung durch H_2SO_4. Das ausfallende Hydrocupreïnsulfat zerlegt man durch NH_3. — Scheidet sich aus der Aetherlösung als ein Firniss aus. Die aus den Salzen, durch NH_3, gefällte Base bildet ein Krystallpulver und hält $2H_2O$. Schmelzp.: 168—170°. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in Natronlauge, ziemlich leicht in Aether. Lässt sich der Lösung in Natron nicht durch Aether entziehen. Reagirt stark basisch. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt. Färbt sich mit Chlorkalk und NH_3 intensiv grün. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt nicht. Sehr beständig gegen $KMnO_4$. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.2HCl + H_2O$. Nadeln oder rhombische Oktaëder. Sehr leicht löslich in reinem Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Orangerother Niederschlag, aus kleinen, platten Nadeln bestehend. Fast unlöslich in Wasser. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2.H_2SO_4$. Kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

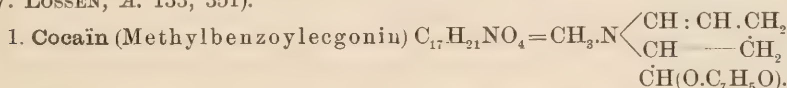
21. **Dicinchonin** $C_{38}H_{44}N_4O_2$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Cinchonin, Cinchonidin und Homocinchonidin, in der Rinde von Cinchona rosulenta und von C. succirubra (HESSE, *A.* 227, 154). — *Darstellung.* Man zieht die Alkaloïde aus der Rinde von C. rosulenta wie gewöhnlich aus und fällt die neutrale, schwefelsaure Lösung derselben durch Seignettesalz. Das Filtrat vom Niederschlage wird mit NH_3 übersättigt und mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt. Die erhaltene ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Essigsäure, neutralisirt die saure Lösung und fällt fraktionnirt mit Rhodankalium. Hierbei fällt zunächst das Dicinchoninrhodanat aus, anfangs zugleich mit Beimengungen. Der erste Niederschlag wird beseitigt, die folgenden aus Wasser umkrystallisirt, dann mit Natron und Aether behandelt und die ätherische Lösung, nach dem Waschen mit Wasser, an der Luft verdunstet. Den Rücksand löst man in etwas Alkohol, sättigt die Lösung mit HCl und verdunstet. — Amorph. Schmelzp.: 40°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aceton, weniger in Wasser und Ligroïn, unlöslich in Natronlauge. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei t = 15° und p = 1,516 ist $[\alpha]_D = +91,7°$; für die wässerige Lösung des Hydrochlorids in Wasser bei p = 5 und t = 15° ist $[\alpha]_D = 58,7°$. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt intensiv bitter. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 keine Färbung. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure entweicht kein Methylchlorid. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140—160°, völlig in Diapocinchonin um. — $C_{38}H_{44}N_4O_2.2HCl$. Vierseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{38}H_{44}N_4O_2.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$. Orangegelber, flockiger Niederschlag. Wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Salzsäure. — Das Rhodanat ist amorph, ziemlich löslich in heiſsem Wasser und sich daraus ölig abscheidend. Sehr schwer löslich in Rhodankaliumlösung.

22. **Diconchinin** $C_{40}H_{46}N_4O_3$. *Vorkommen.* Findet sich in fast allen Chinarinden und ist der wesentliche Bestandteil des käuflichen Chinoïdins. Das „amorphe Alkaloïd" aus den Chinarinden ist hauptsächlich Diconchinin (HESSE, *B.* 10, 2155). Lässt sich am leichtesten aus der Cuprea-Rinde (von Remijia pedunculata, Santander) darstellen (HESSE, *B.* 16, 59). — Amorph. Rechtsdrehend. Verhält sich gegen Chlorwasser und NH_3 wie Chinin. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Schwefelsäure, nicht in Chinicin um. Bildet amorphe Salze. — $C_{40}H_{46}N_4O_3.4HCl.2PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbes, dichtes Pulver (H., *B.* 16, 60).

23. **Javanin.** *Vorkommen.* In der Rinde von Cinchona Calisaya var. javanica (HESSE, *B.* 10, 2162). — Rhombische Blättchen (aus Wasser). Löst sich sehr leicht in Aether, krystallisirt aber nicht beim Verdampfen desselben. Löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe. — Das neutrale Oxalat krystallisirt in Blättchen.

24. **Paricin** $C_{16}H_{18}N_2O + {}^1/_2 H_2O$. *Vorkommen.* Neben Chinin, Cinchonin, Chinamin u. s. w. in der Rinde von Cinchona succirubra von Darjeeling (HESSE, *A.* 166, 263; *J.* 1879, 793; vgl. WINKLER, *Berz. Jahresb.* 27, 338; *J.* 1852, 536). — *Darstellung.* Die aus der Rinde dargestellten Basen werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Hierbei fällt Paricin aus, das man mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt. Dadurch bleibt Paricinsulfat ungelöst; man zerlegt es mit Soda, löst die freie Base in Aether und fällt, durch wenig Ligroïn, Unreinigkeiten und dann durch mehr Ligroïn das Paricin aus (HESSE, *J.* 1879, 793). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., sehr schwer in Wasser und Ligroïn. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter, reagirt schwach alkalisch und ist inaktiv. — $(C_{16}H_{18}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelblicher, amorpher Niederschlag (H.).

21. Alkaloïde der **Coca**-Blätter (Erythroxylon Coca *Lam.*) (NIEMANN, *J.* 1860, 365; W. LOSSEN, *A.* 133, 351).



1. **Cocaïn** (Methylbenzoylecgonin) $C_{17}H_{21}NO_4 = CH_3.N\langle {CH:CH.CH_2 \atop CH —— CH_2}$ $CH(O.C_7H_5O).CH_2.CO_2CH_3$

Vorkommen. In den Cocablättern. — *Bildung.* Aus Benzoylecgonin, Natriummethylat und CH_3J bei 100° (SKRAUP, *M.* 6, 561; W. MERCK, *B.* 18, 2264). Aus Ecgonin, Benzoësäureanhydrid und Methyljodid bei 100° (MERCK, *B.* 18, 2953). Beim Erhitzen auf dem Wasserbade gleicher Gewichtstheile salzsauren Ecgoninmethylesters und Benzoylchlorid (EINHORN, KLEIN, *B.* 21, 3337). — *Darstellung.* Die Cocablätter werden mit Wasser bei 60—80° ausgezogen, die Lösung mit Bleizucker gefällt und das Filtrat vom Bleiniederschlage, durch Glaubersalz, vom Blei befreit. Man giebt dann Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt mit Aether aus, welcher das Cocaïn aufnimmt. Man bindet dasselbe an Salzsäure, reinigt das salzsaure Salz durch Dialyse und krystallisirt die freie Base aus Alkohol um (LOSSEN; vgl. SQUIBB, *J.* 1885, 1713; BIGNON, *J.* 1885, 1714). — Monokline, vier- bis sechsseitige Prismen (aus Alkohol). Wird aus der wässerigen Lösung seiner Salze durch NH_3 (oder Soda) gefällt. Der Niederschlag löst sich wieder auf Zusatz von Wasser. Aus dieser Lösung scheiden sich bald kleine, glänzende Nadeln von wasserfreiem Cocaïn ab (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 21, 3201). Schmelzp.: 98°. Löslich bei 12° in 704 Thln. Wasser (L.). 1 Thl. löst sich in 1300 Thln. kalten Wassers (PAUL, *J.* 1885, 1719). Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei 20° $[\alpha]_D = -(15{,}827 + 0{,}005848.q)$, wo q = die Procente $CHCl_3$ in 100 Thln. Lösung bedeutet (ANTRICK, *B.* 20, 321). Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder mit Barythydrat, in Benzoësäure, Ecgonin und Holzgeist. $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = C_7H_6O_2 + C_9H_{15}NO_3 + CH_3.OH$. Beim Erhitzen mit Essigsäure, die mit Salzsäure gesättigt ist, auf 140° entsteht Anhydroecgonin.

Salze: LOSSEN. Co = $C_{17}H_{21}NO_4$. — Co.HCl. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 181,5° (ANTRICK, *B.* 20, 311). Für die Lösung in verdünntem Alkohol ist bei 20° $[\alpha]_D = -(52{,}18 + 0{,}1588.q)$ wo (q = die Procente verdünnten Alkohols in 100 Thln. Lösung). — $(Co.HCl)_2.PtCl_4$. Flockiger, weifsgelber Niederschlag. Krystallisirt aus heifser, verdünnter Salzsäure in mikroskopischen Blättchen. — $Co.HCl.AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag; scheidet leicht metallisches Gold ab. — Dioxalat $C_{17}H_{21}NO_4.C_2H_2O_4$. Federartige Krystalle.

Jodmethylat $C_{17}H_{21}NO_4.CH_3J$. *Bildung.* Durch Erhitzen der Komponenten auf 100° (EINHORN, *B.* 21, 3041). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°. Schwer löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in Benzoësäure und Anhydroecgoninmethylesterjodmethylat. Beim Erhitzen mit HCl (gelöst in Eisessig) auf 140° resultirt Anhydroecgoninjodmethylat. — $C_{19}H_{21}NO_4.CH_3Cl$. Kleine Nadeln oder Blättchen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 152,5°. Sehr leicht löslich in Wasser.



2. **Ecgonin** $C_9H_{15}NO_3 + H_2O = CH_3.N\langle {C_5H_7 \atop CH(OH).CH_2.CO_2H} + H_2O$. *Bildung.* Man erhitzt Cocaïn mit koncentrirter Salzsäure auf 100°, im Rohr (LOSSEN). Isatropylcocaïn zerfällt, beim Kochen mit verdünnter HCl, in Ecgonin, Holzgeist, γ- und δ-Isatropa-

säure (LIEBERMANN, *B.* 21, 2351). Ecgonin entsteht beim Behandeln von Anhydroecgonin mit verdünnter Chamäleonlösung (EINHORN, *B.* 21, 3036). Die in den Cocablättern vorkommenden Nebenalkaloïde des Cocaïns liefern sämmtlich, bei einstündigem Kochen mit Salzsäure, Ecgonin (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 21, 3197). — Monokline (TSCHERMAK; FOCK, *B.* 21, 2352) Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 198° unter Bräunung. Schmilzt, nach dem Trocknen bei 140°, bei 205° (LILBERMANN). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Cocayloxyessigsäure $C_8H_{13}NO_3$. Beim Erhitzen mit Methyljodid und Alkohol auf 200° entsteht jodwasserstoffsaures Ecgonin, aber kein Methylderivat. Beim Glühen von Ecgonin mit BaO entstehen CO_2 und Methylamin (MERCK, *B.* 19, 3002; vgl. CALMELS, GOSSIN, *J.* 1885, 1715). Beim Erhitzen von salzsaurem Ecgonin mit PCl_5 und $CHCl_3$, im Rohr, auf 100° entsteht Anhydroecgonin. — $Ba(C_9H_{14}NO_3)_2 + xH_2O$ (CALMELS, GOSSIN, *J.* 1885, 1715). — Verbindung mit Baryumbenzoat $2Ba(C_9H_{14}NO_3)_2 + Ba(C_7H_5O_2)_2 + xH_2O$. Entsteht bei 12stündigem Erhitzen von 1 Thl. Cocaïn mit 10 Thln. Barythydrat und 20 Thln. Wasser auf 120° (CALMELS, GOSSIN). Leicht löslich. — $C_9H_{15}NO_3.HCl$. Trikline (LEHMANN, *B.* 21, 3036) Tafeln. Schmelzp.: 246° (LIEBERMANN). Schwer löslich in Alkohol. — $(C_9H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 140°). Schmelzp.: 226° (LIEBERMANN). In Wasser leicht löslich; wird aus der wässerigen Lösung, durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol, in langen, orangerothen Spiefsen abgeschieden. — Das Golddoppelsalz krystallisirt aus Alkohol in regulären Würfeln, aus wasserhaltigem Alkohol in trimetrischen oder monoklinen Prismen (LEHMANN, *B.* 21, 3037).

Jodmethylat $C_9H_{15}NO_3.CH_3J$. *Bildung.* Aus Ecgonin, CH_3J und Holzgeist bei 100° (GINTL, STORCH, *M.* 8, 79). — $(C_9H_{15}NO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Methylester $C_{10}H_{17}NO_3.HCl + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung von Ecgonin in Holzgeist (EINHORN, KLEIN, *B.* 21, 3336). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 212° unter Zersetzung.

Isovalerylecgoninmethylester $C_{14}H_{25}NO_4 = C_6H_{10}N.CH(OC_5H_9O).CH_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus salzsaurem Ecgoninmethylester und Isovalerylchlorid (EINHORN, KLEIN, *B.* 21, 3337). — Oel. — $(C_{15}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Grofse Blättchen.

3. **Benzoylecgonin** $C_{16}H_{19}NO_4 + 4H_2O = C_9H_{14}NO_3.C_7H_5O + 4H_2O$. *Vorkommen.* In den Coca-Blättern (MERCK, *B.* 18, 1594; SKRAUP, *M.* 6, 556). — *Bildung.* Bei 10stündigem Kochen von Cocaïn mit Wasser (EINHORN, *B.* 21, 48). — *Darstellung.* In eine heifsgehaltene Lösung von 2 Thln. Ecgonin in 1 Thl. Wasser trägt man allmählich 1 Mol. Benzoësäureanhydrid ein, digerirt dann noch 1 Stunde lang, lässt erkalten und schüttelt mit Aether aus. Das vom Aether nicht gelöste Benzoylecgonin wird mit etwas Wasser angerieben und abgesogen (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 21, 3198). — Flache Säulchen (aus Wasser). Trimetrische (FOCK, *B.* 21, 3199) Krystalle. Schmilzt, wasserhaltig, bei 86—87°, wird bei 125° allmählich fest und schmilzt dann bei 195° (L., G.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, leicht in heifsem Wasser, in verdünnten Säuren und Alkalien. Unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, im Rohr auf 100°, in Benzoësäure und Ecgonin. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Cocaylbenzoyloxyessigsäure $C_{15}H_{17}NO_3$. — $C_{16}H_{19}NO_4.HCl.AuCl_3$. Gelbe, schmale Blätter. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

Aethylester $C_{18}H_{23}NO_4 = C_9H_{13}(C_7H_5O)NO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzoylecgonin, C_2H_5J und Aethylalkohol bei 100° (MERCK, *B.* 18, 2954). Aus Benzoylecgonin, Alkohol und HCl (EINHORN, *B.* 21, 48). Man kocht schliefslich 1 Stunde lang, dampft ein und fällt den Rückstand durch Soda. — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108—109°. — $(C_{18}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Lässt sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren.

Bromäthylester $C_{18}H_{22}BrNO_4 = C_7H_5O.C_9H_{13}NO_3.C_2H_4Br$. *Bildung.* Aus Benzoylecgonin, Aethylenbromid und Alkohol bei 95° (NOVY, *Am.* 10, 147). — Syrup.

Propylester $C_{19}H_{25}NO_4 = C_7H_5O.C_9H_{13}NO_3.C_3H_7$. Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78—79,5° (NOVY).

Isobutylester $C_{20}H_{27}NO_4 = C_7H_5O.C_9H_{13}NO_3.C_3H_7$. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 61—62° (NOVY).

Cocaylbenzoyloxyessigsäure $C_{15}H_{17}NO_4 = CH_3.C_5H_7N.CH(O.C_7H_5O).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln, unter beständigem Umrühren, einer 3procentigen Lösung von $KMnO_4$ in eine mit Soda versetzte Lösung von 5 g Benzoylecgonin in 1 l Wasser (EINHORN, *B.* 21, 3030). — Grofse Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 100° (theilweise auch schon beim Kochen mit HCl), in Benzoësäure und Cocayloxyessigsäure. — Einbasische Säure; verbindet sich auch mit Säuren. — $C_{15}H_{17}NO_4.HCl + 2H_2O$.

Blättchen. Schmelzp.: 217—218°. — $(C_{15}H_{17}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelbrothe Warzen. Schmilzt gegen 233°. — $C_{15}H_{17}NO_4.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 228°.

Methylester $C_{16}H_{19}NO_4 = C_{15}H_{16}NO_4.CH_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (EINHORN, *B.* 21, 3032). — Oelig. — $C_{16}H_{19}NO_4.HCl.AuCl_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 181—182°. Schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_{17}H_{21}NO_4 = C_{15}H_{16}NO_4.C_2H_5$. Oelig. — $C_{17}H_{21}NO_4.HCl.AuCl_3$. Bernsteingelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 160,5° (EINHORN). Sehr schwer löslich in Wasser.

Cocayloxyessigsäure $C_8H_{13}NO_3 = CH_3.C_5H_7N.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cocaylbenzoyloxyessigsäure mit konc. HCl, im Rohr, auf 100° (EINHORN, *B.* 21, 3031). Beim allmählichen Eintragen von 900 ccm einer 3 procentigen Chamäleonlösung in die Lösung von 6 g salzsaurem Ecgonin in 1½ l Wasser und etwas Soda (EINHORN). Man stellt das Golddoppelsalz dar und zerlegt dieses durch H_2S und hierauf durch Ag_2O. — Lange Nadeln (aus Holzgeist und etwas Aether). Schmelzp.: 233°. — $C_8H_{13}NO_3.HCl + H_2O$. Krystalle. — $C_8H_{13}NO_3.HCl.AuCl_3 + 2H_2O$. Glänzende, gelbe Nadeln (aus Wasser); monokline Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 211°. Schwer löslich in Wasser.

Phenylacetecgoninmethylester $C_{18}H_{23}NO_4 = C_6H_{10}N.CH(O.C_8H_7O).CH_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus salzsaurem Ecgoninmethylester und α-Toluylsäurechlorid (EINHORN, KLEIN, *B.* 21, 3337). — Oel. — $(C_{18}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Cinnamylecgonin $C_{18}H_{21}NO_4 = C_9H_{14}NO_3.C_9H_7O$. *Bildung.* Aus Ecgonin, Zimmtsäureanhydrid und Wasser (LIEBERMANN, *B.* 21, 3373). — Glasglänzende Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmilzt bei 216° unter Zersetzung. — $C_{18}H_{21}NO_4.HCl.AuCl_3$. Niederschlag.

Cinnamylcocaïn $C_{19}H_{23}NO_4 = C_9H_7O.C_9H_{13}NO_3.CH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäure in die Lösung von Cinnamylecgonin in Holzgeist (LIEBERMANN, *B.* 21, 3374). — Glasglänzende Krystalle (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 121°. — $(C_{19}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln. Schmelz.: 217°.

o-Phtalyldiecgonindimethylester $C_{28}H_{36}N_2O_8 = [C_6H_{10}N.CH(CH_2.CO_2.CH_3)O]_2.C_8H_4O_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Ecgoninmethylester und Phtalylchlorid (EINHORN, KLEIN, *B.* 21, 3338). — Krystallinisch. — $C_{28}H_{36}N_2O_8.2HCl.PtCl_4$. Blättchen.

Anhydroecgonin $C_9H_{13}NO_2 = CH_3.N\left\langle{C_5H_7 \atop CH:CH.CO_2H}\right.$. *Bildung.* Aus Ecgonin und PCl_5 bei 100° (MERCK, *B.* 19, 3003). Entsteht leichter bei 2stündigem Kochen von 20 g salzsaurem Ecgonin mit 100 g $POCl_3$ (EINHORN, *B.* 20, 1221). Man trägt das Produkt in Wasser ein und fällt die Lösung durch eine Lösung von Jod in HJ. Beim Kochen des gefällten Perjodides mit Wasser hinterbleibt das Salz $C_9H_{13}NO_2.HJ$, das man durch Ag_2O zerlegt. Bei 8stündigem Erhitzen auf 140° von Cocaïn mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist (EINHORN, *B.* 21, 3035). — Krystalle (aus Holzgeist + Aether). Schmilzt bei 235° und ist in Alkohol viel schwerer löslich als Ecgonin; salzsaures Anhydroecgonin ist in siedendem Alkohol viel löslicher als salzsaures Ecgonin (LIEBERMANN, GIESEL). Aeufserst leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Nimmt direkt Brom auf. Bei der Oxydation durch HNO_3 oder $KMnO_4$ entsteht Bernsteinsäure (E., *B.* 21, 49). Liefert mit Chamäleonlösung Ecgonin. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wird Methylamin abgespalten.

Salze: EINHORN. — $C_9H_{13}NO_2.HCl$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Rhombisch-hemimorphe Krystalle (LEHMANN, *B.* 21, 3036). Schmelzp.: 240—241°. — $(C_9H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Prismen. — $C_9H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$. Schwefelgelbe Krystalle. — $C_9H_{13}Br_2NO_2.HCl$. *Bildung.* Aus salzsaurem Anhydroecgonin und Brom, bei 100°, im Rohr. — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 183—184°. Leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{13}NO_2.HBr$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 222°. — $C_9H_{13}NO_2.HBr.Br_2$. Wird durch Fällen von salzsaurem Ecgonin mit Brom und HBr bereitet. — Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 154—155°. Verliert, beim Auflösen in Essigäther, 2 Atome Brom. — $C_9H_{13}NO_2.HJ$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). — $C_9H_{13}NO_2.HJ.J_2$. Braunviolette Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 185—186°. Verliert 2 Atome Jod durch SO_2, Hg oder Kochen mit Wasser.

Anhydroecgoninjodmethylat $C_9H_{13}NO_2.CH_3J + H_2O$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 140° von Cocaïnjodmethylat mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist (EINHORN, *B.* 21, 3042). Man verdunstet die Lösung, zerlegt den Rückstand durch Ag_2O und neutralisirt die freie Base durch HJ. — Lange Prismen. Schmelzp.: 207—208°.

Anhydroecgoninmethylesterjodmethylat $C_{10}H_{15}NO_2.CH_3J$. *Bildung.* Bei zwölfstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von Cocaïnmethyljodid mit Wasser (EINHORN, *B.* 21, 3042). — Nadeln oder Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 195—196°.

Aethylester $C_{11}H_{17}NO_2 = C_9H_{12}NO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Anhydroecgoninhydrojodid, Alkohol und HCl (EINHORN, *B.* 20, 1225). — $C_{11}H_{17}NO_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 243—244°. — $(C_{11}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 211°. Schwer löslich in Wasser.

4. **Hygrin.** *Vorkommen.* Findet sich, neben Cocaïn, in den Cocablättern (LOSSEN, *A.* 121, 374; 133, 352). — Flüssig; mit Wasserdämpfen flüchtig. Reagirt stark alkalisch.

5. **Isatropylcocaïn** $C_{19}H_{23}NO_4$ (bei 45°). *Vorkommen.* In den Cocablättern (LIEBERMANN, *B.* 21, 2342). — Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroïn (Unterschied von Cocaïn). In NH_3 schwerer löslich als Cocaïn. Linksdrehend; für die alkoholische Lösung ist bei p = 4 und t = 23° $[\alpha]_D = -29,3°$. Beim Kochen mit HJ entweicht CH_3J. Wird von konc. HCl, schon in der Kälte, zersetzt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Holzgeist, γ- und δ-Isatropasäure und Ecgonin. Die Salze sind amorph und meist in Wasser löslich. Sehr giftig. — $(C_{19}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°) (LIEBERMANN, *B.* 21, 3196). — $C_{19}H_{23}NO_4.HCl.AuCl_3$ (bei 125°).

22. Colchicin $C_{22}H_{25}NO_6 = (CH_3O)_3.C_{15}H_9(NH.C_2H_3O).CO_2.CH_3$. *Vorkommen.* In den Samen der Herbstzeitlose (Colchicum autumnale) (GEIGER, *A.* 7, 274). — *Bildung.* Aus Colchiceïn, Natriummethylat und CH_3J bei 100° (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 868). — *Darstellung.* Man erschöpft 100 Thle. Colchicumsamen mit heifsem Alkohol von 90%, destillirt aus den Auszügen den Alkohol ab, vermischt den Rückstand mit 20 Thln. H_2O und schüttelt mit (säurefreiem) $CHCl_3$ aus. Die Chloroformlösung wird verdunstet, der Rückstand mit 3 Thln. Wasser übergossen und wiederholt mit kleinen Mengen $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Man vereinigt die Chloroformlösungen, verjagt das Chloroform, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt wieder mit $CHCl_3$ aus. Die Chloroformlösung wird fast verdunstet, der Rückstand mit absolutem Aether versetzt, so lange sich der gebildete Niederschlag noch löst, und dann unter 0° abgekühlt. Hierbei krystallisirt chloroformhaltiges Colchicin aus, das man durch Wasserdampf vom Chloroform befreit (ZEISEL, *M.* 7, 568; vgl. HÜBLER, *J.* 1864, 450). — Hellgelbe, gummiartige Masse. Schmilzt, unter vorhergehendem Erweichen, bei 143—147° (Z.). Langsam, aber in jedem Verhältniss löslich in kaltem Wasser, weniger in heifsem; die bei 82° gesättigte Lösung hält 12% Colchicin. In jedem Verhältnisse löslich in Alkohol und $CHCl_3$, kaum löslich in kaltem Benzol, fast gar nicht in absolutem Aether. Schmeckt intensiv bitter. Linksdrehend. Starke Mineralsäuren färben die Colchicinlösung intensiv gelb. Löst sich in koncentrirter Salpetersäure mit violetter Farbe. Die Lösung in Alkohol wird durch $FeCl_3$ granatroth gefärbt; die Lösung in wässeriger Salzsäure wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt (ZEISEL, *M.* 9, 4). Die salzsaure Lösung wird durch Eisenchlorid, erst beim Kochen, grün bis schwarzgrün gefärbt. Schüttelt man, nach dem Erkalten, mit Chloroform, so wird dieses bräunlich, granatroth oder undurchsichtig dunkel. Wird nicht gefällt durch $PtCl_4$. Koncentrirte Schwefelsäure färbt sich, in Berührung mit Colchicin, gelb; fügt man einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so wird die Lösung grün, blau, violett, weinroth und zuletzt wieder gelb. Entwickelt mit HJ 4 Mol. CH_3J (Z., *M.* 9, 6). Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 100° das Amid $C_{21}H_{24}N_2O_5$ (S. 535). Wandelt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure um in Colchiceïn, unter Abspaltung vonMethylalkohol. Sehr giftig (SCHROFF, *J.* 1856, 550). — $C_{22}H_{25}NO_6.HCl.AuCl_3$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Leicht löslich in Alkohol (Z.).

Eigenschaften und Nachweis des Colchicins: DANNENBERG, *Fr.* 18, 129. Krystallisirtes Colchicin: HOUDÉ, *Bl.* 42, 298.

Verbindung mit Chloroform $C_{22}H_{25}NO_6.2CHCl_3$. Nadeln, die an der Luft rasch opak und perlmutterglänzend werden (ZEISEL). Verliert bei 100° nur langsam alles Chloroform, sehr rasch aber beim Erwärmen mit Wasser.

Methylcolchicin $C_{23}H_{27}NO_6 = CH_3.N(C_2H_3O).C_{15}H_9(OCH_3)_3.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Colchicin, bei 4stündigem Erhitzen auf 100° von 10 g Colchiceïn mit 50 ccm wasserfreiem Methylalkohol, 1 g Natrium und 7,2 g CH_3J (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 870). Man bindet das gebildete Colchicin an $CHCl_3$; in den Mutterlaugen des Colchicinchloroforms findet sich Methylcolchicin. — Amorph; gelb. Leicht löslich in Wasser. Wird durch Kochen mit verdünnter HCl in Methylcolchiceïn verwandelt.

Colchiceïn (Acetotrimethylcolchicinsäure) $C_{21}H_{23}NO_6 + \frac{1}{2}H_2O = (CH_3O)_3.C_{15}H_9(NH.C_2H_3O).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Colchicin mit schwefelsäurehaltigem Wasser (ZEISEL, *M.* 7, 585; vgl. OBERLIN, *J.* 1856, 548; HÜBLER). $C_{22}H_{25}NO_6 + H_2O = C_{21}H_{23}NO_6 + CH_3.OH$ (Holzgeist). Beim Erhitzen von Trimethylcolchicinsäure mit Essigsäureanhydrid auf 100° (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 873). — Glänzende Nädelchen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 140—150°, aber nicht bei 100°; erweicht bei 161° und schmilzt bei 172° (Z.). Das wasserhaltige Colchiceïn schmilzt bei 139—141°.

Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und $CHCl_3$, fast gar nicht in absolutem Aether und Benzol. Linksdrehend. Löslich in Mineralsäuren mit intensiv gelber Farbe. Reagirt neutral. Löslich in Alkalien und kohlensauren Alkalien. Verhält sich gegen Vitriolöl und salpetersäurehaltiges Vitriolöl und auch beim Kochen mit Eisenchlorid, in salzsaurer Lösung, wie Colchicin. Entwickelt mit HJ drei Moleküle CH_3J (Z., *M.* 9, 6). Beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,15) auf 150° werden 1 Mol. NH_3 und 1 Mol. Essigsäure gebildet. Erhitzt man nur kurze Zeit mit HCl, so entsteht Trimethylcolchicinsäure $C_{19}H_{21}NO_5$; bei längerem Erhitzen mit konc. HCl entstehen Dimethylcolchicinsäure $C_{18}H_{19}NO_5$ und Colchicinsäure $C_{16}H_{15}NO_5$. Liefert mit Natriummethylat und CH_3J Colchicin. — $Ba(C_{21}H_{22}NO_6)_2$. Amorph (H.). — $Cu(C_{21}H_{22}NO_6)_2 + 5H_2O$. Matt laubgrüne, mikroskopische Krystalle. Wird im Vakuum, über H_2SO_4, wasserfrei. Löslich in Alkohol. — $C_{21}H_{23}NO_6.HCl.AuCl_3$. Orangegelber, amorpher Niederschlag oder (aus verdünnten Lösungen) orangefarbene Nadeln.

Amid $C_{21}H_{24}N_2O_5 = (CH_3O)_3.C_{15}H_9(NH.C_2H_3O).CO.NH_2$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 100° von 10,5 g Colchicin mit 15 ccm alkoholischem NH_3 (mit 5% NH_3) (ZEISEL, *M.* 9, 25). — Krystallisirt aus Alkohol, mit ½ Mol. C_2H_6O. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in verdünnter HCl. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch $FeCl_3$ intensiv braun gefärbt. Die Lösung in starker Salzsäure wird durch wenig KNO_2 violett gefärbt. Entwickelt mit HJ drei Moleküle CH_3J. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge, in NH_3 und Colchiceïn.

Methylcolchiceïn $C_{22}H_{25}NO_6 = CH_3.N(C_2H_3O).C_{15}H_9(OCH_3)_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Methylcolchicin mit verdünnter HCl (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 8, 870). — Glänzende Nadeln. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 165° wird Methylamin abgespalten.

Trimethylcolchicinsäure $C_{19}H_{21}NO_5 + 2H_2O = (CH_3O)_3.C_{15}H_9(NH_2).CO_2H + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Colchicinsäure und Dimethylcolchicinsäure, beim Erwärmen von 1 Thl. Colchiceïn mit 3—4 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,15) auf dem Wasserbade (ZEISEL, *M.* 9, 10). Sowie die Lösung durch Wasser nicht mehr getrübt wird, verdünnt man sie mit wenig Wasser und schüttelt dreimal mit $CHCl_3$, wodurch freies Colchiceïn und salzsaure Trimethylcolchicinsäure aufgenommen werden. Man verdunstet das $CHCl_3$, übergieſst den Rückstand mit Wasser und befördert die Ausscheidung des Colchiceïns durch Einwerfen eines Krystalles von Colchiceïn. Man filtrirt, schüttelt das Filtrat mit $CHCl_3$ aus, das jetzt nur Colchiceïn aufnimmt, und verdunstet die wässerige Lösung. Das ausgeschiedene Hydrochlorid zerlegt man durch 1 Mol. Kali. — Beim Fällen des Hydrochlorids mit KOH scheidet sich die freie Trimethylcolchicinsäure, in der Kälte, als hellgelbe Gallerte aus, in der Hitze, in gelben, mikroskopischen Prismen. Krystallisirt aus absolutem Methylalkohol, mit 2 Mol. $CH_3.OH$, in feinen Nadeln (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 875). Schmelzp.: 159°. Liefert, mit CH_3J und $CH_3O.Na$, Trimethylcolchidimethinsäure. Die wässerige Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ granatroth gefärbt, durch mehr $FeCl_3$ (oder durch HCl) grün. Geht, durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, in Colchiceïn über. — $C_{19}H_{21}NO_5.HCl + 1\frac{3}{4}H_2O$. Glänzende Blättchen. Mäſsig löslich in kaltem Wasser. — $(C_{19}H_{21}NO_5.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen.

Trimethylcolchidimethinsäure $C_{21}H_{25}NO_5 + \frac{1}{2}H_2O = N(CH_3)_2.C_{15}H_9(OCH_3)_3$. *Bildung.* Man erhitzt 2 g Trimethylcolchicinsäure mit der Lösung von 0,16 g Natrium in 15 ccm absolutem Methylalkohol und (1 Mol.) CH_3J 4 Stunden lang auf 110° (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 876). — Säulen. Erweicht bei 124° und schmilzt bei 126°.

Methylesterjodmethylat $C_{23}H_{30}NO_5J + H_2O = J.N(CH_3)_3.C_{15}H_9(OCH_3)_3.CO_2.CH_3 + H_2O$. *Bildung.* Aus 5 g Trimethylcolchicinsäure, 1,2 g Natrium gelöst in 30 ccm Holzgeist und 9 g CH_3J bei 110°. — Krystalle. Verkohlt bei 237°, ohne zu schmelzen (JOHANNY, ZEISEL). Bei der Einwirkung von Silberoxyd wird sofort Trimethylamin abgespalten.

Dimethylcolchicinsäure $C_{18}H_{19}NO_5 + 4\frac{1}{2}H_2O = (CH_3O)_2.C_{15}H_9(OH)(NH_2).CO_2H + 4\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Trimethylcolchicinsäure und Colchicinsäure, bei 2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, von 1 Thl. Colchicin mit 3 Thln. HCl (von 30%) (ZEISEL, *M.* 9, 17). Man schüttelt die Lösung mit $CHCl_3$ aus, verdunstet das Filtrat zur Trockne und verdampft den Rückstand wiederholt mit Wasser, um HCl zu entfernen. Dann löst man in Wasser und lässt die Lösung einige Tage offen stehen, wobei salzsaure Dimethylcolchicinsäure auskrystallisirt, die man durch 1 Mol. NaOH zerlegt. — Hellgelbe, mikroskopische Prismen. Schmilzt bei 141—142° zu einem braungelben Oele. Verhält sich gegen $FeCl_3$ wie Trimethylcolchicinsäure. — $C_{18}H_{19}NO_5.HCl + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Colchicinsäure $C_{16}H_{15}NO_5 = (OH)_3.C_{15}H_9(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Siehe Dimethylcolchicinsäure (ZEISEL, *M.* 9, 22). Die Mutterlaugen von der Darstellung der Dimethylcolchicinsäure werden eingedampft und der Rückstand mit (4 Thln.) HCl (spec. Gew. =

1,15) auf 140° erhitzt. Die gebildeten Hydrochloride werden durch KOH fraktionnirt gefällt. — Braune Flocken. Die Lösung in verdünnter HCl wird durch $FeCl_3$ intensiv braunroth gefärbt.

23. Conessin (WRIGHTIN) $C_{22}H_{36}N_2$ oder $C_{24}H_{40}N_2$. *Vorkommen.* In den Samen und in der Rinde („Conessi-Rinde") von Wrightia antidysenterica *R. Br.* (Indien, Ceylon) (STENHOUSE, *J.* 1864, 456; HAINES, *J.* 1865, 460; WARNECKE, *B.* 19, 60). Wird den Samen durch Alkohol entzogen. In der Rinde von Holarrhena africana *D. C.* (POLSTORFF, SCHIRMER, *B.* 19, 78) und im Samen von Holarrhena antidysenterica (POLSTORFF, *B.* 19, 1683). — *Darstellung.* Man digerirt die zerkleinerte Rinde mit salzsäurehaltigem Wasser, koncentrirt den Auszug und fällt, durch wenig NH_3, zunächst Beimengungen und dann durch mehr NH_3 Conessin. Dieses wird aus wässerigem Alkohol umkrystallirt (P., SCH.). — Seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 121,5—122°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Fuselöl. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich, an der Luft, allmählich gelbgrün und schliefslich hellviolett.

Salze: POLSTORFF, SCHIRMER. — Con = $C_{22}H_{36}N_2$ oder $C_{24}H_{40}N_2$. — Con.2HCl + $2H_2O$. Nadeln, erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung von Conessin mit etwas absolutem Alkohol und koncentrirter Salzsäure. — Con.2HCl.$2HgCl_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — Con.2HCl.$PtCl_4$ + $^1/_2H_2O$. Gelbrothe Nadeln (aus heifser, alkoholhaltiger, koncentrirter Salzsäure). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Con.2HCl.$2AuCl_3$ + $2H_2O$. Lange, goldgelbe Nadeln (aus Weingeist). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Con. $2HNO_3$. Kleine Nadeln (P.). — Pikrat $C_{24}H_{40}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O + 2H_2O$. Goldgelbe, breite Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser (P.).

Jodmethylat $C_{24}H_{40}N_2.2CH_3J + 3H_2O$. Täfelchen (aus Wasser) (POLSTORFF, SCHIRMER, *B.* 19, 82). Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. Wird von Kalilauge nicht zerlegt. Ag_2O scheidet das freie Methylconessin ab, als eine strahlig-krystallinische, stark basische Masse, die sich sehr leicht in Wasser löst. Methylconessin zerfällt bei 150° in Conessin und Methylalkohol. — $C_{24}H_{40}N_2.2CH_3Cl + 5H_2O$. Nadeln. — $C_{24}H_{40}N_2(CH_3)_2.CO_3 + 4H_2O$. Lange Nadeln.

Jodäthylat $C_{24}H_{40}N_2.2C_2H_5J + H_2O$. Glänzende Tafeln (POLSTORFF, SCHIRMER, *B.* 19, 82).

24. Corydalin $C_{18}H_{19}NO_4$. *Vorkommen.* In den Wurzelknollen von Bulbocapnus cavus *Bernh.* (Corydalis tuberosa *D. C.*) (WACKENRODER, *Berz. Jahresb.* 7, 220; RUICKHOLDT, *A.* 64, 369; J. MÜLLER, *J.* 1859, 570; H. WICKE, *A.* 137, 274). — *Darstellung.* Die zerkleinerte Wurzel wird wiederholt mit schwefligsäurehaltigem Wasser bei 50° ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt und das Filtrat durch H_2SO_4 entbleit. Man fällt nun mit phosphorwolframsaurem Natrium, verdampft den Niederschlag mit Wasser und Kreide zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Das freie Corydalin wird wiederholt aus Aetheralkohol umkrystallisirt (WICKE). — Kurze Prismen oder feine Nadeln. Schmelzp.: 130° (WICKE). Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, $CHCl_3$ u.s.w., ziemlich schwer in Alkohol. Wird aus den Lösungen durch Alkalien gefällt; der Niederschlag löst sich in überschüssiger Natronlauge. — Nitrilbase.

Salze: WICKE. — $C_{18}H_{19}NO_4.HCl + 5H_2O$. Nadeln. Scheidet sich beim Verdampfen der Lösung in verdünnter Salzsäure in kleinen, wasserfreien Nadeln ab, die sich schwerer in Wasser lösen, als das wasserhaltige Salz. — $(C_{18}H_{19}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag. — $C_{18}H_{19}NO_4.H_2SO_4$. Nadelförmige Prismen; wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylcorydalin. Das Jodür $C_{18}H_{19}NO_4.C_2H_5J$ entsteht leicht aus Corydalin und C_2H_5J (WICKE). Es bildet Krystalle, die sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol lösen. Es wird aus der wässerigen Lösung, durch Natron, unverändert gefällt. Mit Ag_2O liefert es das stark alkalische Aethylcorydalin, das mit Aethyljodid wieder das Jodür $C_{18}H_{19}NO_4.C_2H_5J$ regenerirt.

25. Crossopterin. *Vorkommen.* In der Rinde von Crossopterix Kotschyana *Fenzl.* (Abessinien) (HESSE, *B.* 11, 1548). — Amorph, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Platin- und Golddoppelsalz sind amorphe, gelbe Niederschläge.

26. Curarin $C_{18}H_{35}N$ (SACHS, *A.* 191, 254). *Vorkommen.* An Schwefelsäure gebunden im Curare (dem Pfeilgift der Indianer), welches durch Auskochen von Strychnosarten (Str. toxifera, Str. Schomburgkii, Str. cogens, Str. Castelnaeana, Str. Gubleri und Str. Crevauxii (PLANCHON, *J.* 1880, 1072) mit Wasser bereitet wird (vgl. PREYER, *Z.* 1865, 381). — *Darstellung.* Der wässerige Auszug des Curare wird mit nicht überschüssigem

Kaliumquecksilberjodid gefällt und der Niederschlag, unter Wasser, bei 60° durch H_2S zerlegt. — Färbt sich mit Vitriolöl roth. — Wirkt, in Wunden eingeführt, stark giftig. — $(C_{18}H_{35}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelblichweifser Niederschlag. Zersetzt sich sehr bald unter Violettfärbung. — Pikrat $C_{18}H_{35}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber Niederschlag.

27. Cytisin $C_{20}H_{27}N_3O$. *Vorkommen*. In den Samen von Cytisus Laburnum *L.* (Husemann, *Z.* 1869, 677). — *Darstellung.* Die Samen werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser kalt macerirt, die Lösung mit Kalk nahezu neutralisirt, mit Bleiessig gefällt und das Filtrat durch H_2S entbleit; dann mit Soda neutralisirt und koncentrirt. Man fällt nun mit Gerbsäure, zerlegt den Niederschlag durch Bleiglätte, verdunstet zur Trockne und zieht das freie Alkaloïd durch Alkohol (von 85%) aus. Die alkoholische Lösung wird zum Syrup verdampft, dieser mit HNO_3 stark angesäuert und mit 6—8 Vol. absoluten Alkohols aufgekocht. Es scheidet sich Cytisinnitrat aus, das man durch Kochen mit möglichst koncentrirter Kalilauge zerlegt. — Strahlig-krystallinische Masse (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 154,5° (kor.). Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, in dünnen Nadeln und Blättchen. In jedem Verhältniss löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2. Sehr starke Base; treibt das Ammoniak, schon in der Kälte, aus seinen Salzen aus. Giftig. Bromwasser erzeugt, selbst bei grofser Verdünnung, einen orangegelben Niederschlag. — Die Salze sind meist sehr leicht löslich und zerfliefslich. — $C_{20}H_{27}N_3O.3HCl$ (bei 120°). — $C_{20}H_{27}N_3O.2HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag, kaum löslich in Wasser, leicht in Säuren. — $(C_{20}H_{27}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, mikroskopische Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser und noch weniger in Alkohol. — Mit überschüssigem Platinchlorid entsteht die in gelben Warzen krystallisirende, löslichere Verbindung $C_{20}H_{27}N_3O.4HCl.2PtCl_4$. — $C_{20}H_{27}N_3O.2HCl.2AuCl_3$. Flockiger Niederschlag, der sich bald in feine Nadeln umwandelt. — $C_{20}H_{27}N_3O.(HNO_3)_2 + 2H_2O$. Dicke, monokline Prismen (Calderon, *J.* 1880, 370). Löslich in weniger als dem gleichen Gewicht siedenden Wassers; viel weniger in kaltem.

28. Alkaloïde in den Samen von **Delphinium Staphisagria.**

1. **Delphinin** $C_{22}H_{35}NO_6$. *Vorkommen.* In den Samen von Delphinium Staphisagria (Lassaigne, Feneulle, *Berz. Jahresb.* 1, 97; 4, 191; Couerbe, *A.* 9, 101; J. Erdmann, *J.* 1864, 450; Marquis, *J.* 1877, 894). — *Darstellung.* Man behandelt 1—2 kg der (grauen oder kastanienbraunen) Samen (die schwärzlichen sind sehr arm an Delphinin, Couerbe) mit 4—8 Thln. Alkohol (von 90%), dem 5—10 g Weinsäure zugesetzt sind, destillirt den Alkohol im Vakuum ab, schüttelt den Rückstand mit Ligroïn, übersättigt dann mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Der Aether entzieht dem Niederschlag Delphinin, Delphinoïdin und Delphisin. Durch $CHCl_3$ wird dann Staphisagrin aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt zunächst Delphinin (Marquis). — Rhombische Krystalle. Löslich bei 20° in 50000 Thln. Wasser, 20,8 Thln. Alkohol (von 98%), 11,1 Thln. Aether und 15,8 Thln. $CHCl_3$ (M.). Inaktiv. Reagirt schwach alkalisch. Verreibt man eine kleine Menge Delphinin mit 1—2 Vol. Aepfelsäure und giebt etwas Vitriolöl hinzu, so wird die Masse orangefarben, nach einigen Stunden dunkelrosenroth und schliefslich schmutzig kobaltblau (Tattersall, *J.* 1880, 955). Spektralreaktion des Delphinins: Hock, *J.* 1881, 977.

Salze: Marquis. — Erdmann hatte dem Delphinin die Formel $C_{24}H_{35}NO_2$ gegeben. — $C_{22}H_{35}NO_6.2HCl$. — $C_{22}H_{35}NO_6.HCl.AuCl_3$. — $C_{22}H_{35}NO_6.HJ.HgJ_2$. — $(C_{22}H_{35}NO_6)_3.2HNO_3$. — $(C_{22}H_{35}NO_6)_3.H_2SO_4$.

2. **Delphinoïdin** $C_{42}H_{68}N_2O_7$. *Darstellung.* Scheidet sich aus der ätherischen Mutterlauge von der Darstellung des Delphinins aus (Marquis). — In jedem Verhältniss löslich in Alkohol; löslich in 6475 Thln. Wasser und in 3 Thln. absoluten Aethers; leicht löslich in $CHCl_3$. Inaktiv. Versetzt man es mit einem Tropfen koncentrirter Zuckerlösung und giebt dann einen Tropfen Vitriolöl hinzu, so entsteht ein gelbbrauner Fleck, der auf Zusatz einer Spur Wasser grün wird (R. Schneider, *Fr.* 12, 219). Mit Schwefelsäure und Bromwasser entsteht eine violette Färbung (M.). — Reaktion auf Delphinin (Delphinoïdin ?): Tattersall, *Fr.* 20, 118.

Salze: Marquis. De = $C_{42}H_{68}N_2O_7$. — De.2HCl. — De.2HCl.2$AuCl_3$. — De.2HNO_3. — De.H_2SO_4. — Acetat $C_{42}H_{68}N_2O_7.2C_2H_4O_2$.

3. **Delphisin** $C_{27}H_{46}N_2O_4$ (?). *Vorkommen* und *Darstellung*: siehe Delphinin. — Krystalle. Zeigt dieselben Farbenreaktionen wie das Delphinoïdin und hat auch annähernd dieselbe Löslichkeit in Alkohol und $CHCl_3$.

4. **Staphisagrin** $C_{22}H_{33}NO_5$. *Vorkommen* und *Darstellung.* Siehe Delphinin. — Unterscheidet sich von den übrigen Alkaloïden in den Delphiniumsamen durch seine geringe Löslichkeit in Aether (Couerbe; Erdmann; Marquis). — Amorph; löslich in

200 Thln. Wasser und 855 Thln. Aether (M.); in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Inaktiv. Färbt sich mit Schwefelsäure und Bromwasser vorübergehend schwach röthlich.

Salze: MARQUIS. St = $C_{22}H_{33}NO_5$. — St.HCl. — St.HCl.$AuCl_3$. — St.HgJ_2 (?). — St.HNO_3. — $St_2.H_2SO_4$. — Acetat $C_{22}H_{33}NO_5.C_2H_4O_2$.

29. Alkaloïde der **Dita**-Rinde. Die Ditarinde stammt von der auf den Philippinen wachsenden Apocinee Echites scholaris *L.* (Alstonia scholaris *Brown*) und wird als Fiebermittel benutzt (JOBST, HESSE, *A.* 178, 49; HESSE, *A.* 203, 144).

1. **Ditamin** $C_{19}H_{19}NO_2$. *Darstellung.* Die durch Ligroïn entfettete Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt, der Rückstand mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung entzieht man das Ditamin durch verdünnte Essigsäure. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol; löst sich sehr leicht in verdünnten Säuren und wird daraus durch NH_3 in Flocken gefällt. — $(C_{19}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, amorpher, flockiger Niederschlag.

2. **Echitamin** (Ditaïn) $C_{22}H_{28}N_2O_4 + 4H_2O$ (HESSE; HARNACK, *B.* 11, 2004). *Darstellung.* Die alkalisch gemachte Lösung des Ditarindenextraktes, aus welcher durch Aether des Ditamin extrahirt worden ist, wird mit festem Kali versetzt und mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand mit wenig koncentrirter Salzsäure versetzt. Es scheidet sich salzsaures Echitamin aus, das man aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt und mit koncentrirter Kalilauge zerlegt (HESSE). — Dicke, glasglänzende Prismen (aus absolutem Alkohol oder wässerigem Aceton). Verliert im Exsiccator $1H_2O$ und bei 80° noch $2H_2O$. Verliert bei 105° alles Krystallwasser, reagirt aber dann nicht mehr alkalisch. Die entwässerte Base liefert beim Lösen in HCl dasselbe Salz, wie die wasserhaltige Base. Ziemlich leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol, äufserst wenig löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Aether. Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzen bei 206°. Linksdrehend; für die Lösung von $(C_{22}H_{28}N_2O_4.4H_2O)$ p = 2 in Alkohol (von 97%) ist $[\alpha]_D = -28{,}8°$ (H.). Reagirt stark alkalisch; fällt Kupfer- und Bleioxyd aus den Salzen; wird aus der Lösung seiner Salze durch NH_3 nicht gefällt (Unterschied von Ditamin). Beim Versetzen mit Chlornatrium wird Natron frei, indem salzsaures Echitamin ausfällt. Schmeckt sehr bitter. Färbt sich mit Vitriolöl intensiv purpurroth. Zersetzt sich, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, unter Bildung eines FEHLING'sche Lösung reducirenden Alkaloïds (HARNACK, *B.* 13, 1648; HESSE, *B.* 13, 1841). — Die Salze krystallisiren meist gut.

Salze: HESSE. E = $C_{22}H_{28}N_2O_4$. — E.HCl. Glänzende Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser; fast unlöslich in koncentrirter Salzsäure und Kochsalzlösung. — $(E.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — E.HBr. Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser. — E.HJ. Prismen; äufserst schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{22}H_{28}N_2O_4.H_2CO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Eichitamin absorbirt, in Alkohol oder Aether gelöst, sehr leicht CO_2. Es scheidet sich das Dicarbonat ab, das sich beim Kochen mit Wasser etwas zersetzt. Bei 100—110° verliert es alle Kohlensäure und das Krystallwasser. — Oxalat $(C_{22}H_{28}N_2O_4)_2.C_2H_2O_4$. Krystallpulver; sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

Oxyechitamin $C_{22}H_{28}N_2O_5$ (?). *Bildung.* Beim Abdampfen einer wässerigen Echitaminlösung an der Luft oder beim Erhitzen der freien Base auf 110—120°. — Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Salzsäure. Löst sich in koncentrirter Salpetersäure mit Purpurfarbe. Das salzsaure Salz bildet bräunliche Tropfen. Das Platindoppelsalz zersetzt sich leicht.

3. **Echitenin** $C_{20}H_{27}NO_4$. *Darstellung.* Wird aus dem alkoholischem Extrakt der Ditarinde zugleich mit Echitamin ausgezogen und bleibt beim Fällen des Echitamins mit Salzsäure in Lösung. Man übersättigt die Mutterlauge mit Kali und schüttelt mit $CHCl_3$ aus (HESSE). — Bräunliche, amorphe Masse. Schmilzt oberhalb 120°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser, fast gar nicht in Ligroïn. Löst sich, frisch gefällt, leicht in $CHCl_3$ und Aether. Reagirt alkalisch. Die Salze sind amorph. — $(C_{20}H_{27}NO_4.HCl)_2.HgCl_2 + 2H_2O$. Blassgelber, pulveriger Niederschlag. — $(C_{20}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag.

30. Emetin. *Vorkommen.* Ist der wirksame Bestandtheil der Brechwurzel (Radix Ipecacuanhae) von Cephaëlis Ipecacuanha (Brasilien, Neu-Granada) (PELLETIER, MAGENDIE, *A. ch.* [2] 4, 172; GLÉNARD, *A. ch.* [5] 8, 233; LEFORT, *Z.* 1869, 414; LEFORT, F. WÜRTZ, *A. ch.* [5] 12, 277; PODWYSSOTZKI, *Fr.* 19, 481). — *Darstellung.* Ipecacuanhapulver wird

erst mit Aether und dann mit Ligroïn entfettet und hierauf mit etwas Salzsäure zum dicken Brei angerührt. Man giebt Eisenchlorid (10—13 % vom Gewicht der Ipecacuanha) und überschüssige Soda hinzu, lässt längere Zeit stehen und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherlösung wird mit verdünnter Säure geschüttelt, die saure Lösung mit Soda übersättigt und das freie Emitin in kochendem Ligroïn gelöst (PODWYSSOTZKI). — Scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in Ligroïn, an der Luft, in Krusten ab, aus Alkohol oder Aether in feinen Blättchen. Schmelzp.: 62—65° (P.). Leicht löslich in kaltem Aether, Alkohol, $CHCl_3$, CS_2; schwer löslich in kaltem Ligroïn und Benzol: löslich in 1000 Thln. kalten Wassers. Sehr bitter. Färbt sich am Lichte rasch gelb. Wirkt stark brechenerregend; giftig.

Nach GLÉNARD kommt dem Emetin die Formel $C_{30}H_{44}N_2O_4$ zu, nach LEFORT und WÜRTZ $C_{28}H_{40}N_2O_5$. — $C_{30}H_{44}N_2O_4.2HCl$. Krystalle (G.). — $C_{28}H_{40}N_2O_5.2HNO_3$. Krystalle. Löslich in 100 Thln. kalten Wassers (L., W.).

Nach PODWYSSOWTZKY sind die Emetinsalze amorph, glasartig und meist leicht löslich in Wasser und Alkohol, nur das Chromat und Nitrat sind schwer löslich.

31. Ergotinin $C_{35}H_{40}N_4O_6$. *Vorkommen.* Im Mutterkorn (TANRET, *A. ch.* [5] 17, 493). — *Darstellung.* Man zieht das Mutterkorn mit Alkohol von 95 % aus, versetzt den alkoholischen Auszug mit Natron bis zur alkalischen Reaktion, destillirt dann allen Alkohol ab und schüttelt den Rückstand mit Aether. Die ätherische Lösung wird durch Schütteln mit Wasser entfärbt, dann mit koncentrirter Citronensäure geschüttelt und der sauren Lösung, durch K_2CO_3 und Aether, das Ergotinin entzogen. Man koncentrirt die ätherische Lösung, lässt das Ergotinin im Dunkeln auskrystallisiren und krystallisirt es aus Alkohol um. Oder man verdampft die ätherische Lösung ganz zur Trockne, löst das freie Ergonitin in der kleinsten Menge kalten Alkohols und giebt das 30—40 fache Volumen Aether hinzu. Das krystallisirte Ergonitin wird dann gefällt, während das amorphe gelöst bleibt. — Kleine prismatische Nadeln. Färbt sich rasch am Lichte, namentlich in alkoholischer Lösung. Unlöslich in Wasser; löslich bei 20° in 200 Thln. Alkohol (von 95 %) und in 50—60 Thln. siedendem Alkohol; etwas weniger löslich in Aether. Die Lösungen fluoresciren stark violett. Rechtsdrehend; in alkoholischer Lösung ist $\alpha_j = + 335°$; in saurer Lösung ist das Drehungsvermögen bedeutend geringer. Schwache Base; reagirt nicht alkalisch; die Salze reagiren sauer. Wird aus den Salzen durch Natron gefällt; der Niederschlag löst sich im überschüssigen Natron. Die Salze mit Mineralsäuren sind schwer löslich in Wasser und meist amorph. Uebergiefst man Ergotinin mit etwas Essigäther und lässt Vitriolöl zufliefsen, so entsteht eine gelbrothe Färbung, die bald in violett und blau übergeht (charakteristisch). Giftig. — $C_{35}H_{40}N_4O_6.HCl$. — $C_{35}H_{40}N_4O_6.HBr$.

Das amorphe Ergonitin findet sich in gröfserer Menge im Mutterkorn wie das krystallisirte. Es ist wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt des krystallisirten. Es gleicht ganz diesem, besitzt nur eine gröfsere Löslickeit und ein geringeres Drehungsvermögen nach rechts. Es löst sich in jedem Verhältniss in Alkohol.

Bestandtheile des Mutterkorns: DRAGENDORFF, PODWYSSOTZKI, *J.* 1877, 943; DRAGENDORFF, *J.* 1877, 944.

32. Erythrophleïn. *Vorkommen.* In der Rinde von Erythrophlaeum guineense (GALLOIS, HARDY, *Bl.* 26, 39), welche den Eingeborenen an der Westküste Afrikas zum Vergiften der Pfeile dient. — Das Alkaloïd kann der Rinde durch Alkohol und Weinsäure entzogen werden. Es ist krystallinisch, löslich in Alkohol und Essigäther, wenig in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Giftig. Das salzsaure Salz krystallisirt.

33. Esenbeckin. *Vorkommen.* In der Rinde von Esenbeckia febrifuga *Martius* (AM ENDE, *J.* 1870, 885). — Krystallisirt in Oktaëdern.

34. Eserin (Physostigmin) $C_{15}H_{21}N_3O_2$. *Vorkommen.* In den Calabarbohnen, den Samen von Physostigma venenosum (JOBST, HESSE, *A.* 129, 115; HESSE, *A.* 139, 82; vgl. VÉE, *J.* 1865, 456). — *Darstellung.* Der frisch bereitete alkoholische Extrakt der Calabarbohne wird mit $NaHCO_3$ und Aether behandelt, die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und die filtrirte, saure Flüssigkeit mit $NaHCO_3$ und Aether behandelt (HESSE). — Firniss; wird bei 40° zähflüssig und ist bei 45° geschmolzen (H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger leicht in kaltem Wasser. Reagirt stark alkalisch. Geschmacklos. Höchst giftig; bewirkt starke Kontraktion der Pupille. Oxydirt sich sehr leicht, schon beim Kochen mit Wasser an der Luft. Seine Lösung wird von Chlorkalklösung intensiv roth gefärbt. Auch durch Säuren wird Eserin leicht verändert. — $C_{15}H_{21}N_3O_2.HJ.HgJ_2$. Weifser Niederschlag, unlöslich in Wasser,

leicht löslich in Alkohol und daraus in kleinen Prismen krystallisirend. Schmelzp.: 70° (HESSE).

35. Fäulnissalkaloïde s. Leichenalkaloïde S. 544.

36. Fleischbasen. 1. **Xanthokreatinin** $C_5H_{10}N_4O$. *Vorkommen.* Im Fleische (A. GAUTIER, *alcaloïdes dérivés . . . des tissus animaux.* Paris 1886; p. 47; *Bl.* 48, 16). — *Darstellung.* 30 kg zerkleinertes Ochsenfleisch werden 24 Stunden lang mit 60 l Wasser macerirt, denen vorher 15 g Oxalsäure und 60 ccm käufliche Wasserstoffsuperoxydlösung beigemengt wurden. Dann kocht man auf, kolirt, kocht das Filtrat nochmals auf, filtrirt durch Papier und verdunstet das Filtrat im Vakuum bei 50°. Der Rückstand wird mit Alkohol von 99% ausgezogen, die alkoholische Lösung im Vakuum verdunstet, der Rückstand wieder mit Alkohol (von 99%) erwärmt und heiſs filtrirt. Man lässt 24 Stunden stehen, filtrirt dann und fällt das Filtrat mit Aether. Der jetzt erhaltene Niederschlag wird für sich einige Zeit aufbewahrt, dann mit Aether angerührt und abgesogen. Es hinterbleiben Krystalle A, die man mit Alkohol von 99% wäscht und dann mit Alkohol von 93% auskocht. Hierbei bleiben Krystalle D ungelöst; aus dem alkoholischen Filtrat krystallisirt zunächst Xanthokreatinin und aus der Mutterlauge hiervon die Base $C_{11}H_{24}N_{10}O_5$. Xanthokreatinin findet sich besonders in ermüdeten Muskeln (MONARI, *G.* 17, 367, 385). — Dünne, schwefelgelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol von 99%. Entwickelt in der Hitze Bratengeruch; bei stärkerem Erhitzen werden NH_3 und Methylamin gebildet. Besitzt eine amphotere Reaktion (auf Lackmus). Verhält sich dem Kreatinin analog. Wird gefällt durch $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $AgNO_3$.

2. **Chrysokreatinin** $C_5H_8N_4O$. *Vorkommen.* Im Fleische (GAUTIER, *alcaloïdes . . .* p. 49; *Bl.* 48, 18). — *Darstellung.* Siehe Xanthokreatinin. Man löst die Krystalle D in heiſsem Wasser und erhält aus der Lösung, beim Erkalten, Amphikreatinin und bei weiterem Einengen der Mutterlauge Chrysokreatinin. — Orangegelbe Krystalle. Reagirt schwach alkalisch. Wenig löslich in Wasser. Verhält sich wie Kreatinin. Wird durch $ZnCl_2$ und $HgCl_2$ gefällt.

3. **Amphikreatinin** $C_8H_{19}N_7O_4$. *Vorkommen.* Findet sich in sehr kleiner Menge im Fleische (GAUTIER, *alcaloïdes . . .* p. 50; *Bl.* 48, 19). — *Darstellung.* Siehe Chrysokreatinin. — Hellgelbe, schiefe Prismen. Wenig löslich in Wasser. Schwache Base. Verhält sich wie Kreatin.

4. **Pseudoxanthin** $C_4H_5N_5O$. *Vorkommen.* Im Fleische (GAUTIER, *alcaloïdes . . .* p. 52; *Bl.* 48, 19). — *Darstellung.* Die alkoholischen Filtrate von der Darstellung des Xanthokreatinins u. s. w. werden im Vakuum verdunstet, der Rückstand in H_2O gelöst, durch Kupferacetat gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Hellgelbes Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Salzsäure und in verdünnter Natronlauge. Wird durch $HgCl_2$ und $AgNO_3$ gefällt. Giebt mit Salpetersäure und Kali dieselbe Reaktion wie Xanthin; verhält sich überhaupt ganz wie Xanthin.

5. **Base** $C_{11}H_{24}N_{10}O_5$. *Vorkommen.* Im Fleische (GAUTIER, *alcaloïdes . . .* p. 53; *Bl.* 48, 20). — *Darstellung.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Xanthokreatinins. — Dünne Tafeln. Schwache Base.

6. **Base** $C_{12}H_{25}N_{11}O_5$. *Vorkommen.* Im Fleische (GAUTIER, *alcaloïdes . . .* p. 53; *Bl.* 48, 20). — *Darstellung.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Chrysokreatinins. — Seideglänzende Tafeln. Schwache Base.

7. **Carnin** $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$. *Vorkommen.* Im Fleischextrakt (WEIDEL, *A.* 158, 353). — *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Fleischextrakt in 6—7 Thln. warmem Wasser wird durch koncentrirte Barytlösung genau ausgefällt und das Filtrat, nach dem Abkühlen, mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag, welcher fast alles Carnin enthält, wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und die wässerigen Lösungen mit H_2S behandelt. — Krümliche, mikroskopische Krystalle. Bräunt sich bei 230° und verkohlt bei 239° (KRUKENBERG, WAGNER, *J. Th.* 1883, 69). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem, unlöslich in Alkohol und Aether. Reagirt neutral. Verändert sich nicht beim Kochen mit Barytwasser. Geht, beim Erhitzen mit Bromwasser oder Salpetersäure, in Sarkin $C_5H_4N_4O$ über. — Reaktionen des Carnins: KRUKENBERG, WAGNER. — $C_7H_8N_4O_3.HCl$. Nadeln. — $(C_7H_8N_4O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbes Krystallpulver. — $2C_7H_8N_4O_3.AgNO_5$. Flockiger Niederschlag, kaum löslich in Salpetersäure oder Ammoniak. — Carnin giebt mit Bleiessig einen flockigen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser völlig löst.

37. Fumarin. *Vorkommen.* Im Kraute von Fumaria officinalis (HANNON, *J.* 1852, 550; PREUSS, *Z.* 1866, 414). — *Darstellung.* Das Kraut wird mit kochendem Wasser

erschöpft, der wässerigen Auszug mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit, dann mit H_2SO_4 angesäuert und mit metawolframsaurem Natrium gefällt. Den Niederschlag zerlegt man mit Bleioxydhydrat (PREUSS). — Irreguläre, sechsseitige, monokline Säulen (aus absolutem Alkohol). Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, CS_2; unlöslich in Aether. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelvioletter Farbe. Die Salze krystallisiren.

38. Gelsemin $C_{22}H_{38}N_2O_4$ oder $C_{24}H_{28}N_2O_4$ (?). *Vorkommen.* In der Wurzel von Gelsemium sempervirens (WORMLEY, *J.* 1870, 884; SONNENSCHEIN, *B.* 9, 1184). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit einem Gemisch aus 3 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether ausgezogen, die Lösung abdestillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt und die wässerige Lösung durch Bleiessig gefällt. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit, mit Aether ausgeschüttelt und dann mit Kali gefällt. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, versetzt die Lösung mit Kali und schüttelt mit Aether aus (SONNENSCHEIN). Darstellung nach GERRARD: *J.* 1883, 1354. — Amorphe, durchsichtige Masse. Krystallisirt schwer aus Alkohol. Schmelzp.: 45° (GERRARD). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$. Reagirt stark alkalisch. Schmeckt sehr bitter; giftig. Trägt man $K_2Cr_2O_7$ in eine Lösung von Gelsemin in Vitriolöl ein, so tritt an den Berührungsflächen eine kirschrothe, ins Violette schillernde Färbung ein, die bald grün wird. — Eigenschaften des Gelsemins: WORMLEY, *J.* 1882, 1173. — Reaktionen und Nachweis von Gelsemin: DRAGENDORFF, *Fr.* 22, 153; RAIMONDI, *Fr.* 26, 743.

Salze: GERRARD. — $C_{24}H_{28}N_2O_4.HCl$. Prismen. — $(C_{24}H_{28}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Löslich in heifsem Wasser. — $C_{24}H_{28}N_2O_4.HCl.2AuCl_3$. — $C_{24}H_{28}N_2O_4.HBr$.

39. Alkaloïde in **Glaucium luteum** (PROBST, *A.* 31, 241). 1. **Glaucin.** *Vorkommen.* Nur in dem Kraute von Glaucium luteum. — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit Essigsäure zerstofsen, der Saft ausgeprefst, erwärmt und, nach den Filtriren, durch Bleinitrat (fumarsaures Blei) gefällt. Das Filtrat entbleit man durch H_2S, fällt das Glaucin durch Tannin und zerlegt den Niederschlag durch Kalk. — Kleine, schuppige Kryställchen (aus Wasser); scheidet sich aus der ätherischen Lösung terpentinartig ab. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Bildet krystallisirte Salze.

2. **Glaucopikrin.** *Vorkommen.* Findet sich, neben Chelerythrin, in der Wurzel von Gl. luteum. — *Darstellung.* Der essigsaure Auszug der Wurzel wird mit NH_3 gefällt, das Filtrat mit Essigsäure neutralisirt, durch Eichenrindeabsud gefällt und der Niederschlag durch Kalk zerlegt. — Krystallkörner (aus Aether). Löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Färbt sich, beim Erhitzen mit überschüssigem Vitriolöl, dunkelgrasgrün. — Die Salze krystallisiren.

40. Alkaloïde der **Granatwurzelrinde** (TANRET, *Bl.* 32, 464; 32, 466; 36, 256). 1. **Pelletierin** $C_8H_{13}NO$. *Darstellung.* Man vermischt die zerkleinerte Rinde mit dicker Kalkmilch und behandelt das Gemenge mit $CHCl_3$. Die Chloroformlösung wird mit einer eben genügenden Menge verdünnter Salzsäure geschüttelt und die Salzsäure im Vakuum verdunstet. Das ausgeschiedene Salz zerlegt man mit K_2CO_3 und Aether (oder $CHCl_3$) und destillirt das freie Alkaloïd im Wasserstoffstrome. — Flüssig. Siedep.: 195°; spec. Gew. = 0,988 bei 0°. Dampfdichte = 4,88 (ber. = 4,66). Löslich in Alkohol, Aether und besonders in $CHCl_3$. Löslich in 20 Thln. Wasser. Rechtsdrehend. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 eine intensiv grüne Färbung. Verharzt rasch an der Luft durch Sauerstoffabsorption. Reagirt alkalisch. Die Salze krystallisiren. Bildet mit Salzsäure Nebel. Wird durch $PtCl_4$ nicht gefällt. — Wirkt bandwurmtreibend.

2. **Isopelletierin** $C_8H_{15}NO$ (TANRET, *Bl.* 36, 256). Gleicht dem Pelletierin ist aber inaktiv. Auch das zerfliefsliche Sulfat ist inaktiv.

3. **Pseudopelletierin** $C_9H_{15}NO + 2H_2O$. *Darstellung.* Die Granatwurzelrinde wird, wie beim Pelletierin, mit Kalkmilch und $CHCl_3$ erschöpft und die freien Alkaloïde in verdünnter Säure aufgenommen. Die saure Lösung versetzt man mit Natron und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. Beim Verdunsten des Chloroforms scheidet sich zunächst Pseudopelletierin aus. — Krystallisirt aus Wasser in geraden Prismen. Schmelzp.: 46°; Siedep.: 246°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Inaktiv. Sehr starke Base; treibt Ammoniak aus. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 eine intensiv grüne Färbung. — $C_9H_{15}NO.HCl$. Rhomboëder. — $(C_9H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe, feine Nadeln. — $(C_9H_{15}NO)_2.H_2SO_4) + 4H_2O$. In weniger als 2 Thln. Wasser von 10° löslich.

4. **Methylpelletierin** $C_9H_{17}NO$ (TANRET, *Bl.* 36, 256). Flüssig. Siedep.: 215°. Das salzsaure Salz ist rechtsdrehend.

41. Harmala-Alkaloïde. *Vorkommen.* In den Samen von Peganum harmala (südrussische Steppen) (FRITZSCHE, *A.* 64, 360). 1. **Harmalin** $C_{13}H_{14}N_2O$. *Vorkommen.* Findet sich, an Phosphorsäure gebunden, in den Samen (GOEBEL, *A.* 38, 363), und zwar hauptsächlich in den Tegumenten des Samens und fast gar nicht im Kerne (FRITZSCHE). — *Darstellung.* Die Samen werden mit essig- oder schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und die Lösung mit festem Kochsalz gesättigt. Die gefällten salzsauren Salze werden in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann bei 50—60° partiell mit NH_3 gefällt. Erst schlägt sich Harmin nieder und dann Harmalin. Dieses wird in essigsäurehaltigem Wasser gelöst, wieder mit NaCl gefällt und der Niederschlag durch Kali zerlegt (F.). Man krystallisirt das Harmalin aus Holzgeist um (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* 18, 400). — Kleine Tafeln (aus Holzgeist); schmilzt unter völliger Zersetzung bei 238° (F., T.). Rhombenoktaëder (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in kaltem Alkohol oder Aether. Wird durch Oxydation in Harmin übergeführt; so beim Erhitzen des trockenen Chromates oder beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Nitrates mit Salzsäure. Mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Nitroharmalin. Die Salze sind gelb; die Lösung derselben fluorescirt. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine Sulfonsäure, deren wässerige Lösung himmelblau fluorescirt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140° entsteht Harmalol. — $C_{13}H_{14}N_2O.HCl + 2H_2O$. Lange, feine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in Salzsäure. — $(C_{13}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{13}H_{14}N_2O.H_2CrO_4$. Orangefarbener Niederschlag erhalten durch Fällen einer sauren Harmalinlösung mit CrO_3 oder $K_2Cr_2O_7$. Ganz unlöslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{13}H_{14}N_2O.CH_3J$. *Bildung.* Aus Harmalin, CH_3J und Holzgeist (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* 18, 405). — Schmelzp.: 260°.

Hydrocyanharmalin $C_{13}H_{14}N_2O.CNH$. *Darstellung.* Durch Fällen eines Harmalinsalzes mit KCN (FRITZSCHE, *A.* 68, 351). — Dünne, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Spaltet sich bei 180° in HCN und Harmalin. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol. Verhält sich gegen Säuren wie eine Base. — $C_{14}H_{15}N_3O.HCl$. Mikroskopische Rhombenoktaëder.

Nitroharmalin $C_{13}H_{13}N_3O_3 = C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O$. *Darstellung.* Man übergiefst die Lösung von 1 Thl. Harmalin in 6—8 Thln. Alkohol (von 80%) mit 2 Thln. Vitriolöl und giefst in die Lösung 2 Thle. mäfsig koncentrirte Salpetersäure. Durch Erwärmen wird der Eintritt der Reaktion befördert; kommt die Flüssigkeit in starkes Kochen, so kühlt man rasch ab, filtrirt das gefällte schwefelsaure Nitroharmalin ab und zerlegt die Lösung dieses Salzes in Wasser durch partiellen Zusatz von Kalilauge; hierbei fallen zunächst Beimengungen aus (FRITZSCHE, *A.* 68, 355). — Orangegelbe, feine, mikroskopische Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Aether, viel leichter in Alkohol. — $C_{13}H_{13}N_3O_3.HCl$. Feine, gelbe, prismatische Krystalle. — $(C_{13}H_{13}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag; wandelt sich nach einiger Zeit in mikroskopische Krystalle um. — Das Disulfit ist in Wasser und besonders in wässeriger schwefliger Säure sehr schwer löslich (Trennung des Nitroharmalins von Harmalin und Harmin). — $C_{13}H_{13}N_3O_3.H_2SO_4$. Hellgelbe Krystalle. – $(C_{13}H_{13}N_3O_3)_2.Ag_2O$. Gallertartiger, gelbrother Niederschlag, erhalten durch Fällen von Nitroharmalinnitrat mit ammoniakalischer Silberlösung (FRITZSCHE, *A.* 72, 306).

Hydrocyannitroharmalin $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O.HCN$. *Darstellung.* Man versetzt eine koncentrirte Lösung von Nitroharmalinacetat mit koncentrirter Blausäure (FRITZSCHE, *A.* 72, 307). — Feine, gelbe Nadeln. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in seine Bestandtheile. Wird durch koncentrirte Alkalien zersetzt.

2. **Harmin** $C_{13}H_{12}N_2O$. *Vorkommen.* Findet sich in den Peganumsamen in kleinerer Menge als Harmalin (FRITZSCHE, *A.* 64, 365). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Harmalin (FRITZSCHE). — Vierseitige, monokline Prismen (aus Alkohol) (SCHABUS, *J.* 1854, 525). Schmilzt unter Schwärzung bei 256—257° (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* 18, 400). Kaum löslich in Wasser; in Alkohol schwerer löslich als Harmalin; etwas löslich in Aether. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140° entstehen CH_3Cl und Harmol $C_{12}H_{10}N_2O$. Mit CrO_3 (und Schwefelsäure) wird Harminsäure $C_{10}H_8N_2O_4$ gebildet. — Die Salze sind farblos; ihre verdünnten, wässerigen Lösungen fluoresciren indigoblau. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl + 2H_2O$. Farblose Krystalle; löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in verdünnter Salzsäure. — $(C_{13}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Flockiger Niederschlag; wird beim Erhitzen der Flüssigkeit krystallinisch. — $(C_{13}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). — $C_{13}H_{12}N_2O.H_2SO_4$. Krystalle. — $C_{13}H_{12}N_2O.H_2CrO_4$. Oeliger Niederschlag, der bald krystallinisch erstarrt. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, starkem Alkohol. — Dioxalat $C_{13}H_{12}N_2O.C_2H_2O_4 + H_2O$. Feine Krystalle.

Jodmethylat $C_{13}H_{12}N_2O.CH_3J$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von Harmin

mit CH_3J und Holzgeist (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* 18, 402). — Lange Nadeln. Färbt sich bei 282° dunkel und schmilzt bei 298°.

Dichlorharmin $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O$. *Darstellung.* Man versetzt eine 10—15% starke Salzsäure enthaltende, sehr verdünnte Lösung von salzsaurem Harmin allmählich mit $KClO_3$, bis die Lösung rein gelb geworden ist. Das ausgeschiedene salzsaure Dichlorharmin krystallisirt man aus Alkohol um und zerlegt es mit Natron (FRITZSCHE, *J.* 1862, 377). — Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Natron; löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Die Salze sind in überschüssiger Säure sehr schwer löslich; die neutralen Salze geben an Wasser einen Theil ihrer Säure ab. — $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O.HCl + 2H_2O$. Haar- oder nadelförmige Krystalle, unlöslich in Kochsalzlösung. — $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O.J_2$ (?). Schmutzig grünblaue Nadeln. — $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O.HNO_3$. In Wasser schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Nitroharmin $C_{13}H_{11}N_3O_3 = C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O$. *Bildung.* Bis jetzt nicht aus Harmin dargestellt. Entsteht beim Eingiefsen einer Lösung von 1 Thl. Harmalin in 2 Thln. Wasser und der erforderlichen Menge Essigsäure in 12 Thle. kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Man kocht kurze Zeit, kühlt dann ab, übersättigt mit Aetzkali und löst das gefällte Nitroharmin in heifsem Wasser, unter Zusatz von HCl. Die Lösung wird mit koncentrirter Salzsäure gefällt, das erhaltene salzsaure Salz durch NH_3 zerlegt und das freie Nitroharmin in heifsem, starkem Alkohol gelöst (FRITZSCHE, *A.* 88, 329). — Schwefelgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Aether, leicht in kochendem Alkohol. — $C_{13}H_{11}N_3O_3.HCl + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $C_{13}H_{11}N_3O_3.J_2$. Gelbbraune, mikroskopische Nadeln. In kaltem Wasser, Alkohol oder Aether fast unlöslich.

Chlornitroharmin $C_{13}H_{10}ClN_3O_3 + 2H_2O = C_{13}H_{10}Cl(NO_2)N_2O + 2H_2O$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung eines Nitroharminsalzes mit überschüssigem Chlorwasser und fällt die Lösung mit NH_3 (FRITZSCHE, *A.* 92, 330). Entsteht auch beim Eintragen einer Harmalinsalzlösung in ein Gemisch aus 12 Thln. kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) und 2 Thln. koncentrirtester Salzsäure. — Wird aus den heifsen Lösungen seiner Salze in feinen, mikroskopischen Nadeln gefällt. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Aether. — $C_{13}H_{10}ClN_3O_3.HCl$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser; wird durch viel Salzsäure als eine Gallerte gefällt, die aus verfilzten, haarförmigen Krystallen besteht. — $(C_{13}H_{10}ClN_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, feine Prismen (aus Alkohol). — $C_{13}H_{10}ClN_3O_3.J_2$. Feine Nadeln; löslich in Alkohol.

Bromnitroharmin $C_{13}H_{10}BrN_3O_3 = C_{13}H_{10}Br(NO_2)N_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von sehr verdünntem Bromwasser in eine sehr verdünnte Nitroharminsalzlösung (FRITZSCHE). — Krystallinische Masse (aus Alkohol).

Harmol $C_{12}H_{10}N_2O$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen von 1 Thl. Harmin mit 6 Thln. rauchender Salzsäure auf 140° (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* 18, 402). $C_{13}H_{12}N_2O + HCl = C_{12}H_{10}N_2O + CH_3Cl$. Man verdunstet das Produkt, zerlegt den Rückstand mit Soda und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 321°. Kaum löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, ziemlich leicht in wässerigem Alkohol. Die Lösung in Säuren fluorescirt violett. Wird aus der Lösung in Natron durch CO_2 gefällt.

Harmalinsäure $C_{10}H_8N_2O_4 = C_8H_6N_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen innerhalb 2 Stunden der Lösung von 10 g CrO_3 (in 50 g H_2O) in eine Lösung von 4 g Harmin in 120 g H_2O und 16 g H_2SO_4 (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* 18, 403). Man lässt einige Tage kalt stehen und behandelt dann den gebildeten Niederschlag mit verdünnter Natronlauge. Die alkalische Lösung wird durch H_2SO_4 gefällt. — Seideglänzende Nädelchen. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Färbt sich bei 300° dunkel und schmilzt bei 345°, dabei in CO_2 und die Base $C_8H_8N_2$ zerfallend.

Base $C_8H_8N_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Harmalinsäure (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* 18, 403). $C_{10}H_8N_2O_4 = C_8H_8N_2 + 2CO_2$. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 183°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in $CHCl_3$ und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. — $(C_8H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (aus heifsem Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser.

42. Alkaloïd aus **Hefe** $C_{13}H_{20}N_4$. *Bildung.* Bei der Alkoholgährung des Rohrzuckers durch Presshefe (OSER, *Z.* 1868, 572). — *Darstellung.* Nach beendeter Gährung verdampft man die filtrirte Flüssigkeit zum Syrup, säuert mit HCl an und fällt mit metawolframsaurem Natrium. Der Niederschlag wird durch Baryt zerlegt, das freie Alkaloïd an HCl gebunden und durch $AuCl_3$ gefällt. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Säuren. — Das Golddoppelsalz ist ein gelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird und sich sehr schwer in kaltem Wasser löst.

Hopeïn aus wildem, amerikanischem Hopfen, ist unreines Morphin (LADENBURG, *B.* 19, 785).

43. Alkaloïd im **Hopfen**. *Darstellung.* Durch Destillation des wässerigen Hopfenextraktes mit MgO, Neutralisiren des Destillates mit HCl und Behandeln der salzsauren Salze mit Alkohol. Das in Lösung gegangene Salz wird durch Kali und Aether zerlegt und die ätherische Lösung an der Luft verdunstet (GRIESSMAYER, *J.* 1874, 903). — Reagirt alkalisch. Riecht nach Coniin. Schmeckt nicht bitter.

Aus Bierextrakt isolirte LERMER (*J.* 1867, 746), durch Fällen mit Phosphormolybdänsäure, ein amorphes, nicht flüchtiges Alkaloïd von bitterem Geschmack und schwach alkalischer Reaktion.

Hopeïn, aus wildem, amerikanischem Hopfen, ist unreines Morphin (LADENBURG, *B.* 19, 785).

44. Hymenodictin $C_{23}H_{40}N_2$. *Vorkommen.* In der Rinde von Hymenodictyon excelsum (NAYLOR, *J.* 1883, 1414; 1884, 1397). — Krystallinisch. — $C_{23}H_{40}N_2.2HCl$. Amorph. — $C_{23}H_{40}N_2.2HCl.PtCl_4$. Amorph. — $C_{23}H_{40}N_2.2C_2H_5J$. Lange Nadeln.

45. Imperialin $C_{35}H_{60}NO_4$ (?). *Vorkommen.* In den Zwiebeln der Kaiserkrone (Frittilaria imperialis) (FRAGNER, *B.* 21, 3284). — *Darstellung.* Die zerstoſsenen Zwiebeln werden mit Kalk zerrieben, das Gemenge auf dem Wasserbade völlig eingetrocknet und der Rückstand mit $CHCl_3$ ausgekocht. Die Chloroformlösung schüttelt man mit wässeriger Weinsäure, fällt die saure Lösung durch Soda und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Kurze Nadeln. Wird bei 248° braun und schmilzt bei 254°. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in $CHCl_3$. Linksdrehend; für die Lösung von 5,262 g in 100 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = -35,40°$. Schmeckt sehr bitter. — $C_{35}H_{60}NO_4.HCl$. Groſse Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{35}H_{60}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbroth. — $C_{35}H_{60}NO_4.HClAuCl_3$. Gelb.

46. Alkaloïde in der Wurzel von **Isopyrum thalictroïdes** (HARTSEN, *J.* 1872, 763).

1. **Isopyrin.** *Darstellung.* Das wässerige Extrakt der Wurzel wird zum Syrup eingedampft, mit NH_3 gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, welcher Isopyrin aufnimmt. — Weiſsgelbes Pulver. Schmeckt bitter. Das salzsaure Salz ist amorph.

2. **Pseudoisopyrin.** *Darstellung.* Die mit Wasser erschöpfte Wurzel wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet, dann mit NH_3 gefällt und dem Niederschlage, durch Aether, das Alkaloïd entzogen. — Nadeln. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird durch NH_4Cl gefällt (Unterschied von Isopyrin).

47. Alkaloïde in den **Leichen** (Ptomaïne). SELMI (*J.* 1873, 898) isolirte aus den Eingeweiden von Leichen ein Alkaloïd, das stark reducirende Eigenschaften besaſs (vgl. SCHWANERT, *J.* 1874, 877; RÖRSCH, FASSBENDER, *J.* 1874, 877). Nach DUPRÉ und BENCE JONES (*J.* 1866, 753; 1874, 877) findet sich das Alkaloïd, während des Lebens, in der Linse des menschlichen Auges. Es ist ausgezeichnet durch die blaue Fluorescenz saurer Lösungen, namentlich in Schwefelsäure. Später fand SELMI (*B.* 11, 808, 1838), dass mehrere Alkaloïde in den Leichen vorkommen. Reaktionen der Leichenalkaloïde: SELMI, *Fr.* 18, 506; *J.* 1879, 831.

L. LIEBERMANN (*B.* 9, 151) erhielt aus einer Leiche ein flüssiges Alkaloïd, das sich ganz wie Coniin verhielt, aber nicht flüchtig und nicht giftig war (vgl. GELDER, *J.* 1879, 831).

Fäulnissbasen (Litteratur: GUARESCHI, MOSSO, *les ptomaïnes,* Turin 1883. BRIEGER, *Ueber Ptomaïne*, Berlin 1885. A. GAUTIER, *Sur les alcaloïdes derivés de la destruction des tissus animaux. Bull. de l'acad. de médecine,* Paris 1886. A. GAUTIER (s. dessen *traité de chimie appl. à la physiologie* 1, 523) beobachtete (1872), dass beim Faulen von Fibrin Alkaloïde entstehen.

Nach SELMI (*J.* 1879, 832) entstehen bei der freiwilligen Verwesung von Eiweiſs, bei Luftabschluss, zwei Alkaloïde, die ganz den Leichenalkaloïden gleichen. Eins von ihnen ist flüchtig und nicht giftig, das andere ist nicht flüchtig und giftig. Beide geben mit HCl krystallisirte Verbindungen. Eigenschaften der bei der Fäulniss von Eieralbumin gebildeten Alkaloïde: SELMI, *J.* 1880, 1035. GAUTIER und ETARD (s. GAUTIER, *sur les alcaloïdes . . .*; *C. r.* 94, 1600) erhielten bei der Fäulniss von Fischfleisch (Makrele) und von Pferdefleisch: Hydrocollidin $C_8H_{13}N$, Parvolin $C_9H_{13}N$ und eine Base $C_{17}H_{38}N_4$. Eine Base $C_8H_{11}N$ ist bei der Fäulniss von Leim beobachtet worden (siehe Basen $C_nH_{2n-5}N$). Eine giftige Base findet sich auch im Pepton (BRIEGER, *H.* 7, 277). Bei der Fäulniss von Albuminaten entstehen in den ersten 5—6 Tagen giftige Basen,

die aber bei weiterer Fäulniss zerstört werden. So erhielt BRIEGER (*B.* 16, 1187) aus Fleisch (nicht aber aus Eiweifs, Fibrin oder Kreatin) zwei Basen $C_5H_{14}N_2$ und $C_5H_{11}N$, von welchen indessen blos die letztere giftig war. Nach E. und H. SALKOWSKI (*B.* 16, 1191) wird bei der Fäulniss von Fleisch und Fibrin die nicht giftige Base $C_5H_{11}NO_2$ gebildet. Nach GUARESCHI und MOSSO (*J. pr.* [2] 27, 429) bildet sich, beim Faulen von Fibrin, die flüssige Base $C_{10}H_{15}N$, deren Platinsalz ein fleischfarbener, unlöslicher Niederschlag ist.

In den Ptomaïnen fand POUCHET (*Bl.* 42, 297) folgende Basen: $C_3H_5NO_2$, $C_7H_{12}N_4O_2$ (?), $C_7H_{18}N_2O_6$ und $C_5H_{12}N_2O_4$. MARINO (*G.* 13, 441) fand in den Ptomaïnen Neurin, dessen Reaktionen und Giftigkeit übereinstimmen mit dem nicht flüchtigen Ptomaïn von SELMI. Er hält die Ptomaïne für Zersetzungsprodukte des Lecithins. Isolirung und Verhalten der Ptomaïne: SOLDAINI, *G.* 13, 325; GRÄBNER, *Fr.* 22, 478; MAAS, *J. Th.* 1883, 90; POUCHET, *J. Th.* 1883, 91.

In verschimmeltem Maismehl fanden BRUGNATELLI und ZENONI (*B.* 9, 1437) ein amorphes, in Wasser unlösliches, giftiges (?) Alkaloïd. Es gab mit Schwefelsäure und Oxydationsmitteln dieselbe blauviolette Färbung wie Strychnin.

Bei der Fäulniss von Fischen (Seedorsch, Barsch, Häring) sind isolirt worden: Cadaverin, Putrescin und Gadinin (BRIEGER, *Ueber Ptomaïne I u. II,* Berlin 1885; *III,* Berlin 1886)

a. **Putrescin** (Tetramethylendiamin) $C_4H_{12}N_2 = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Bei der Fäulniss von Leichen (BRIEGER) oder von Häringen (BOCKLISCH, *B.* 18, 1925). Bei der Fäulniss tritt zuerst Cadaverin auf; später verschwindet dieses und tritt dafür Putrescin auf. — Erstarrt, nach dem Destilliren über Natrium, zu Blättchen. Schmilzt bei 24°. Siedep.: 156—157°. Zieht an der Luft rasch CO_2 an. Liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Nicht giftig. — $C_4H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Sechsseitige, schwer lösliche Blättchen. — $C_4H_{12}N_2(HCl.AuCl_3)_2 + 2H_2O$. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Dibenzoylputrescin. Schmelzp.: 175—176° (UDRANSZKY, BAUMANN, *B.* 21, 2938). Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tetramethylputrescin $C_8H_{20}N_2$. *Bildung.* Aus Putrescin, CH_3J, Holzgeist und Natron (BRIEGER, *Ptomaïne III,* 101). — Lange Prismen. — $C_8H_{20}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Schwer lösliche Krystalle.

b. **Gadinin** $C_7H_{18}NO_2$. *Bildung.* Bei der Fäulniss von Leichen (BRIEGER) und von Häringen (?) (BOCKLISCH, *B.* 18, 1927). — Nicht giftig.

Mydin $C_8H_{11}NO$. *Bildung.* Beim Faulen von Leichen (BRIEGER, *Ptomaïne III,* 25). — Riecht ammoniakalisch. Wirkt sehr reducirend: scheidet aus $AuCl_3$ sofort Gold aus. Nicht giftig. — Pikrat $C_8H_{11}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Breite Prismen. Schmelzp.: 195°.

Base $C_7H_{17}NO_2$. *Bildung.* Findet sich in 4 Monate altem, faulem Pferdefleisch (BRIEGER, *Ptomaïne III,* 27). — Reagirt schwach sauer. Giftig. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Bildet kein Platindoppelsalz. — $C_7H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$. Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in Wasser.

Typhotoxin $C_7H_{17}NO_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Typhus-Bacillen auf Fleisch (BRIEGER, *Ptomaïne III,* 86). — Starke Base. Giftig. — $C_7H_{14}NO_2.HCl.AuCl_3$. Prismen. Schmelzp.: 176°.

Mydatoxin $C_6H_{13}NO_2$. *Bildung.* Beim Faulen von Leichen und von Pferdefleisch (BRIEGER, *Ptomaine III,* 32). — Stark alkalisch. Giftig. — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 193°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Tetanin $C_{13}H_{30}N_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Rindfleisch mit Tetanus-Bakterien (BRIEGER, *Ptomaine III,* 92). In menschlichen, gefaulten Kadavern (BR., *B.* 19, 3120). — Starke Base. Sehr giftig. — $C_{13}H_{30}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Blättchen.

Base $C_{14}H_{20}N_2O_4$. *Bildung.* Beim Faulen von Fibrin (GUARESCHI, *G.* 17, 509). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 248—250°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Chloroform.

Identisch mit Tyroleucin (?).

48. Lobelin. *Vorkommen.* An Lobeliasäure gebunden in den Blättern von Lobelia inflata (LEWIS, *J.* 1878, 957). — *Darstellung.* Die Blätter werden mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, die Lösung koncentrirt, mit Magnesia versetzt und mit Fuselöl ausgeschüttelt. — Gelbliche Substanz von Honigkonsistenz. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Ligroïn. Verharzt an der Luft. Wird durch Alkalien leicht zersetzt. Liefert, bei andauerndem Kochen mit Alkalien oder Säuren, Zucker. Bildet krystallisirte Salze.

49. Alkaloïde in der **Loturrinde.** Die Rinde stammt von der in Indien einheimischen Symplocos racemosa (HESSE, *B.* 11, 1542).

1. **Loturin.** *Darstellung.* Die Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt, der Rückstand mit Soda und Aether behandelt, die ätherische Lösung mit verdünnter Essigsäure geschüttelt und dann die Alkaloïde aus der Essigsäure durch Soda und Aether ausgezogen. Die freien Alkaloïde werden in Essigsäure gelöst und die mit NH_3 neutralisirte Lösung durch Rhodankalium gefällt. Hierdurch werden nur Loturin und Colloturin gefällt; den Niederschlag zerlegt man durch Soda und Aether und krystallisirt die freien Alkaloïde aus verdünntem, heifsem Alkohol um. Man lässt die erhaltenen Krystalle an der Luft liegen und sucht die glänzenden Krystalle des Colloturins mechanisch aus, während das Loturin rasch verwittert. Ausbeute: 0,24 % vom Gewicht der Rinde. — Glänzende Prismen (aus Alkohol oder Aether), die an der Luft rasch weifs und undurchsichtig werden. Schmelzp.: 234°. Sublimirt in Prismen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Aceton, $CHCl_3$ und starkem Alkohol. Die Lösungen in verdünnten Mineralsäuren fluoresciren stärker blauviolett als Chininlösungen. Die Salze krystallisiren meist gut.

2. **Colloturin.** Ist zu 0,02 % in der Rinde enthalten. — Lange, glänzende Prismen (aus Alkohol). Sublimirbar. Die Lösungen in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure fluoresciren blauviolett.

3. **Loturidin.** Ist zu 0,06 % in der Rinde enthalten. — Es bleibt gelöst, wenn die essigsaure Lösung der Alkaloïde durch Rhodankalium gefällt wird. Man giebt zu diesem Filtrate NH_3 und schüttelt mit Aether. — Gelbbraune, zähe Masse. Bildet amorphe Salze. Die Lösungen in verdünnten Mineralsäuren fluoresciren stark blauviolett.

50. Loxopterygin $C_{26}H_{34}N_2O_2$ (?). *Vorkommen.* Findet sich, neben einem anderen Alkaloïd, in der rothen Quebrachorinde (von Loxopterygium Lorentzii *Grieseb.*, argentinische Republik) (HESSE, *A.* 211, 277). — *Darstellung.* Man zieht die Rinde mit Alkohol aus, verdunstet den Auszug und behandelt den Rückstand mit Natronlauge und Aether. Die in den Aether übergegangenen Alkaloïde werden in Essigsäure gelöst und durch Rhodankalium das eine Alkaloïd ausgefällt. Aus dem Filtrate hiervon fällt man durch NH_3 Loxopterygin. — Amorphe Flocken. Schmelzp.: 81°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Aceton. Die Lösung in Vitriolöl wird auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$ violett. Die Lösung in $ClHO_4$ wird beim Erwärmen braunroth. Schmeckt intensiv bitter. Reagirt stark alkalisch.

51. Lupinin $C_{21}H_{40}N_2O_2 = C_{21}H_{38}N_2(OH)_2$. *Vorkommen.* In den Lupinensamen (von Lupinus luteus) (G. BAUMERT, *B.* 14, 1150; vgl. BEYER, *J.* 1872, 804). — *Darstellung*: BAUMERT, *B.* 15, 1951. — Krystalle des rhombischen Systems. Schmelzp.: 67–68°. Siedet im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 255—257°. Riecht fruchtartig, schmeckt intensiv bitter. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 180°, Anhydrolupinin $C_{21}H_{38}N_2O$ und bei 200° Dianhydrolupinin $C_{21}H_{36}N_2$. Beim Erhitzen von salzsaurem Lupinin mit P_2O_5 auf 180° wird Oxylupinin $C_{21}H_{40}N_2O_5$ gebildet und daneben Anhydrolupinin. Natrium löst sich in geschmolzenem Lupinin unter Wasserstoffentwickelung; das gebildete Salz wird durch Wasser in freies Lupinin und Aetznatron zerlegt (BAUMERT, *B.* 15, 631). Liefert mit Acetylchlorid ein Diacetylderivat.

Salze: BAUMERT. $L = C_{21}H_{40}N_2O_2$. — $L.2HCl$. Grofse, rhombische Krystalle. — $L(HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Monokline (?) Krystalle, löslich in Wasser. — $L(HCl.AuCl_3)_2$. Nadeln; schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $L.2HNO_3$. Rhombische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $L.H_2SO_4$. Zerfliefsliche Säulen.

Aethyllupinin. Das Jodür $C_{21}H_{40}N_2O_2(C_2H_5J)_2$ entsteht aus Lupinin und C_2H_5J bei 100° (BAUMERT, *B.* 14, 1321). — Hexagonale Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. Wird nicht von Kalilauge zerlegt, wohl aber durch Ag_2O. — $C_{21}H_{40}N_2O_2(C_2H_5Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe, rhombische Nadeln. — $C_{21}H_{40}N_2O_2(C_2H_5Cl.AuCl_3)_2$. Hellgelber Niederschlag, leicht löslich in starkem Alkohol. Schmelzp.: 70°.

Diacetyllupinin $C_{25}H_{44}N_2O_4 = C_{21}H_{38}N_2(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Lupinin oder besser durch ½stündiges Kochen von Lupinin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BAUMERT, *A.* 224, 314). Man vermischt das Produkt mit Wasser, übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser geschüttelt, wobei Diacetyllupinin ungelöst bleibt. — Oel. Unlöslich in Wasser. Wird leicht verseift. — $C_{25}H_{44}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag, aus trimetrischen Tafeln bestehend. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Essigsäure und Lupininplatinchlorid.

Anhydrolupinin $C_{21}H_{38}N_2O$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen von Lupinin mit rauchender Salzsäure auf 150—200° (LIEBSCHER, *B.* 14, 1880). Beim Erhitzen von

salzsaurem Lupinin mit P_2O_5 auf 190° (BAUMERT, *A.* 214, 364). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt (B.). Oxydirt sich an der Luft. Riecht wie Coniin. Das salz-, schwefel- und salpetersaure Salz krystallisiren nicht. — $C_{21}H_{38}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Rothe, quadratische Tafeln, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol (B.).

Dianhydrolupinin $C_{21}H_{36}N_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Lupinin mit konc. HCl auf 200° (LIEBSCHER, BAUMERT, *A.* 214, 371). — Oel. Siedep.: 220°. Oxydirt sich rasch an der Luft. — $C_{21}H_{36}N_2.2HCl.PtCl_4$. Dunkelrothe, spitze Krystalle. Leicht löslich in warmem Wasser oder verdünntem Alkohol.

Oxylupinin $C_{21}H_{40}N_2O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem Lupinin mit 3—4 Thln. P_2O_5 auf 175—180° (BAUMERT, *A.* 214, 362). — Gelbliches, unangenehm riechendes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 215°. Unlöslich in Wasser. — $C_{21}H_{40}N_2O_5.2HCl.PtCl_4$. Orangegelbe Blätter, fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Lupinidin $C_8H_{15}N$. *Vorkommen.* In der gelben Lupine (BAUMERT, *A.* 224, 325). — *Darstellung.* Man zieht die Lupinenkörner mit verdünntem Alkohol, unter Zusatz von H_2SO_4, aus, verdunstet die Lösung zum Syrup, den man mit absolutem Alkohol zerreibt. Hierbei bleibt saures Lupinidinsulfat zurück. Das Filtrat wird verdunstet und der Rückstand wieder mit absolutem Alkohol zerrieben, wodurch noch mehr jenes Sulfates erhalten wird. Dann wird das Filtrat verdunstet, der Rückstand in H_2O gelöst und durch $BaCl_2$ die Schwefelsäure entfernt. Man dunstet die Lösung ein, giebt das gleiche Volumen Alkohol hinzu und fällt durch $PtCl_4$ den Rest an Lupinidin (BAUMERT, *A.* 225, 368). Das Sulfat versetzt man mit überschüssigem Kali und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Wasserstoffstrome destillirt. — Dickflüssiges Oel. Schmeckt intensiv bitter; riecht nach Schierling. In heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem. Oxydirt sich leicht, an der Luft, namentlich in Gegenwart von Kali, nicht aber von NH_3. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Liefert mit Acetylchlorid kein Acetylderivat. Mit Aethyljodid entsteht nur Lupinidinhydrojodid (B., *A.* 227, 217). Schwaches Gift, das ähnlich wie Curare wirkt (KOBERT, *A.* 227, 219).

Hydrat $C_8H_{15}N + H_2O$. Das, wie oben angegeben, dargestellte Lupinidin ist ein Gemenge der öligen Base und des krystallisirten Hydrates $C_8H_{15}N + H_2O$. Bei der Destillation verflüchtigt sich zunächst das wasserfreie Lupinidin. Das Hydrat ist in Wasser fast unlöslich. Es liefert mit Säuren dieselben Salze wie die wasserfreie Base.

Salze: BAUMERT, *A.* 225, 369. — Das Hydrochlorid bildet trimetrische (?), sehr zerfliefsliche Säulen. — $(C_8H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Trimetrische Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 135° und verkohlt, ohne zu schmelzen, bei 230—240°. Wenig löslich in heifsem Wasser, gar nicht in Alkohol. — $(C_8H_{15}N)_2.HJ$ (?) (B., *A.* 227, 215). — $C_8H_{15}N.HJ + \frac{1}{2}H_2O$. Feine, glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. — $C_8H_{15}N.H_2SO_4$. Mikroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol.

Aus dem Samen der weifsen Lupine (Lupinus albus *L.*) stellte CAMPANI (*G.* 11, 237) durch Ausziehen mit Alkohol, Verdunsten der Alkohollösung und Behandeln des Rückstandes mit Wasser, Soda und Aether ein flüssiges Lupinin dar, das bei 210 bis 218° siedete und giftig war. — Aus denselben Samen lässt sich nach BETELLI (*G.* 11, 240) ein krystallisirtes Alkaloïd isoliren.

52. Lycopodin $C_{32}H_{52}N_2O_3$. *Vorkommen.* Im Kraute von Lycopodium complanatum (BÖDEKER, *A.* 208, 363). — *Darstellung.* Man zieht das trockene Kraut mit Alkohol (von 90%) aus, verdampft den alkoholischen Auszug, behandelt den Rückstand mit lauwarmem Wasser und fällt die wässerige Lösung mit Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit, dann stark koncentrirt, mit Natron übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Das in den Aether übergegangene Lycopodin wird an HCl gebunden. — Wird aus koncentrirten Lösungen, durch Kali, harzig gefällt; beim Stehen wandelt sich der Niederschlag in einzelne, lange, monokline Prismen um. Schmelzp.: 114—115°. Reichlich löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, Fuselöl. Schmeckt stark rein bitter. — $C_{32}H_{52}N_2O_3.2HCl + H_2O$. Glashelle, rhomboëdrische (SÖFFING, *J.* 1884, 463) Krystalle. — $C_{32}H_{52}N_2O_3.2HCl.2AuCl + H_2O$. Feine, gelbe Nädelchen.

53. Macleyin $C_{20}H_{19}NO_5$. *Vorkommen.* In Macleya cordata *R. Br.* (Bocconia cordata *Wild.* — Japan) (EYKMAN, *R.* 3, 182). — *Darstellung.* Man zieht die Wurzel mit verdünnter H_2SO_4 und Alkohol aus, verjagt den Alkohol von den Auszügen, fällt diese mit NH_3 und behandelt den Niederschlag mit Aether. Hierbei löst sich Sanguinarin, während Macleyin ungelöst bleibt und in Alkohol aufgenommen wird. — Krystalle (aus Aether oder $CHCl_3$). Schmelzp.: 201°. Fast unlöslich in Wasser und Alkalien; sehr

schwer löslich in heifsem Weingeist. 1 Thl. löst sich in 15 Thln. $CHCl_3$, in 900 Thln. Alkohol (von 9 %), in 1000 Thln. Aether. Wenig löslich in kaltem Benzol. Die freie Base ist geschmacklos, die Salze schmecken aber bitter. Löst sich in reinem Vitriolöl mit gelber, dann violetter und hierauf grasgrüner Farbe auf. In chromsäure- oder salpetersäurehaltiger Schwefelsäure ruft es eine intensiv blaue Färbung hervor. — Mc = $C_{20}H_{19}NO_5$. — Mc.HCl. Prismen, löslich in 140 Thln. Wasser. — $(Mc.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelblichweifser Niederschlag, leicht löslich in der Hitze. — $Mc_2.H_2Cr_2O_7$. Dunkelgelbe Prismen.

Identisch mit **Protopin**?

54. **Melolonthin** $C_5H_{12}N_2SO_3$. *Vorkommen.* In den Maikäfern (Melolontha vulgaris). 30 Pfund Maikäfer lieferten 1,56 g Melolonthin (SCHREINER, *B.* 4, 763). — *Darstellung.* Die zerquetschten Thiere werden mit Wasser ausgezogen, die wässerige Lösung aufgekocht und das eingeengte Filtrat mit Bleiessig gefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit und eingedampft, wodurch harnsaure Salze auskrystallisiren. Das Filtrat von diesen giebt bei weiterem Eindampfen ein Gemenge von Leucin und Melolonthin, das man durch Kochen mit Alkohol (von 70 %) trennt. Im Alkohol löst sich das Leucin. — Seideglänzende, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Aus ammoniakhaltigem Wasser werden Tafeln erhalten. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem, unlöslich in absolutem Alkohol oder Aether. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren, schwerer in Essigsäure. Reagirt neutral. Beim Kochen mit Bleioxyd und Kali wird Schwefelblei gebildet.

55. **Menispermin** $C_{18}H_{24}N_2O_2$ (?). *Vorkommen.* Findet sich, neben Paramenispermin, in den Schalen der Kokkelskörner (PELLETIER, COUERBE, *A.* 10, 198). — *Darstellung.* Das alkoholische Extrakt der Schale wird in heifsem, säurehaltigem Wasser gelöst, mit NH_3 gefällt, der Niederschlag in verdünnter Essigsäure aufgenommen und wieder mit NH_3 gefällt. Die freien, getrockneten Alkaloïde löst man in Alkohol und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit kaltem Alkohol und scheidet Menispermin vom Pseudomenispermin durch Aether. — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 120°. Unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Geschmacklos; nicht giftig. — Das **Sulfat** bildet prismatische Nadeln.

Paramenispermin $C_{18}H_{24}N_2O_2$ (?). *Darstellung.* Siehe Menispermin (P., C.). — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 250°. Kaum löslich in Wasser; spurenweise löslich in Aether, löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren (?).

56. Alkaloïde der **Milch** (BLYTH, *J.* 1879, 1129). *Darstellung.* Milch wird durch CO_2, Essigsäure und Erwärmen von Albuminaten befreit und dann mit Quecksilberoxydnitrat gefällt. Den Niederschlag zerlegt man durch H_2S und fällt dann aus der Lösung, durch Bleiacetat, das Galaktin. — Das **Galaktin** $C_{54}H_{78}N_4O_{45}$ ist (zu 2—15 %) (?) in der Milch enthalten. Es ist eine zerreibliche, amorphe Masse, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag $C_{54}H_{78}N_4O_{45}.23PbO$.

Aus dem Filtrat von Galaktin wird durch Quecksilberoxychlorid eine Verbindung $C_6H_{18}NO_6.HgO$ des **Laktochroms** gefällt. Von dieser Base enthält die Milch nur 0,0001- 0,1 %; sie bildet hellorangerothe, harzige Massen, die ziemlich leicht in Wasser und in heifsem Alkohol löslich sind.

57. **Mytilotoxin** $C_6H_{15}NO_2$. *Vorkommen.* In den giftigen Miesmuscheln (Mytilus edulis) (BRIEGER, *Ptomaïne III,* 74). — Das Hydrochlorid krystallisirt in Tetraëdern und ist äufserst giftig. — $C_6H_{15}NO_2.HCl.AuCl_3$. Mikroskopische Würfel. Schmelzp.: 182°.

58. **Nandinin** $C_{19}H_{19}NO_4$. *Vorkommen.* In der Wurzelrinde von Nandina domestica *Thunb.* (Japan) (EYKMAN, *R.* 3, 196). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Wasser. Giftig. Die Salze sind amorph. Löst sich in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure mit blauer Farbe. — $(C_{19}H_{19}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Weifsgelber Niederschlag.

59. **Nupharin** $C_{18}H_{24}N_2O_2$. *Vorkommen.* Im Rhizom von Nuphar luteum (GRÜNING, *J.* 1882, 1156). — Amorph. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Inaktiv.

60. **Oleandrin.** *Vorkommen.* In den Blättern und Zweigen des Oleanders (Nerium Oleander *L.*) (LUKOMSKI, *J.* 1861, 546; BETELLI, *J.* 1875, 783). — *Darstellung.* Der koncentrirte wässerige Auszug der Blätter wird mit Gerbsäure gefällt und der Niederschlag durch Kalk zerlegt. — Harzartig (L.). Sublimirt in mikroskopischen Krystallen;

erweicht bei 56° und schmilzt bei 70—75° zu einem grünen Oel (B.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmeckt sehr bitter. Giftig. Bildet amorphe Salze.

Nach LUKOMSKI enthält der Oleander noch ein zweites, nicht giftiges Alkaloïd **Pseudocurarin**; dasselbe wird von BETELLI für ein Gemenge gehalten.

61. Opiumalkaloïde. Opium (Laudanum, Meconium) ist der eingedickte Milchsaft, welcher beim Anritzen der Mohnköpfe (von Papaver somniferum) kurz vor der Reife derselben, ausfliefst. Er ist dann am reichsten an Morphin. Die reifen Mohnköpfe enthalten weder Milchsaft noch Morphin. Opium wird in Kleinasien, Persien, Aegypten und Ostindien gewonnen. Die beste Sorte kommt von Smyrna. Auch in China, Bulgarien, Griechenland, Südfrankreich (und Algier), Italien (Deutschland und England), wird Opium gewonnen. Das Opium enthält Morphin in gröfster Menge, dann Narkotin, während die übrigen Alkaloïde nur in sehr kleiner Menge vorhanden sind. Nach FLÜCKIGER (*J.* 1869, 797) werden dem Opium entzogen durch Benzol: 4.5% Narkotin und 6,43% Kautschuk; durch Alkohol: 57,67%; durch Wasser: 9,67% Schleim; durch Essigsäure: 1,73% Salze, Pektinsäure u. s. w.; durch Ammoniak: 7,33% Pektinsäure, und es bleiben 10,38% Cellulose und 2,39% Asche. — In nordamerikanischem Opium (von Hancok) fand PROCTER (*J.* 1871, 771) 15,75% Morphin, 2% Narkotin, 5,25% Mekonsäure, 11% Kautschuk, Fett und Harze, 38,5% in Wasser lösliche Substanz, 22% unlösliche Substanz und 5% Wasser. In gutem, persischem Opium fand HOWARD (*J.* 1876, 891) 10,4% Morphin; 2,5% Narkotin; 0,57% Thebaïn; 0,29% Codeïn; 0,09% Cryptopin. — Das „Opiumwachs", welches sich auf den Mohnköpfen ansammelt, besonders mit zunehmender Reife derselben, besteht aus Cerotinsäurecerylester, Palmitinsäurecerylester (?) und einem (in Chloroform unlöslichen) krystallisirten Körper (HESSE, *B.* 3, 367).

Die Alkalien finden sich im Opium an Mekonsäure und Schwefelsäure gebunden und gehen daher schon in den wässerigen Auszug über. Auch durch Alkohol können sie ausgezogen werden.

Ordnet man die Opiumalkaloïde nach ihrem Sauerstoffgehalte (sie enthalten sämmtlich nur ein Stickstoffatom), so bemerkt man, dass viele unter ihnen homologe Reihen bilden.

1. Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$	9. Mekonidin $C_{21}H_{23}NO_4$
2. Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3$	10. Papaverin $C_{21}H_{21}NO_4$
3. Hydrocotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$	11. Lanthopin $C_{23}H_{25}NO_4$
4. Thebaïn $C_{19}H_{21}NO_3$	12. Protopin $C_{20}H_{19}NO_5$
5. Pseudomorphin $C_{17}H_{19}NO_4$	13. Cryptopin $C_{21}H_{23}NO_5$
6. Codamin } $C_{20}H_{25}NO_4$	14. Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$
7. Laudanin } $C_{20}H_{25}NO_4$	15. Oxynarkotin $C_{22}H_{23}NO_8$
8. Laudanosin $C_{21}H_{27}NO_4$	16. Narceïn $C_{23}H_{29}NO_9$.

Bei den Alkaloïden 1—2 und 5—8 wächst der basische Charakter mit steigendem Kohlenstoffgehalt: Codeïn ist stärker basisch als Morphin, Laudanosin stärker als Pseudomorphin. Die Alkaloide 5—8 bilden mit HJ äufserst schwerlösliche Verbindungen. — Die Alkaloïde 10—11 reagiren nicht basisch und bilden mit Säuren keine neutral reagirenden Salze.

Auch einige charakteristische Farbenreaktionen sind den Gliedern einer Gruppe eigen. Mit reiner koncentrirter Schwefelsäure färben sich 1, 2 (und 5) schmutzig dunkelgrün; 6—8 schmutzig rothviolett; 12, 13 (und 4) schmutzig grün bis braungrün (HESSE, *A. Spl.* 8, 333).

Trennung der Opiumalkaloïde. Die Lösung der salzsauren Basen, welche höchstens 1/6% Narceïn enthalten darf, wird mit einer genügenden Menge Natriumacetat versetzt und nach 24 Stunden filtrirt. Der Niederschlag (Narkotin und Papaverin enthaltend) wird in verdünntem HCl gelöst, die Lösung so verdünnt, dass sie nur 1/4% Narkotin enthält und dann, durch rothes Blutlaugensalz, das Papaverin gefällt. Das Filtrat vom Narkotin- und Papaverinniederschlage engt man stark ein und lässt stehen, wodurch Narceïn ausfällt. Aus dem Filtrate davon wird, durch Natriumsalicylat, Thebaïnsalicylat gefällt. Aus dem Filtrate hiervon entfernt man die Salicylsäure durch HCl, schüttelt mit $CHCl_3$ aus, neutralisirt die saure Lösung und fällt durch KCNS Codeïn. Aus dem Filtrat vom Codeïnrhodanid wird das Morphin durch NH_3 gefällt.

1. **Morphin** $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{17}(OH)_2NO + H_2O$. *Vorkommen.* Wurde von SERTÜRNER im Opium entdeckt (TROMMSDORFF's Journal d. Pharmacie 14, 1,47; 20, 1,99; GILBERT's Annalen der Physik 55, 61; 57, 192; 59, 50). — *Darstellung.* 20 Thle.

Opium werden dreimal mit 60 Thln. heifsen Wasser ausgezogen und jedesmal scharf ausgepresst. Die wässerigen Auszüge werden kochendheifs mit heifser Kalkmilch (aus 5 Thln. CaO) vermischt, einige Minuten lang gekocht, dann filtrirt und der Niederschlag mit heifsem Wasser gewaschen. Alles Morphin befindet sich im Filtrate, die übrigen Alkaloïde im Niederschlage. Die Kalklösung wird bis auf 40 Thle. eingedampft, filtrirt und heifs mit 2 Thln. Salmiak gefällt. Man erwärmt, bis kein NH_3 mehr entweicht, lässt einige Tage stehen und filtrirt dann das gefällte Morphin ab. Es wird durch Lösen in HCl, Kochen der Lösung mit Kalk und Fällen mit NH_4Cl gereinigt (MOHR, *A.* 35, 122). — Die Alkaloïde des Opiums können auch durch Benzol getrennt werden, in welchem Morphin unlöslich ist. Zum Umkrystallisiren des Morphins eignet sich am besten Fuselöl (SCHACHTRUPP, *J.* 1867, 870). — Siehe auch Darstellung des Codeïns. — Kleine, rhombische Säulen (SCHABUS, *J.* 1884, 510). Spec. Gew. = 1,317—1,326 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Löslich in 400 Thln. kochendem und in 1000 Thln. kaltem Wasser (DUFLOS, *Berz. Jahresb.* 12, 213). 1000 Thle. Wasser lösen bei 10° 0,1 Thl.; bei 40° 0,4 Thle.; bei 100° 2,17 Thle. Morphin (CHASTAING, *Bl.* 37, 477). 100 Thle. kochenden Alkohols (spec. Gew. = 0,83) lösen 7,5 Thle. und in der Kälte 5 Thle. (DUFLOS). Unlöslich in kaltem Aether und Benzol (KUBLY, *J.* 1866, 823). 1 Thl. löst sich bei Siedehitze in 6148 Thln. Aether, in 4379 Thln. $CHCl_3$, in 8930 Thl. Benzol, in 91 Thln. Fuselöl (PRESCOTT, *J.* 1875, 756). 100 Thle. kaltes Fuselöl lösen 0,26 Thle. (KUBLY). Löslich in 10 000 Thln. reinem (alkoholfreiem), kaltem Chloroform, in 111 Thln. $CHCl_3$, denen 10% Alkohol zugesetzt sind (BURG, *Fr.* 19, 222).

Nach FLORIO (*G.* 13, 496) lösen je 100 Thle.:

Alkohol (absol.)	bei	10,6°	1,132 Thle.	bei	78°	8,623 Thle.
„ (90%)	„	10,6°	0,377 „	„	78°	2,991 „
„ (75%)	„	10,8°	0,223 „	„	78°	1,985 „
Holzgeist . . .	„	10,8°	1,675 „	„	56°	8,466 „
Fuselöl . . .	„	11,0°	0,268 „	„	78°	2,247 „
Benzol . . .	„	9,4°	0,020 „			
Chloroform . .	„	9,4°	0,040 „	„	56°	1,235 „
Aether (absol.)	„	10°	0,023.			

Die alkoholische Morphinlösung reagirt stark alkalisch.

Morphin löst sich leicht in Kali, Natron, Barytwasser und heifsem Kalkwasser, sehr wenig in NH_3 (in 117 Thln. Ammoniak vom spec. Gew. = 0,97 — DUFLOS) und Alkalikarbonaten. Linksdrehend; in einer wässerigen Lösung mit 1 Mol. Na_2O und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -70,23°$; viel stärker linksdrehend in saurer Lösung (HESSE, *A.* 176, 190; vgl. BOUCHARDAT, *A. ch.* [3] 9, 221). Das specifische Drehungsvermögen in den neutralen Salzen beträgt etwa — 128° (TYKOCINER, *R.* 1, 149). Verliert das Krystallwasser erst bei 120°. — Morphin wird sehr leicht oxydirt; schon beim Stehen seiner ammoniakalischen Lösung an der Luft geht es in Pseudomorphin $C_{17}H_{17}NO_3$ über. Derselbe Körper entsteht bei der Oxydation von Morphin durch salpetrige Säure, $KMnO_4$ und eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz. Aus Jodsäurelösung scheidet Morphin sofort Jod aus; es reducirt Silberlösung in der Kälte. Salpetersäure ($HNO_3 + 1^1/_2H_2O$) erzeugt eine amorphe Säure $C_{10}H_9NO_9$, welche von rauchender Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt wird (CHASTAING). Mit salpetriger Säure entstehen Nitrosomorphin (S. 555), die Base $C_{17}H_{21}NO_5$ (S. 555) und Pseudomorphin. Beim Erhitzen mit Aetzkali entwickelt Morphin Methylamin (WERTHEIM, *A.* 37, 210) und liefert Protokatechusäure und eine andere Säure (BARTH, WEIDEL, *M.* 4, 701). Morphin und $KMnO_4$ u. s. w.: BARTH, WEIDEL. Mit Chlorkalk entsteht die Verbindung $C_{17}H_{16}Cl_3NO_{10}$ (S. 555) und mit HJ der Körper $C_{34}H_{41}N_2JO_5 . 2HJ$ (S. 555). Liefert beim Glühen mit (10 Thln.) Zinkstaub: NH_3, Pyrrol, Pyridin, Trimethylamin, Phenanthren und eine kleine Menge einer öligen, unzersetzt siedenden Base (Phenanthrenchinolin $C_{17}H_{11}N$?) (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *A.* 210, 397). Durch Erhitzen mit Säuren, Säurechloriden oder Anhydriden können im Morphin zwei Wasserstoffatome durch Säureradikale vertreten werden. Nur mit Oxalsäure entsteht kein Säurederivat, sondern Trimorphin. Durch Erhitzen mit koncentrirtem HCl, $ZnCl_2$ oder Vitriolöl geht Morphin in das wasserärmere Apomorphin über. Beim Erhitzen von Morphinjodmethylat mit Essigsäureanhydrid auf 180° entsteht das Diacetat $C_{14}H_8O_2(C_2H_3O)_2$ S. 555). Beim Erhitzen von Morphin mit Vitriolöl auf 120° entsteht ein Körper $C_{14}H_{17}NO_4$ (CHASTAING, BARILLOT, *Soc.* 54, 165). Wirkt narkotisch, in gröfseren Dosen giftig. Die Salze schmecken intensiv bitter.

Bei mehrstündigem Erhitzen auf 115—120° von 1 Thl. Morphin mit 2 Thln. Oxalsäure und 1,5 Thln. Vitriolöl entsteht ein Körper $(C_{14}H_{17}NO_4)_2$. Ebenso entstehen, wenn Malonsäure, resp. Bernsteinsäure, an Stelle von Oxalsäure angewendet werden, die Körper

$(C_{15}H_{19}NO_5)_2$, resp. $(C_{16}H_{21}NO_6)_2$ (CHASTAING, BARILLOT, *Soc.* 54, 165). Diese Körper sind amorph, etwas löslich in kaltem Wasser. Sie lösen sich in Alkalien, und beim Stehen der Lösungen an der Luft erfolgt Oxydation und Bildung von **Morphinblau** $C_{26}H_{22}N_2O_4$, das durch Säuren ausgefällt werden kann (CH., B.). Dieses scheidet sich aus $CHCl_3$ in blauen Prismen aus; es löst sich sehr leicht in Aether, wenig in Alkohol; unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien.

Reaktionen des Morphins. Morphin scheidet aus Jodsäurelösung Jod ab (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 11, 238; DUPRÉ, *J.* 1863, 704). Durch kolorimetrische Bestimmung des freien Jods (in $CHCl_3$ oder CS_2 gelöst) soll sich das Morphin quantitativ bestimmen lassen (PROCTER, STEIN, *J.* 1871, 957). — Lässt man in eine Lösung von Morphin oder eines Morphinsalzes einen Tropfen Eisenchlorid einfliefsen, so entsteht eine blaue Färbung (ROBINET, PELLETIER, *A.* 5, 172). Die Färbung verschwindet beim Erwärmen und bei Zusatz von Säuren. — Die Lösung von 2—4 mg Morphin in 6—8 Tropfen Vitriolöl vermischt man mit einigen Tropfen Wasser und fügt, nach dem Erkalten, einen Tropen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) hinzu. Es tritt eine intensive Carmoisinfärbung ein. Erhitzt man die, nicht mit Wasser versetzte, schwefelsaure Morphinlösung auf 100—150° und giefst, nach dem Erkalten, einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so entsteht eine dunkelviolette Färbung (HUSEMANN, *A.* 128, 306; *J.* 1875, 981; vgl. J. ERDMANN, *A.* 120, 189). — Beim Uebergiefsen von Morphin mit einer Lösung von Molybdänsäure in Vitriolöl entsteht eine violette Färbung, die später in blau und dann in schmutziggrün übergeht (FRÖHDE, *Fr.* 5, 214). — Die Lösung von Kupfervitriol in (nicht überschüssigem) Ammoniak wird durch Morphinsalze smaragdgrün gefärbt (LINDO, *Fr.* 19, 359; vgl. NADLER, *Fr.* 13, 235). — Eine Lösung von Morphin in Vitriolöl wird durch arsensaures Natrium schmutzig violett und dann dunkelmeergrün gefärbt (TATTERSALL, *Fr.* 20, 19). — Beim Uebergiefsen eines Gemenges von 1 Thl. Morphin und 6—8 Thln. Zuckerpulver mit einem Tropfen Vitriolöl entsteht eine purpurrothe Färbung, die allmählich, durch Wasseranziehung, blauviolett, schmutzig blaugrün und schliefslich schmutzig gelb wird (R. SCHNEIDER, *J.* 1872, 747). — Man erwärmt Morphin mit einigen Tropfen Vitriolöl auf dem Wasserbade, zerrührt in der Masse einen kleinen Krystall Eisenvitriol, erwärmt noch eine Minute lang und giefst dann das Ganze in 2—3 ccm koncentrirten Ammoniaks. An der Berührungsfläche beider Schichten entsteht eine rothe Färbung, welche am Rande in Violett übergeht. Die Ammoniakschicht färbt sich rein blau (JORISSEN, *Fr.* 20, 422). (Codeïn zeigt diese Reaktion nicht). — Man erhitzt Morphin mit Vitriolöl auf 190 bis 200°, bis die Masse undurchsichtig und schwarzgrün geworden ist, und giefst dann tropfenweise in Wasser. Die Lösung färbt sich blau, und schüttelt man sie jetzt mit Aether, so färbt sich dieser purpurfarben; schüttelt man die Lösung mit $CHCl_3$, so färbt sich das Chloroform blau (JORISSEN). — Beim Vermischen von Morphin mit Vitriolöl und festem Na_3AsO_4 entsteht eine schmutzig violette Färbung, die beim Erhitzen in dunkelgrün und schliefslich in grau übergeht (TATTERSALL, *J.* 1880, 955). — Versetzt man eine Lösung in Eisessig mit einigen Tropfen Methylenacetochlorhydrin und dann mit überschüssigem Vitriolöl, so färbt sich die Lösung rosa und rasch dunkler. Bleibt das Gemisch 24 Stunden stehen und wird dann mit Wasser und NH_3 versetzt, so fällt eine braune Base aus, die sich mit Schwefelsäure dunkel purpurviolett färbt. Die Aether des Morphins zeigen die gleiche Reaktion (GRIMAUX, *Fr.* 22, 267). — Reaktionen des Morphins: MARMÉ, *Fr.* 24, 643; DONATH, *J. pr.* [2] 33, 563.

Quantitative Bestimmungen von Morphin in Opium. 8 g luftrockenes Opiumpulver werden, auf dem Filter, allmählich mit 25 ccm Aether gewaschen, getrocknet und dann 12 Stunden lang bei 15° mit 80 g Wasser macerirt, vom Filtrat 42,5 g (= 4 g Opium mit 12 g Alkohol (spec. Gew. = 0,83), 10 g Aether (spec. Gew. = 0,728) und 1 g Ammoniak (spec. Gew. = 0,96) gemischt. Nach 24 Stunden giefst man die Aetherschicht ab, schüttelt die wässerige Lösung mit 10 ccm Aether, bringt dann das Morphin aufs Filter, wäscht es 2 Mal mit je 2 g einer Mischung aus gleichen Theilen Alkohol und Aether, trocknet bei 100° und wägt es (FLÜCKIGER, *J.* 1885, 1962; vgl. *Fr.* 19, 118; MYLIUS, *J.* 1879, 791). VENTURINI (*G.* 16, 239) hat die verschiedenen Methoden der Morphiumbestimmung geprüft und giebt der Methode von FLÜCKIGER den Vorzug; ähnlich ist das Verfahren von STILLWELL (*Am.* 8, 307).

Man kocht 10—20 g fein vertheilten Opiums mit 15—30 g Aetzbaryt und 150 bis 200 ccm Wasser kurze Zeit, filtrirt und zieht den Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen siedenden Wasser aus. Das 400—500 ccm betragende Filtrat wird mit CO_2 behandelt und dann rasch im Wasserbade verdunstet. Den Rückstand kocht man wiederholt mit absolutem Alkohol aus, destillirt den Alkohol aus der erhaltenen Lösung ab und übergiefst den Rückstand mit 15 ccm Wasser und etwas Ammoniak. Nach einiger Zeit bringt man das Ungelöste auf ein gewogenes Filter, wobei man das Filtrat jedesmal zum Aufgiefsen

des Niederschlages benutzt. Man trocknet das Filter bei 40°, wäscht den Niederschlag wiederholt mit kaltem $CHCl_3$, trocknet und wägt ihn (PERGER, *J. pr.* [2] 29, 100).

Morphingehalt im Opium. Im Opium von Brest fand ROUX (*J.* 1855, 717) 8,2 % Morphin; DESCHARME im Opium von Amiens 16 % (*J.* 1855, 727). GUIBOURT (*J.* 1862, 374) fand in bei 100° getrocknetem Opium aus Smyrna 11,7—21,5 % (im Mittel 14,72 %); im ägyptischen: 5,8—12,2 %; im persischen 11,4 %; im französischen: 12,1 bis 22,9 %; im Opium aus Algier: 12,1 % Morphin. Nach PETERMANN (*J.* 1866, 704) enthält lufttrockenes Opium von Smyrna: 4,9—8,3 %; französisches: 11,1—11,9 %; ägyptisches: 3,4—3,9 % Morphin.

Salze: DECHARME, *J.* 1863, 444. $M = C_{17}H_{19}NO_3$. — $C_{17}H_{18}NO_3.K + 3H_2O$ (CHASTAING, *J.* 1881, 928; vgl. HESSE, *A.* 222, 230). — $M_2.K_2CO_3 + 2H_2O$ (CH.). — $M_2.BaO + 2H_2O$ (CH.).

$M.HCl + 3H_2O$. Seidenartige Fasern (REGNAULT, *A.* 26, 24). Löslich bei 15° in 24 Thln. Wasser (HESSE, *A.* 179, 190), viel schwerer in Alkohol. Linksdrehend; in wässeriger Lösung ist $[\alpha]_j = -100{,}67 - 1{,}14.p$ (HESSE, *A.* 176, 189). Aus der Lösung in 20 Thln. kochendem Holzgeist (oder Weingeist) scheidet sich das Salz in wasserfreien Körnern oder beim langsamen Krystallisiren in kurzen, vierseitigen, rhombischen Prismen ab (HESSE, *A.* 202, 151). Es löst sich bei 15° in 51 Thln. Methylalkohol. — $M.ZnCl_2 + 2H_2O$. Glasglänzende Körner; krystallisirt auch mit $7H_2O$ (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 600). — $M.HCl.2HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag (HINTERBERGER, *A.* 77, 205). — $(M.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, käsiger Niederschlag. Ziemlich löslich in Wasser und daraus krystallisirend (LIEBIG, *A.* 26, 46). Hält $6H_2O$ (HESSE). — $M.HClO_4 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln (BÖDEKER, *A.* 71, 63). — $M.HBr + 2H_2O$. Lange Nadeln (E. SCHMIDT, *B.* 10, 194). — $M.HJ + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser (SCHMIDT). Hält $3H_2O$ (BAUER, *J.* 1874, 861). — $M.HJ.J_3$. Fast schwarze, federförmige Aggregate; schwer löslich in kaltem Wasser; leicht in heifsem Alkohol und besonders in heifsem Aether (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 437). — BAUER stellte, aufser dieser Verbindung, noch ein Salz $M_2.3J$ dar. — $M.HJ.HgJ_2$ (GROVES, *J.* 1858, 363). — $M_2.H_2S_2O_3 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Löslich in 32 Thln. kaltem Wasser und in 1050 Thln. kaltem Weingeist (HOW, *J.* 1855, 571). — $M_2.H_2SO_4 + 5H_2O$ (REGNAULT, *A.* 26, 34). Löst sich in 23 Thln. kalten Wassers (DOTT, *J.* 1881, 931). — $M.HVdO_3$. Gelbe, krystallinische Flocken (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 237).

Acetat. Glänzende, blumenkohlartige Krystallgruppen (MERCK, *A.* 24, 48). Drehungsvermögen: WILHELMY, *J.* 1850, 176; OUDEMANS, *A.* 166, 72. Löst sich in 2 Thln. kaltem Wasser (DOTT, *J.* 1881, 931). — FLORIO (*J.* 1883, 1343) stellte folgende Salze dar: $C_{17}H_{19}NO_3.C_2H_3ClO_2$; — $C_{17}H_9NO_3.C_2H_2Cl_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$; — $C_{17}H_{19}NO_3.C_2HCl_3O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — Butyrat. $C_{17}H_{19}NO_3.C_4H_8O_2$. Rhombische Krystalle. Spec. Gew. = 1,215 bei 13°. Löslich in 7 Thln. Wasser bei 12,5° (DECHARME). — Isovalerianat. Rhombische Krystalle (PASTEUR, *J.* 1853, 476). Löslich in 4,3 Thln. kalten Wassers (DOTT). — Laktat $C_{17}H_{19}NO_3.C_3H_6O_3$. Monokline Tafeln und Nadeln. Spec. Gew. = 1,3574; löslich bei 13° in 10 Thln. Wasser (DECHARME). — $C_{17}H_{19}NO_3.C_3H_3Cl_3O_3 + 5H_2O$ (FLORIO, *J.* 1883, 1343). — Oxalat $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Rhombische Prismen. Spec. Gew. = 1,286 bei 15°. Löslich in 21 Thln. Wasser von 12°; kaum löslich in Alkohol (D). — Tartrat $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Warzen; löslich in Wasser und Alkohol (ARPPE, *J.* 1851, 468). Löslich in 9 Thln. kalten Wassers (DOTT). — Ditartrat $C_{17}H_{19}NO_3.C_4H_6O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, platte, rektanguläre Prismen. In Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz (ARPPE). — Morphinplatincyanür $(C_{17}H_{19}NO_3.HCN)_2.Pt(CN)_2$ Käsiger Niederschlag, aus mikroskopischen Krystallen bestehend (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). — $C_{17}H_{19}NO_3.HCNS + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, glänzende Nadeln (DOLLFUS, *A.* 65, 214). — Phenylacetat $C_{17}H_{19}NO_3.C_8H_8O_2$. Schmelzp.: 92° (FLORIO, J. 1883, 1343). — Mellithat $(C_{17}H_{19}NO_3)_3.C_{12}H_6O_{12}$. Kleine, feine Nadeln; unlöslich in Alkohol (KARMRODT, *A.* 81, 171).

Alloxan-Morphindisulfit $C_{17}H_{19}NO_3.H_2SO_3 + C_4H_2N_2O_4$. Krystallpulver (PELLIZZARI, *A.* 248, 151).

Methylmorphin $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3.OH + 5H_2O$. Die Verbindung $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3J + H_2O$ entsteht leicht beim Erwärmen von Morphin mit Methyljodid und Alkohol (HOW, *A.* 88, 338). — Die freie Base lässt sich nur aus dem Sulfat durch Baryt bereiten (POLSTORFF, BROOCKMANN, *B.* 13, 96). Sie bildet Nadeln (aus Aetheralkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft. Reducirt Silberoxyd. Beim Erhitzen des Jodids oder besser des Chlorids $C_{17}H_{19}NO_2.CH_3Cl$ mit Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetylderivat $C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2NO_2.CH_3Cl$. — $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3Cl + 2H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Jodid mit AgCl (HESSE, *A.* 222, 208). — Lange Nadeln. Die wässerige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Die Lösung in Vitriolöl ist farblos, wird aber beim Erwärmen violett. — $(C_{17}H_{19}NO_3.CH_3Cl)_2$.

$PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbiger Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend. Wenig löslich in kaltem Wasser (HESSE). — $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3J + H_2O$. Prismatische Nadeln (aus heifsem Wasser).

Morphinmethylester $CH_3O.C_{17}H_{17}NO.OH$ s. Codeïn S. 555.

Aethylmorphin. Das Jodid $C_{17}H_{19}NO_3.C_2H_5J + {}^1/_2H_2O$ wird durch Erhitzen von Morphin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° bereitet (HOW). Es krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln; löst sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

Diäthylmorphin. Beim Kochen von Morphin mit (1 Mol.) NaOH und (2 Mol.) Aethyljodid entsteht ein in langen Nadeln krystallisirendes Jodid. Wird dasselbe mit Ag_2O behandelt, die jodfreie Lösung erhitzt und das sich ausscheidende Oel mit Methyljodid versetzt, so erhält man das Jodid $C_{17}H_{17}(C_2H_5)_2NO_3.CH_3J$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Prismen. Wird es mit Ag_2O zerlegt und die freie Base erhitzt, so erfolgt Spaltung in Methyläthylpropylamin und das Phenanthrenchinonderivat $C_{14}H_4O_2.C_2H_5$ (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* 15, 2182).

Acetyldimorphin $C_{36}H_{40}N_2O_7 = C_{34}H_{37}(C_2H_3O)N_2O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Morphin mit wenig Essigsäureanhydrid (WRIGHT, *Soc.* 27, 1038). — Gleicht dem β-Acetylmorphin. — $C_{36}H_{40}N_2O_7.2HCl.PtCl_4$.

Acetylmorphin $C_{19}H_{21}NO_4 = C_{17}H_{18}(C_2H_3O)NO_3$. *Bildung.* Entsteht in drei Modifikationen beim Erhitzen von Morphin mit Essigsäureanhydrid (WRIGHT; BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 315).

α-Modifikation. Entsteht in kleinster Menge (2—3%) beim Erhitzen von 1 Thl. Morphin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid. Wird auch beim Erhitzen von Morphin mit 2 Thln. Eisessig gebildet (W.). — Krystallisirt aus Aether wasserfrei oder mit $2H_2O$. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $C_{19}H_{21}NO_4.HCl + 3H_2O$. Wenig löslich in kaltem Wasser. Ammoniak fällt aus der Lösung die freie Base als amorphe Masse. — $(C_{19}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Amorph.

Aethylderivat $C_{19}H_{21}NO_4.C_2H_5J + {}^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von α-Acetylmorphin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° (BECKETT, WRIGHT).

β-Modifikation. Entsteht in gröfster Menge beim Erhitzen von 1 Mol. Morphin mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid. — Amorph; löslich in Aether. Das salzsaure Salz ist in Wasser äufserst löslich. Es giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Aethylderivat $C_{19}H_{21}NO_4.C_2H_5J$. Amorph.

γ-Derivat. Entsteht (zu etwa 25%) neben der β-Modifikation. Krystallisirt aus Aether leicht wasserfrei. Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt schwer.

Aethylderivat $C_{19}H_{21}NO_4.C_2H_5J + 1^1/_2H_2O$. Krystalle.

Diacetylmorphin $C_{21}H_{23}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2NO_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Morphin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 85° (WRIGHT; HESSE, *A.* 222, 205). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 169° (H.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Sehr schwer löslich in NH_3 und Soda, leicht in Kalilauge. — $C_{21}H_{23}NO_5.HCl$. Krystalle. — $(C_{21}H_{23}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Amorph.

Methylderivat $C_{21}H_{23}NO_5.CH_3Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Morphinmethylchlorid $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3Cl$ mit Essigsäureanhydrid auf 85° (HESSE, *A.* 222, 209). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — $(C_{21}H_{23}NO_5.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$ (?). Blassgelber Niederschlag, aus kleinen, glänzenden Nadeln bestehend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylderivat $C_{21}H_{23}NO_5.C_2H_5J + {}^1/_2H_2O$. Krystalle. Ziemlich unbeständig. Das entsprechende Chlorid zersetzt sich noch leichter (BECKETT, WRIGHT).

Dipropionylmorphin $C_{23}H_{27}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_3H_5O)_2NO_3$. *Bildung.* Aus Morphin und Propionsäureanhydrid bei 85° (HESSE, *A.* 222, 206). — Amorph. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leicht in verdünnten Säuren. — $(C_{23}H_{27}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, flockiger Niederschlag.

α-Butyrylmorphin $C_{21}H_{25}NO_4 = C_{17}H_{18}(C_4H_7O)NO_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. wasserfreiem Morphin mit 2 Thln. Buttersäure auf 130° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 16). — Krystalle (aus Aether). Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. — $C_{21}H_{25}NO_4.HCl$. Syrup; erstarrt zuweilen krystallinisch. — $(C_{21}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{21}H_{25}NO_4.C_2H_5J$. Amorph (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 322).

β-Butyrylmorphin $C_{21}H_{25}NO_4$ scheint neben der α-Modifikation zu entstehen. Es ist amorph und wird durch Eisenchlorid gebläut.

Dibutyrylmorphin $C_{25}H_{31}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_4H_7O)_2NO_3$. *Darstellung.* Aus Morphin und Buttersäureanhydrid bei 140° (B., W., *Soc.* 28, 18). — Firnissartig. Zersetzt sich viel langsamer als Diacetylmorphin, beim Kochen mit wässerigem Alkohol, in Butyrylmorphin und Buttersäure. — $C_{25}H_{31}NO_5.HCl$. Gummi. — $(C_{25}H_{31}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{25}H_{31}NO_5.C_2H_5J$. Weiche Masse (B., W., *Soc.* 28, 322).

Acetylbutyryldimorphin $C_{40}H_{46}N_2O_8 = C_{17}H_{18}(C_2H_3O)NO_3 . C_{17}H_{18}(C_4H_7O)NO_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Morphin mit einem Gemisch aus gleichen Molekülen Essigsäure und Buttersäure (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 20). — $C_{40}H_{46}N_2O_8 . 2HCl + 8H_2O$. Krystalle.

Benzoylmorphin $C_{24}H_{23}NO_4 = C_{17}H_{18}(C_7H_5O)NO_3$. *Darstellung.* Aus Morphin und Benzoësäure bei 160° (B., W., *Soc.* 28, 24). — Amorph. — $C_{24}H_{23}NO_4.HCl$. Krystalle; sehr schwer löslich in Wasser.

Dibenzoylmorphin $C_{31}H_{27}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_7H_5O)_2NO_3$. *Darstellung.* Aus Morphin und Benzoësäureanhydrid bei 130° (B., W., *Soc.* 28, 23); aus Morphin und Benzoylchlorid (POLSTORFF, *B.* 13, 98; WRIGHT, RENNIE, *Soc.* 37, 610). — Grofse Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—190,5° (kor.) (B., R.). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{31}H_{27}NO_5$. HCl. Amorph, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (B., W.). — $(C_{31}H_{27}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°) (B., R.).

Aethylderivat $C_{31}H_{27}NO_5.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus Alkohol).

Acetylbenzoylmorphin $C_{26}H_{25}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_2H_3O)(C_7H_5O)NO_3$. *Bildung.* Aus α-Acetylmorphin und Benzoësäureanhydrid bei 130° (B., W., *Soc.* 28, 25). — Krystalle. — $C_{26}H_{25}NO_5.HCl$. Amorph, leicht löslich in Wasser. — $(C_{26}H_{25}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{26}H_{25}NO_5 . C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$ (B., W., *Soc.* 28, 323). Krystalle (aus Alkohol).

Succinylmorphin $C_{21}H_{23}NO_6 = C_{17}H_{17}(C_4H_6O_3)NO_3 + 4H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Morphin mit 2 Thln. Bernsteinsäure auf 180° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 692). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Aether. Das salzsaure Salz krystallisirt. — $(C_{21}H_{23}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Camphorylmorphin $C_{27}H_{33}NO_6 = C_{17}H_{17}(C_{10}H_{16}O_3)NO_3$. *Bildung.* Entsteht, in sehr kleiner Menge, beim Erhitzen von Morphin mit Camphersäure (B., W., *Soc.* 28, 694). — $(C_{27}H_{33}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. Gelatinöser Niederschlag.

Morphinschwefelsäure $C_{17}H_{19}NSO_6 + 2H_2O = C_{17}H_{18}NO_2.O.SO_2.OH + 2H_2O$. *Bildung.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 20 g reinem, krystallisirtem Morphin in 20—30 ccm Wasser und 8 g Aetzkali mit 15 g feingepulvertem $K_2S_2O_7$ (STOLNIKOW, *H.* 8, 242). Man schüttelt anhaltend, giebt nach 8—10 Stunden 300—400 ccm Wasser hinzu, filtrirt und säuert das Filtrat mit Essigsäure an. Die ausgeschiedene Säure wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt. — Silberglänzende Nadeln. Verliert das Krystallwasser langsam über H_2SO_4, rascher bei 100°. Zersetzt sich nicht bei 160°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; löslich in 100 Thln. heifsem Wasser. Zerfällt, bei längerem Erwärmen mit verdünnter HCl, in H_2SO_4 und Morphin. Giebt die meisten Reaktionen des Morphins, nur entsteht mit Eisenchlorid keine blaue Färbung. Beim Erwärmen mit einigen Tropfen Schwefelsäure im Wasserbade tritt eine Rosafärbung ein, die in violett übergeht, wenn man das Gemisch stärker erhitzt. — Viel weniger giftig als Morphin; bewirkt hauptsächlich Tetanus.

Trimorphin $(C_{17}H_{19}NO_3)_3$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen von 30 g Morphin mit 30 ccm Vitriolöl und 30 ccm Wasser auf 100° (MAYER, WRIGHT, *Soc.* 26, 221). Beim Erhitzen von 1 Thl. Morphin mit 3 Thln. entwässerter Oxalsäure auf 140—150° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 698). — Amorph, löslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine Purpurfärbung. — Das salzsaure Salz $(C_{17}H_{19}NO_3.HCl)_3$ ist ein Firniss. Liefert, bei längerem Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, das Salz $C_{102}H_{112}Cl_2N_6O_{16} . 6HCl$.

Tetramorphin $(C_{17}H_{19}NO_3)_4$. *Bildung.* Bildet sich, wie Trimorphin (s. d.), bei zehnstündigem Erhitzen des Gemisches auf 100° (M., W.). — Amorph. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. Das salzsaure Salz $(C_{17}H_{19}NO_3.HCl)_4$ wird aus der wässerigen Lösung, durch HCl, in Flocken gefällt. Erhitzt man Tetramorphin längere Zeit mit koncentrirter Salzsäure, so erhält man das Salz $C_{136}H_{152}N_8O_{24} . 8HCl$. — Tetramorphin und Essigsäureanhydrid: BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 314. — $(C_{17}H_{19}NO_3)_4.2H_2SO_4$ (Sulfomorphid). Entsteht beim Erhitzen von Morphin mit wenig überschüssiger Schwefelsäure auf 150 bis 160° (ARPPE, *A.* 55, 96; LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 359). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in verdünnten Säuren.

Bromtetramorphin s. S. 560.

Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Morphin (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 172) oder Codeïn (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 179) mit koncentrirter Salzsäure auf 140°. Beim Erhitzen von Morphin mit verdünnter Schwefelsäure auf 140° (M., W.). Beim Erhitzen (20 Minuten lang) einer koncentrirten Lösung von salzsaurem Morphin mit Chlorzinklösung (Siedep.: 200°) auf 120—125° (MAYER, *B.* 4, 121). — *Darstellung.* Für die Darstellung empfiehlt LIEBERT (*J.* 1872, 755), eine Salzsäure von höchstens 25% anzuwenden. Man zerlegt das gebildete Salz durch $NaHCO_3$ und zieht die freie Base durch Aether aus. — Amorphe, weifse Masse; färbt sich im feuchten

Zustande an der Luft grün. Etwas löslich in Wasser, namentlich in kohlensäurehaltigem. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Die Salze wirken stark brechenerregend. — Eine Lösung von Apomorphin in Kalilauge bräunt sich an der Luft durch Sauerstoffabsorption. Nach dem Ansäuern mit HCl zieht Aether einen Farbstoff $C_{40}H_{34}N_2O_7$ aus, den man rein erhält durch Schütteln der Aetherschicht mit Sodalösung und Fällen des alkalischen Auszuges mit HCl. Der Farbstoff fällt dann in indigoblauen Flocken nieder (MAYER, WRIGHT, *Soc.* 26, 1082). — $C_{17}H_{17}NO_2.HCl$. Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser.

Reaktionen des Apomorphins: MARMÉ, *Fr.* 24, 643.

Beim Kochen von Morphin mit koncentrirter Salzsäure erhielten MAYER und WRIGHT (*Soc.* 26, 215), aufser Apomorphin, noch die Basen $C_{34}H_{39}ClN_2O_6$, $C_{34}H_{37}ClN_2O_5$, $(C_{17}H_{18}ClNO_2)_2$, $(C_{68}H_{77}ClN_4O_{12})_2$; ebenso wurden mit Chlorzinklösung, aufser Apomorphin, noch erhalten: $C_{136}H_{145}ClN_8O_{20}$ und $(C_{17}H_{17}NO_2)_8$.

Diapotetramorphin $C_{136}H_{148}N_8O_{22}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Apomorphin, beim Erhitzen vom Morphin mit Phosphorsäure auf 180—190° (WRIGHT, *Soc.* 25, 653). Wird von beigemengtem Apomorphin durch Aether getrennt, der nur diese Base aufnimmt. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. — Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, das Salz $C_{136}H_{146}Cl_2N_8O_{20}.8HCl$ und mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor das Salz $C_{136}H_{146}J_2N_8O_{20}.8HJ$.

Desoxymorphin s. S. 560.

Base $C_{17}H_{21}NO_5$. *Bildung.* Beim Kochen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Morphin mit Silbernitrit (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 4, 181). — Krystallpulver (aus NH_3). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; in Ammoniak löslicher als Oxydimorphin.

Nitrosomorphin (?) $C_{17}H_{18}N_2O_4 + H_2O = C_{17}H_{18}(NO)NO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit 30 Thln. Wasser angerührtes, Morphin (MAYER, *B.* 4, 122). — Gelbe Krystalle. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Oxydimorphin und beim Uebergiefsen mit verdünnter Schwefelsäure Oxydimorphinsulfat.

Verbindung $C_{17}H_{16}Cl_3NO_{10}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer salzsauren Morphinlösung mit Chlorkalklösung (MAYER). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, NH_3; unlöslich in Säuren.

Verbindung $C_{34}H_{41}N_2JO_5.2HJ$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Morphin (WRIGHT, *Soc.* 25, 504) oder Codeïn (WRIGHT, *Soc.* 25, 151) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. — Farblos; amorph. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von $C_{68}H_{81}JN_4O_{10}.4HJ$.

Verbindung $C_{14}H_{10}O_2 = C_{14}H_8(OH)_2$. *Bildung.* Man kocht 1 Thl. Morphinjodmethylat mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid, bis klare Lösung erfolgt, fällt diese (heifse) Lösung durch die theoretische Menge trockenen Silberacetats, kocht, filtrirt und erhitzt das Filtrat, in Röhren, einige Stunden lang auf 180°. Dann destillirt man das meiste Essigsäureanhydrid ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und das zurückbleibende Diacetat $C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$ mit alkoholischem NH_3, im Rohr, auf 100° erhitzt. Man koncentrirt die alkoholische Lösung, verdünnt mit Wasser und fällt mit verdünnter H_2SO_4 (O. FISCHER, GERICHTEN, *B.* 19, 792). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 143°. Aeufserst leicht oxydirbar. Löst sich leicht in Alkalien; die Lösung wird rasch grün, dann roth. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich auf Zusatz eines Tropfens NHO_3 roth.

Diacetylderivat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Siehe die Verbindung $C_{14}H_{10}O_2$ (FISCHER, GERICHTEN, *B.* 19, 793). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 159°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser und Alkalien.

2. **Codeïn** (Morphinmethyläther) $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{17}(OCH_3)(OH)NO + H_2O$ (ANDERSON, *A.* 77, 341). — *Vorkommen.* Im Opium (ROBIQUET, *A.* 5, 106; *J. pr.* 72, 271). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Morphin mit (1 Mol.) Natriumäthylat und (1 Mol.) Methyljodid (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 27, 274; vgl. HESSE, *A.* 222, 210). — *Darstellung.* Opium wird einige Male mit kaltem Wasser ausgezogen, die wässerigen Lösungen mit etwas Marmor versetzt, koncentrirt und durch $CaCl_2$ gefällt. Es scheidet sich mekonsaures Calcium aus, und das Filtrat giebt beim Koncentriren ein Gemenge von salzsaurem Morphin und Codeïn (GREGORY, *A.* 7, 263; ROBIQUET, *A.* 5, 106). Man zerlegt die Salze mit NH_3 und erhält dadurch das Codeïn in Lösung. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung scheidet sich salzsaures Codeïn aus, das man durch Kalilauge zersetzt. Das freie Codeïn wird aus wasserhaltigem, aber alkoholfreiem Aether umkrystallisirt (ANDERSON). Man trennt Codeïn vom Morphin durch Rhodankalium, welches, aus genügend verdünnten Lösungen, nur Codeïn fällt (PLUGGE, *R.* 6, 157). — Rhombische Krystalle (MILLER, *A.* 77, 381; KEFERSTEIN, *J.* 1856, 547; SENARMONT, *J.* 1857, 416). Scheidet sich aus wasserfreiem Aether in kleinen, wasserfreien Krystallen ab. Spec. Gew. = 1,311—1,323 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Schmelzp.: 153° (GRIMAUX);

155° (HESSE). Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97 %) ist $\alpha j = -135,8°$; in Alkohol von 80 % ist $\alpha j = -137,75°$ und in $CHCl_3 = -111,5°$ (HESSE, *A.* 176, 191). Das specifische Drehungsvermögen beträgt in den neutralen Salzen etwa —134° (TYKOCINER, *R.* 1, 149). — 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,28 Thle.; bei 43° 3,77 Thle.; bei 100° 5,88 Thle. (ROBIQUET). 100 Thle. wässerigen Ammoniaks lösen bei 15,5° 1,46 Thle. (ANDERSON). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol, unlöslich in Ligroïn. 100 Thle. Fuselöl lösen 15,68 Thle.; 100 Thle. Benzol 9,6 Thle. Codeïn (KUBLY, *J.* 1866, 823). Löslich in Aether (Unterschied von Morphin). — Liefert, beim Erhitzen mit Kali, Methylamin und Trimethylamin (ANDERSON). Beim Behandeln mit alkalischer Chamäleonlösung wird die Hälfte des Stickstoffes als NH_3 entwickelt (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 1868, 296). Chlor, Brom und Salpetersäure wirken substituirend; mit Chlorjod entsteht Dijodcodeïn. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure wandelt sich Codeïn in isomere und polymere Modifikationen um. Mit HCl entsteht Chlorcodid $C_{18}H_{20}ClNO_2$, dann Apomorphin und CH_3Cl; mit HBr werden Bromcodid, Desoxycodeïn und Bromtetracodeïn gebildet. Mit HJ und Phosphor entstehen verschiedene jodhaltige Basen. Mit PCl_5 entsteht, in der Kälte, eine krystallisirte Base $C_{18}H_{20}ClNO_2$ und bei 70—80° die Base $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$ (GERICHTEN, *A.* 210, 107). Durch organische Säuren oder Säureanhydride kann ein Wasserstoffatom im Codeïn gegen Säureradikale ausgetauscht werden. Verbindet sich direkt mit Cyan. Beim Erhitzen von Codeïnjodmethylat mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetat $C_2H_3O_2.C_{15}H_{11}O$. Starke Base; bläut Lackmus. — Giftig; wirkt narkotisch wie Morphin.

Reaktionen. Wird durch Eisenchlorid nicht gebläut. — Uebergiefst man Codeïn mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure, so entsteht eine blaue Lösung (HESSE, *B.* 11, 983; LINDO, *B.* 11, 997). — Giebt mit Zucker und Vitriolöl eine gleiche Färbung wie Morphin (R. SCHNEIDER). — Reaktionen des Codeïns: MARMÉ, *Fr.* 24, 643.

Salze: ANDERSON. Cod. $= C_{18}H_{21}NO_3$. — Cod.HCl + $2H_2O$. Kurze Nadeln; löslich bei 15,5° in 20 Thln. Wasser. Drehungsvermögen in wässeriger Lösung: $a j = -108,18°$ (HESSE). — $(Cod.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Orangegelbe Krystallkörner; löslich unter Zersetzung in heifsem Wasser. — Cod.HBr + $2H_2O$. Vierseitige Prismen. Löst sich in 82,5 Thln. Wasser bei 15° (DOTT, *J.* 1884, 1389). — Cod.HJ + H_2O. Lange Nadeln, löslich in 60 Thln. kalten Wassers. — $Cod.HJ.J_2$. Trikline, violette Krystalle; im durchfallenden Lichte rubinroth (ANDERSON, *J.* 1850, 429; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 439). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $Cod.HJ.J_4$. Grünlichgraue, unbeständige Nadeln (JÖRGENSEN). — $Cod.HNO_3$. Kleine Prismen. — $Cod.H_2S_2O_3 + 5H_2O$. Rhombische Prismen. Löslich in 18 Thln. kalten Wassers (How, *J.* 1855, 571). — $Cod_2.H_2SO_4 + 5H_2O$. Rhombische Prismen; löslich in 30 Thln. kalten Wassers. In wässeriger Lösung ist $\alpha j = 101,2°$ (HESSE). — $Cod.H_3PO_4 + 1^1/_2H_2O$. Schuppen oder kurze Prismen. — Chloracetat $C_{18}H_{21}NO_3.C_2H_3ClO_2$. Schmelzp.: 153—154° (DACCOMO, *J.* 1884, 1385). — Dichloracetat $C_{18}H_{21}NO_3.C_2H_2Cl_2O_2$. Schmelzp.: 156° (D.). — Trichloracetat $C_{18}H_{21}NO_3.C_2HCl_3O_2$. Schmelzp.: 93° (D.). — Trichlorbutyrat $C_{18}H_{21}NO_3.C_4H_5Cl_3O_2$. Schmelzp.: 173° (DACCOMO, *J.* 1884, 1385). — Chlorcrotonat $C_{18}H_{21}NO_4.C_4H_5ClO_2$. Schmelzp.: 171° (D.). — Dibrompyruvat $C_{18}H_{21}NO_3.C_3H_2Br_2O_3$. Schmelzp.: 70° (D.). — Oxalat $(C_{18}H_{21}NO_3)_2.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Kurze Prismen; löslich bei 15,5° in 30 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{18}H_{21}NO_3.CNHS$. Nadeln.

Cyanid $C_{18}H_{21}NO_3(CN)_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Cyangas in eine koncentrirte, alkoholische Lösung von Codeïn (ANDERSON). — Dünne, sechsseitige Blättchen (aus Aether-Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leichter in wässerigem Alkohol. Die Lösung scheidet beim Verdunsten Codeïn ab. Verbindet sich mit Säuren zu schwer löslichen Salzen, die sich rasch zersetzen unter Entwickelung von NH_3 und CNH (ANDERSON).

Chlorcodeïn $C_{18}H_{20}ClNO_3 + 1^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von $KClO_3$ in eine auf 65—70° erwärmte salzsaure Lösung von Codeïn (ANDERSON). — Silberglänzendes Krystallpulver. Schmelzp.: 170° (GERICHTEN, *A.* 210, 114). Wenig löslich in Aether und heifsem Wasser, leicht in starkem Alkohol, sehr leicht in Ammoniak. Giebt mit PCl_5 eine Base $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$, die verschieden ist von der S. 560 beschriebenen (G.). — $(C_{18}H_{20}ClNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — $(C_{18}H_{20}ClNO_3)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Kurze Prismen.

Bromcodeïn $C_{18}H_{20}BrNO_3$. *Darstellung.* Man versetzt in Wasser suspendirtes Codeïn so lange mit Bromwasser, bis der entstehende Niederschlag von Bromcodeïndibromid nur noch langsam in Lösung geht. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich ein Theil des Bromcodeïnsalzes aus; den Rest gewinnt man durch Verdunsten. Das Salz wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Beim Stehen der Lösung krystallisirt dann allmählich freies Bromcodeïn aus (GERICHTEN, *A.* 210, 111). — Krystallisirt aus wässerigem Alkohol mit $^1/_2$ oder $1^1/_2$ H_2O in Nadeln. Schmelzp.: 161—162° (G.). Sehr leicht

löslich in NH_3; kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_{18}H_{20}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, unlöslicher Niederschlag. — $C_{18}H_{20}BrNO_3.HBr + H_2O$. Kleine Prismen.

Tribromcodeïn $C_{18}H_{18}Br_3NO_3$. *Darstellung.* Aus Codeïn und überschüssigem Bromwasser (ANDERSON). — Amorph. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Bildet amorphe Salze. — $(C_{18}H_{18}Br_3NO_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Braungelbes Pulver, löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{18}H_{18}Br_3NO_3.HBr$. Amorphes, gelbes Pulver, wenig löslich in Wasser.

Dijodcodeïn $C_{18}H_{19}J_2NO_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer koncentrirten Lösung von salzsaurem Codeïn mit Chlorjod (BROWN, *A.* 92, 325). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. — $(C_{18}H_{19}J_2NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Gelber Niederschlag.

Nitrocodeïn $C_{18}H_{20}N_2O_5 = C_{18}H_{20}(NO_2)NO_3$. *Darstellung.* Man trägt Codeïn in erwärmte (nicht kochende) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) ein, erwärmt einige Zeit und fällt mit NH_3 (ANDERSON). — Dünne, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Aether und siedendem Wasser, reichlich in heifsem Alkohol. — $(C_{18}H_{20}N_2O_5.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbes, unlösliches Pulver. — $(C_{18}H_{20}N_2O_5)_2.H_2SO_4$. Nadeln.

Methylcodeïn. Codeïn verbindet sich sehr leicht mit Methyljodid. Die Verbindung $C_{18}H_{21}NO_3.CH_3J$ krystallisirt aus heifsem Wasser, bei raschem Abkühlen, mit $2H_2O$ (HESSE, *A.* 222, 215), in seideglänzenden Nadeln; bei langsamem Abkühlen entstehen wasserfreie, durchsichtige Krystalle (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 27, 276). Fast unlöslich in Alkohol; schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert mit Ag_2O eine stark kaustische Base, die beim Kochen in Methocodeïn $C_{19}H_{23}NO_3$ übergeht. — $C_{18}H_{21}NO_3.CH_3Cl + H_2O$. Grofse, rhombische Prismen (HESSE). — $(C_{18}H_{21}NO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in kleine, orangerothe Krystalle umsetzt, die in kaltem Wasser wenig löslich sind (H.). — $[C_{18}H_{21}NO_3.CH_3]_2.SO_4 + 4H_2O$. Körnige, rhombische Krystalle. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in Weingeist. In wässeriger Lösung, bei $p = 5^0$, $t = 15^0$ ist $[\alpha]_D = -130,1^0$ (H.).

Methocodeïn (Methylmorphinmethin) $C_{19}H_{23}NO_3 = C_{17}H_{17}(CH_3)_2NO_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Codeïnmethyljodid mit Alkalien oder Erden (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 27, 276; HESSE, *A.* 222, 218). — *Darstellung.* Man kocht Codeïnmethyljodid mit (etwas mehr als 1 Mol.) Kali, versetzt die noch heifse Lösung mit Benzin und schüttelt die Benzinlösung mit Essigsäure. Die essigsaure Lösung wird mit NaCl gesättigt, das ausgefällte Hydrochlorid aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt und dann mit Natronlauge und Aether behandelt (HESSE). — Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in wasserfreien Prismen, aus heifsem Wasser mit $1H_2O$. Schmelzp.: 118,5°. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = 4$ und $t = 15^0$ ist $[\alpha]_D = -208,6^0$ (H.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in Aether, im krystallisirten Zustande jedoch schwer. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe, die beim Erwärmen blau wird. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, die Verbindung $C_{17}H_{14}O_3$ (S. 561). Das Hydrochlorid löst sich in Vitriolöl mit kaffeebrauner Farbe, die beim Erwärmen violett und dann an der Luft intensiv blau wird. — $C_{19}H_{23}NO_3.HCl + 2H_2O$. Nadeln. Löslich bei 18° in 10,8 Thln. Wasser, sehr leicht in Alkohol, schwer in NaCl. — $(C_{19}H_{23}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Methylderivate. a. Das α-Jodid $C_{19}H_{23}NO_3.CH_3J + {}^1/_2H_2O$ entsteht sofort beim Auflösen von Methocodeïn in Holzgeist + Methyljodid (HESSE, *A.* 222, 224). Es krystallisirt in schiefen Prismen und löst sich sehr leicht in heifsem Wasser. Durch Kochen mit Natronlauge geht es in das β-Jodid über. — Die freie Base erhält man aus dem β-Sulfat mit Baryt. Sie krystallisirt in farblosen Blättchen oder platten Nadeln. Unlöslich in Aether, leicht löslich in starkem Alkohol und daraus durch Wasser fällbar. Reagirt stark alkalisch. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Zersetzt sich in der Wärme unter Entbindung von Trimethylamin. — α-Chlorid $C_{19}H_{23}NO_3.CH_3Cl$. *Darstellung.* Aus dem Jodid mit AgCl. — Amorph. — $(C_{19}H_{23}NO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 8H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser.

b. β-Jodid $C_{19}H_{23}NO_3.CH_3J$. *Bildung.* Beim Kochen des α-Jodids mit Natronlauge (HESSE). Man verdünnt die Lösung mit etwas Wasser und fällt mit KJ. — Feine Krystalle. In Wasser viel weniger löslich als das α-Jodid. — $C_{19}H_{23}NO_3.CH_3Cl + {}^1/_2H_2O$. Strahlig-krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt Vitriolöl purpurviolett. — $(C_{19}H_{23}NO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbener Niederschlag, der aus kleinen, glänzenden Nadeln besteht. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{19}H_{23}NO_3.CH_3)_2.SO_4$. *Darstellung.* Aus dem Jodid mit Ag_2SO_4. — Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Aethylcodeïn. Das Jodid $C_{18}H_{21}NO_3.C_2H_5J$ wird durch Erhitzen von Codeïn mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° dargestellt (HOW, *A.* 88, 339). — Es krystallisirt aus Wasser

in feinen Nadeln und löst sich leicht in kaltem Wasser. Von Alkalien wird es in der Kälte nicht angegriffen. Mit Ag_2O liefert es die stark alkalische, freie Base $C_{18}H_{21}NO_3.C_2H_5(OH)$. Dieselbe geht, beim Abdampfen der wässerigen Lösung, in Aethocodeïn $C_{18}H_{20}NO_3.C_2H_5$ über, welches sich sehr energisch mit Methyljodid verbindet. Das entstandene Additionsprodukt $C_{18}H_{20}NO_3(C_2H_5).CH_3J$ liefert mit Ag_2O eine Base, die beim Erhitzen auf 130° in das Phenanthrenchinonderivat $C_{15}H_{10}O_2$ und Methyläthylpropylamin zerfällt (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* 15, 1486). $C_{18}H_{20}NO_3(C_2H_5).CH_3(OH) = C_{15}H_{10}O_2 + N(CH_3)(C_2H_5)C_3H_7) + 2H_2O$.

Aethylbromcodeïn. Bromcodeïn verbindet sich bei 100° mit Aethyljodid zu der Verbindung $C_{18}H_{20}BrNO_3.C_2H_5J$, aus welcher Ag_2O die freie Base $C_{18}H_{20}BrNO_3.C_2H_5(OH)$ abscheidet, welche, beim Abdampfen der wässerigen Lösung, in das in langen Nadeln krystallisirende Aethobromcodeïn $C_{18}H_{19}BrNO_3.C_2H_5$ übergeht. Dieses löst sich leicht in Säuren und wird aus dieser Lösung durch freie und kohlensaure Alkalien gefällt. Es verbindet sich leicht mit Methyljodid zu der Verbindung $C_{18}H_{19}BrNO_3(C_2H_5).CH_3J$, aus welcher Ag_2O die freie Base $C_{18}H_{19}BrNO_3(C_2H_5).CH_3(OH)$ abscheidet. Letztere liefert beim Erhitzen ein Derivat des Phenanthrenchinons $C_{15}H_9BrO_2$ (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* 15, 1485). $C_{18}H_{19}BrNO_3(C_2H_5).CH_3(OH) = C_{15}H_9BrO_2 + N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7) + 2H_2O$.

Acetylcodeïn $C_{20}H_{23}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Codeïn mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid (WRIGHT, *Soc.* 27, 1031). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 133,5° (HESSE, *A.* 222, 212). Wenig löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wenig löslich in NH_3 und Soda, leichter in Kalilauge. Wird von kochendem Wasser nur langsam verseift. — $C_{20}H_{23}NO_4.HCl + 2H_2O$. Krystallinisch. — $(C_{20}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, gelber Niederschlag.

Methylderivat $C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3.CH_3Cl + 2H_2O$. *Bildung.* Aus Codeïnmethylchlorid und Essigsäureanhydrid bei 85° (HESSE, *A.* 222, 217). — Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt aus Essigsäureanhydrid in wasserfreien, derben, länglichen, rechtwinkeligen Tafeln. — $(C_{20}H_{23}NO_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetylmethocodeïn $C_{21}H_{25}NO_4 = C_{17}H_{16}(CH_3)_2(C_2H_3O)NO_3$. *Darstellung.* Man erwärmt Methocodeïn mit Essigsäureanhydrid auf 85°, versetzt mit Wasser, übersättigt mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus (HESSE, *A.* 222, 222). — Glänzende Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 66°. Bräunt sich bei 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser, unlöslich in Kalilauge. Wird durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge leicht zerlegt in Essigsäure und Methocodeïn. $C_{21}H_{25}NO_4.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Atlasglänzende Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem. — $(C_{21}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe, glänzende Blättchen. — $C_{21}H_{25}NO_4.HNO_3 + 3H_2O$. Atlasglänzende, längliche Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $(C_{21}H_{25}NO_4)_2.SO_4 + 8H_2O$. Atlasglänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Methylderivate. α-Chlorid $C_{21}H_{25}NO_4.CH_3Cl + 2\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Aus dem α-Chlorid des Methocodeïnderivates $C_{17}H_{17}(CH_3)_2NO_3.CH_3Cl$ und Essigsäureanhydrid (HESSE, *A.* 222, 225). — Lange, atlasglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser. Löst sich in Vitriolöl mit braunrother Farbe, die beim Erwärmen blau wird. Giebt an kochende, alkoholische Kalilauge Essigsäure ab. Verliert bei 100° $2H_2O$. — $(C_{21}H_{25}NO_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

β-Chlorid. *Bildung.* Aus dem β-Chlorid $C_{17}H_{17}(CH_3)_2NO_3.CH_3Cl$ und Essigsäureanhydrid (HESSE, *A.* 222, 229). — Amorph. — $(C_{21}H_{25}NO_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, pulveriger Niederschlag. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylderivat $C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle; sehr wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 318). — $C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3.C_2H_5Cl + \frac{1}{2}H_2O$. Krusten. — $[C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3.C_2H_5Cl]_2.PtCl_4$.

Propionylcodeïn $C_{21}H_{25}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_3H_5O)NO_3$. *Darstellung.* Aus Codeïn und Propionsäureanhydrid (HESSE, *A.* 222, 212). — Scheidet sich aus den Lösungen als Firniss aus. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit bläulicher Farbe, die auf Zusatz von sehr wenig Eisenchlorid blau wird. Wird durch heifse alkoholische Kalilauge leicht verseift. — $C_{21}H_{25}NO_4.HCl + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Alkohol. — $(C_{21}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{25}NO_4.HJ + H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; fast unlöslich in koncentrirter Kochsalzlösung. — Oxalat $(C_{21}H_{25}NO_4)_2.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Kleine Blättchen.

Butyrylcodeïn $C_{22}H_{27}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_4H_7O)NO_3$. *Darstellung.* Aus Codeïn und Buttersäure oder Buttersäureanhydrid (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 15). — Amorph. — $C_{22}H_{27}NO_4.HCl + 3H_2O$. Krystalle. — $(C_{22}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{18}H_{20}(C_4H_7O)NO_3.C_2H_5J + {}^1/_2H_2O$. Krystalle (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 321).

Benzoylcodeïn $C_{25}H_{25}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_7H_5O)NO_3$. *Bildung.* Aus Codeïn und Benzoësäureanhydrid (BECKETT, WRIGHT). — Krystalle (aus Aether). Sehr wenig löslich in heifsem Wasser. — $C_{25}H_{25}NO_4.HCl + H_2O$. Krystallinisch. — $(C_{25}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{18}H_{20}(C_7H_5O)NO_3.C_2H_5J + {}^1/_2H_2O$. Krystalle.

Succinylcodeïn $C_{22}H_{25}NO_6 + 5H_2O = C_{18}H_{20}(C_4H_5O_3)NO_3 + 5H_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Codeïn mit 2 Thln. Bernsteinsäure auf 180° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 689). — Krystalle (aus Weingeist). Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Alkalien und Säuren. Verbindet sich mit Säuren und Basen; die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig; das Baryumsalz wird durch CO_2 völlig zersetzt. — $C_{22}H_{25}NO_6.HCl + H_2O$. Krystalle, mäfsig löslich in Wasser. — $(C_{22}H_{25}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag.

Camphorylcodeïn $C_{28}H_{35}NO_6 + 4H_2O = C_{18}H_{20}(C_{10}H_{15}O_3)NO_3 + 4H_2O$. *Bildung.* Aus Codeïn und Camphersäure bei 180° (BECKETT, WRIGHT). — Krystalle (aus wässerigem Alkohol); scheidet sich aus Alkohol von 80% mit $3H_2O$ aus. — $C_{28}H_{35}NO_6.HCl + 3H_2O$. Krystalle (aus wässerigem Alkohol). — $(C_{28}H_{35}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. Gelatinöser Niederschlag.

Dicodeïn $(C_{18}H_{21}NO_3.H_2O)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Codeïn mit Schwefelsäure (ANDERSON) oder mit Phosphorsäure auf 200° (WRIGHT, *Soc.* 25, 506) oder mit Oxalsäure auf 140—150° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 696). — Wird aus der Lösung der Salze durch Soda sofort gefällt (während Codeïn erst nach einiger Zeit ausfällt) als ein amorphes Pulver. Kann auch (aus Aether) krystallisirt erhalten werden (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 312). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, das Salz $C_{72}H_{83}ClN_4O_{11}.4HCl$. — $(C_{18}H_{21}NO_3.HCl + 3H_2O)_2$. Krystalle.

Acetyldicodeïn $[C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3]_2$. Amorph. — $(C_{20}H_{23}NO_4.HCl + 2{}^1/_2H_2O)_2$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{20}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch.

Tricodeïn $(C_{18}H_{21}NO_3)_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Codeïn mit Schwefelsäure (WRIGHT, *Soc.* 25, 507) oder von salzsaurem Codeïn mit Chlorzink (WRIGHT, *Soc.* 27, 101). — Amorph; löslich in Aether und Alkohol. Bildet amorphe Salze. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, Apocodeïn.

Tetracodeïn $(C_{18}H_{21}NO_3)_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Codeïn mit Phosphorsäure (WRIGHT, *Soc.* 25, 506) oder mit $ZnCl_2$ (?) (WRIGHT, *Soc.* 27, 107). Wird am leichtesten rein erhalten durch dreistündiges Kochen einer Lösung von wasserfreiem Codeïn in Benzol mit trockenem Natriumäthylat (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 324). — Amorph, unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung. Das salzsaure Salz ist amorph; zerfliefslich.

Acetyltetracodeïn $[C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3]_4$. Amorph. Löslich in Alkohol, unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Tartryltetracodeïn (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Codeïn mit Weinsäure auf 180—190° (B., W., *Soc.* 28, 695). — Unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure.

Chlorocodid $C_{18}H_{20}ClNO_2$. *Bildung.* Bei 12—15stündigem Erhitzen von 1 Thl. Codeïn mit 10—15 Thln. koncentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 364). $C_{18}H_{21}NO_3 + HCl = C_{18}H_{20}ClNO_2 + H_2O$. Man verdunstet im Wasserbade zur Trockene, löst den Rückstand in Wasser, fällt mit $NaHCO_3$, wäscht den Niederschlag mit NH_3 und reinigt ihn durch Lösen in HCl und fraktionnirtes Fällen mit $NaHCO_3$. — Amorph; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140°, in HCl und Codeïn. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140° tritt Spaltung in Methylchlorid und Apomorphin ein. — $C_{18}H_{20}ClNO_2.HCl$. Amorph. — $(C_{18}H_{20}ClNO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Base $C_{18}H_{20}ClNO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Codeïn mit PCl_5 in der Kälte (GERICHTEN, *A.* 210, 107). — *Darstellung.* Man trägt bei 120° getrocknetes, fein pulverisirtes Codeïn in überschüssiges Phosphorpentachlorid ein, das mit dem 5fachen Gewicht $POCl_3$ übergossen ist. Durch Schütteln des kalt gehaltenen Gemisches bewirkt man völlige Lösung des Codeïns; dann wird in viel Wasser gegossen und die Flüssigkeit längere Zeit stehen gelassen. Der anfangs gebildete Niederschlag geht dabei gröfstentheils in Lösung; man filtrirt, fällt das Filtrat mit NH_3 und trocknet den Niederschlag über H_2SO_4. Er wird erst aus absolutem Alkohol und dann aus Ligroïn umkrystallisirt. — Perlmutterglänzende Blätter (aus Ligroïn). Schmilzt bei 147—148° zu einer braunrothen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in Ligroïn. Schwache Base. Das salzsaure Salz ist ein zäher Syrup, der zu einer glasigen Masse eintrocknet. — $(C_{18}H_{20}ClNO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, leicht zersetzlicher Niederschlag. Wird bei 100° braunschwarz.

Base $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Codeïn in der Wärme (GERICHTEN). — *Darstellung.* Man zerreibt (1 Mol.) Codeïn (bei 110° getrocknet) mit (2—3 Mol.) PCl_5, trägt das Gemisch in $POCl_3$ ein und erhält es auf 60—70°. Dann wird die Masse vorsichtig in Wasser gegossen, die stets kalt gehaltene Flüssigkeit mit NH_3 gefällt und der Niederschlag in HCl gelöst und mit NH_3 gefällt. Man löst ihn dann in möglichst wenig HCl, koncentrirt die Lösung stark auf dem Wasserbade, krystallisirt das ausgeschiedene Salz aus Wasser um und zerlegt es durch NH_3. Die freie Base wird über H_2SO_4 getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Derbe, diamantglänzende, rhombische (?) Prismen. Schmilzt bei 196—197° zu einer braunen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwerer in Ligroïn. — Das salzsaure Salz krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser schwerer löslich als salzsaures Codeïn. Bei 160—170° zersetzt es sich unter Abgabe von HCl. — $(C_{18}H_{19}Cl_2NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus kochendem, salzsäurehaltigem Wasser).

Bromocodid $C_{18}H_{20}BrNO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Desoxycodeïn und Bromtetracodeïn, beim Erwärmen von Codeïn mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) auf 100° (WRIGHT, *J.* 1871, 777). Man fällt die Lösung mit Soda und behandelt den Niederschlag mit Aether, welcher Bromtetracodeïn ungelöst lässt. — Sehr unbeständig. — $C_{18}H_{20}BrNO_2.HBr$. Gummiartig.

Desoxycodeïn $C_{18}H_{21}NO_2$. *Bildung.* Siehe Bromocodid (WRIGHT). — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Färbt sich rasch an der Luft. — $C_{18}H_{21}NO_2.HBr$. Kleine Krystalle.

Bromtetracodeïn $C_{72}H_{83}BrN_4O_{12}$. *Bildung.* Siehe Bromocodid (WRIGHT). — Färbt sich an der Luft rasch dunkel. Das Salz $C_{72}H_{83}BrN_4O_{12}.4HBr$ wird durch Fällen mit koncentrirter Säure erhalten. Behandelt man das rohe Bromtetracodeïn mit starker Salzsäure, so fällt salzsaures Chlortetracodeïn $C_{72}H_{83}ClN_4O_{12}.4HCl$ aus. Durch Einwirkung von HBr entstehen aus Bromtetracodeïn Methylbromid und **Bromtetramorphin** $C_{68}H_{75}BrN_4O_{12}$. Dieses giebt mit Salzsäure erst die Verbindung $C_{70}H_{79}ClN_4O_{12}.4HCl$ und dann Chlortetracodeïn.

Base $C_{18}H_{19}ClBrNO_2$. *Bildung.* Aus Bromcodeïn und PCl_5 (GERICHTEN, *A.* 210, 113). Man verfährt wie bei der Darstellung der Base $C_{18}H_{20}ClNO_2$ (s. oben). — Derbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht allmählich eine grünbraune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau und auf Zusatz von Alkali grün wird. Das salzsaure Salz ist ein zäher Syrup, der bei längerem Stehen zu einer glasigen Masse eintrocknet. — $(C_{18}H_{19}ClBrNO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus orangegelben Flocken bestehend.

Desoxymorphin $C_{17}H_{19}NO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben $CH_3.Br$ und Bromtetramorphin, bei der Einwirkung von HBr auf Bromcodeïn (WRIGHT). — Gleicht ganz dem Desoxycodeïn.

Codeïn und HJ. Durch Erhitzen von Codeïn mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 100° entsteht das Salz $C_{68}H_{86}J_2N_4O_{12}.4HJ$ und bei 110—115°: $C_{68}H_{82}J_2N_4O_{10}.4HJ$. Diese Salze liefern mit Soda oder Wasser: $C_{68}H_{81}JN_4O_{10}.4HJ$ und $C_{68}H_{80}N_4O_{10}.4HJ$. Letztere Verbindung wird von HJ in $C_{68}H_{107}J_3N_4O_{22}.4HJ$ übergeführt. Bei 135° entsteht aus Codeïn, HJ und Phosphor: $C_{68}H_{82}J_2N_4O_6.4HJ$, aus welchem $C_{68}H_{88}N_4O_{10}.4HJ$, $C_{68}H_{89}JN_4O_{10}.4HJ$, $C_{68}H_{103}J_3N_4O_{16}.4HJ$ sich darstellen lassen (WRIGHT).

Apocodeïn $C_{18}H_{19}NO_2$. *Bildung.* Bei 15 Minuten langem Erhitzen von salzsaurem Codeïn mit einer überschüssigen, koncentrirten Chlorzinklösung auf 170—180° (MATTHIESSEN, BURNSIDE, *A.* 158, 131). Beim Erkalten scheidet sich salzsaures Apocodeïn aus. — Amorphe, gummiartige Masse. Löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$; fast unlöslich in Wasser. — $C_{18}H_{19}NO_2.HCl$. Amorph; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure.

Codaethylin (Morphinäthyläther) $C_{19}H_{23}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{18}NO_2.OC_2H_5 + H_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Morphin mit (1 Mol.) Natriumäthylat und (1 Mol.) Aethyljodid (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 27, 278). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 83°; erstarrt nach dem Schmelzen glasig. Löslich in 35—40 Thln. kochendem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch eisenoxydhaltige Schwefelsäure gebläut. Wird aus seinen Salzen durch Aetznatron und Soda, aber nicht durch NH_3 gefällt. Zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 100°.

Jodmethylat $C_{19}H_{23}NO_3.CH_3J$. *Darstellung.* Aus Codäthylin und CH_3J (GR.). — Kleine Nadeln oder gröfsere Krystalle. Liefert mit Ag_2O die freie Base, welche mit Schwefelsäure krystallisirt, dieselbe Färbung giebt, wie Codäthylin, aber erst bei 132° schmilzt.

Dicodäthin (Morphinäthylenäther) $C_{36}H_{40}N_2O_6 = C_2H_4(O.C_{17}H_{18}NO_2)_2$. *Darstellung.* Man kocht Morphin mit Natriumäthylat und Aethylenbromid (GRIMAUX,

A. ch. [5] 27, 281). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 200°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Wird durch eisenoxydhaltige Schwefelsäure gebläut.

Verbindung $C_{17}H_{14}O_3 = CH_3O.C_{14}H_8.OC_2H_3O$. *Bildung.* Entsteht aus Codeïnjodmethylat mit Essigsäureanhydrid und Silberacetat wie das Diacetat $C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$ (s. S. 555) aus Morphinjodmethylat (O. FISCHER, GERICHTEN, *B.* 19, 794). Entsteht auch beim Kochen von Methocodeïn $C_{19}H_{23}NO_3$ (S. 557) mit Essigsäureanhydrid (F., G.). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Sehr wenig löslich in Wasser oder Alkalien. Sublimirt unzersetzt. Liefert mit alkoholischem NH_3 den Methyläther $CH_3O.C_{14}H_8.OH$ der Verbindung $C_{14}H_8(OH)_2$ (?) (s. S. 555).

3. **Hydrocotarnin** $C_{12}H_{15}NO_3 + {}^1/_2 H_2O$. *Vorkommen.* Im Opium (HESSE, *A. Spl.* 8, 326). — *Bildung.* Beim Behandeln von Cotarnin $C_{12}H_{13}NO_3$ mit Zink und Salzsäure (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 577); entsteht, neben etwas Mekonin, beim Behandeln von Narkotin mit Zn und HCl; auch bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein und H_2SO_4 entsteht etwas Hydrocotarnin (B., W.). — *Darstellung.* Aus Opium — siehe Thebaïn. Aus Cotarnin. Man trägt Zinkgranalien in eine verdünnte, kalte, salzsaure Lösung von Cotarnin ein, übersättigt nach einigen Tagen mit NH_3 und schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 50° (H.); 55° (B., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Löst sich mit gelber Farbe in Vitriolöl; beim Erwärmen wird die Lösung intensiv carmoisinroth und zuletzt schmutzig rothviolett. Wird von Oxydationsmitteln (Eisenchlorid, Braunstein oder $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4) in Cotarnin zurückverwandelt. Mit Brom entstehen Mono- und Tribromhydrocotarnin (s. S. 574). Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen (B., W., *Soc.* 29, 170).

Salze: HESSE. — $C_{12}H_{15}NO_3.HCl + 1^1/_2 H_2O$. Lange Prismen, äufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{12}H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag, der sich bald in orangerothe Prismen umsetzt. — $C_{12}H_{15}NO_3.HBr + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle; viel weniger in Wasser löslich als das salzsaure Salz (Reindarstellung von Hydrocotarnin) (WRIGHT, *Soc.* 32, 529). — $C_{12}H_{15}NO_3.HJ$. Kurze, gelbliche Prismen. Löslich bei 18° in 50,6 Thln. Wasser.

Aethylhydrocotarnin (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 165). Die Verbindung $C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Hydrocotarnin mit C_2H_5J und absolutem Alkohol auf 100°. Sie bildet Blättchen, die sich schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol lösen. Durch Schütteln mit Ag_2O erhält man daraus das stark alkalische Aethylhydrocotarnin. Dasselbe giebt mit C_2H_5J wieder das Jodür $C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5J$. — $C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5Cl$. — $(C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. — Carbonat $(C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5)_2.CH_2O_3 + 4H_2O$. Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Bromhydrocotarnin $C_{12}H_{14}BrNO_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Bromwasser in eine wässerige Lösung von bromwasserstoffsaurem Hydrocotarnin. Beim Behandeln von Bromcotarnin mit Zink und Salzsäure (WRIGHT, *Soc.* 32, 531). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 76—78° (kor.). — $(C_{12}H_{14}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch. — $C_{12}H_{14}BrNO_3.HBr$. Krystalle.

Dibromhydrocotarnin $C_{12}H_{13}Br_2NO_3$. Das HBr-Salz scheidet sich aus beim Vermischen einer Lösung von bromwasserstoffsaurem Cotarnin mit Brom (WRIGHT, *Soc.* 32, 543).

4. **Thebaïn** $C_{19}H_{21}NO_3 = C_{17}H_{15}NO(OCH_3)_2$ (ANDERSON, *A.* 86, 184; HESSE, *A.* 153, 61). *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Morphins (nach GREGORY) wird mit NH_3 versetzt. Hierdurch fallen Narkotin und Thebaïn nieder, während Narceïn gelöst bleibt. Den Niederschlag löst man in Alkohol und krystallisirt das zunächst sich ausscheidende Narkotin wiederholt aus Alkohol um. Die alkoholischen Filtrate werden verdunstet, der Rückstand mit heifser verdünnter Essigsäure behandelt und die saure Lösung mit Bleiessig bis zu alkalischer Reaktion versetzt. Hierdurch wird alles Narkotin gefällt, während Thebaïn in Lösung bleibt (ANDERSON). — Der wässerige Opiumauszug wird mit Soda oder Kalk gefällt, der Niederschlag in Aether gelöst, die Aetherlösung mit verdünnter Essigsäure geschüttelt und die saure Lösung, unter Umrühren, in überschüssige Natronlauge gegossen. Hierdurch werden Thebaïn, Papaverin u. a. Basen gefällt. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit HCl neutralisirt, mit NH_3 gefällt und die Flüssigkeit, durch Schütteln mit $CHCl_3$, von den freien Basen (Codeïn, Lanthopin, Mekonidin u. a.) befreit. Der Niederschlag von Thebaïn u. s. w. wird, mit wässerigem Weingeist erwärmt, dann mit verdünnter Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion und hierauf mit dem 3fachen Volumen kochenden Wassers versetzt. Man verjagt den Alkohol durch Erwärmen auf 50°, filtrirt das Gemenge von Papaverin und Narkotin ab und fällt aus dem Filtrate, durch pulverisirte Weinsäure, Thebaïnditartrat. Das Filtrat von diesem Salze wird, in der Wärme, genau

mit NH_3 neutralisirt und nach dem Erkalten mit 3% vom Gewicht des Filtrates an $NaHCO_3$ versetzt. Nach 8 Tagen giefst man die Flüssigkeit ab, fällt mit NH_3 und behandelt die Lösung und den Niederschlag mit Benzol. Aus der Benzollösung scheiden sich zunächst Cryptopin und Protopin ab. Schüttelt man dieselbe dann mit Natriumdicarbonatlösung, so fällt Laudanosin nieder, und leitet man endlich in die Benzollösung Salzsäuregas, so entsteht eine Fällung von salzsaurem Hydrocotarnin (HESSE, *A. Spl.* 8, 262). Das Thebaïnditartrat krystallisirt man aus heifsem Wasser um. — Blätter (aus wässerigem Alkohol), Prismen (aus starkem Alkohol). Schmelzp.: 193° (H.). Nicht sublimirbar. Geschmacklos. Spec. Gew. = 1,282—1,305 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) ist α_j = —218,64° bei 15° (HESSE, *A.* 176, 196). — Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in 140 Thln. Aether bei 10° (HESSE). 100 Thle. kaltes Fuselöl lösen 1,67 Thle., und 100 Thle. kaltes Benzol 5,27 Thle. Thebaïn (KUBLY, *J.* 1866, 823). Etwas löslich in NH_3 und Kalkmilch. Löst sich in Vitriolöl mit tiefrother Farbe. Wird durch verdünnte Mineralsäuren, schon in der Kälte, leicht zersetzt. Erhitzt man es mit verdünnter Salzsäure, so geht es in das isomere Thebenin und durch koncentrirte Säure in Thebaïcin über. Beim Erhitzen mit höchst konc. HCl (oder HBr), im Rohr, auf 90° entsteht Morphothebaïn. Mit PCl_5 entsteht ein chlorfreier, indifferenter Körper (HOWARD, *B.* 17, 531). Durch HJ werden 2 Mol. CH_3J abgespalten (HOWARD, ROSER, *B.* 19, 1597). Sehr giftig (BAXT, *J.* 1867, 525). — Verhalten gegen Essigsäureanhydrid: BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 652.

Salze: HESSE. Th = $C_{19}H_{21}NO_3$. — Th.HCl + H_2O. Grofse, rhombische Prismen. Löst sich bei 10° in 15,8 Thln. Wasser. Drehungsvermögen: α_j = — (168,32—2,33. p) (HESSE, *A.* 176, 197). — $(Th.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag, der sich bald in orangefarbene Prismen umsetzt. — Oxalat $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Kleine Prismen Löslich in 9,7 Thln. Wasser bei 10°; sehr leicht in Alkohol. — $C_{19}H_{21}NO_3.C_2H_2O_4 + H_2O$. Grofse Prismen, löslich bei 20° in 44,5 Thln. Wasser. — Tartrat $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.C_4H_6O_6 + H_2O$. Prismen. Löslich bei 20° in 130 Thln. Wasser. — Mekonsaures Salz $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.C_7H_4O_7 + 6H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Löslich bei 20° in 130 Thln. Wasser.

Thebaïnmethyljodid $C_{19}H_{21}NO_3.CH_3J$. *Bildung.* Aus Thebaïn, Methyljodid und Holzgeist (W. HOWARD, *B.* 17, 532). — Fällt, auf Zusatz von Aether zu der Lösung in Holzgeist, krystallinisch aus. Krystallisirt aus Weingeist mit 1 Mol. C_2H_6O in kurzen, dicken Prismen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Thebaïnäthyljodid $C_{19}H_{21}NO_3.C_2H_5J$. Feine Nadeln (aus Alkohol) (HOWARD, *B.* 17, 532).

Bromthebaïn $C_{19}H_{20}BrNO_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Thebaïn in HBr mit Bromwasser und Fällen der Lösung mit NH_3 (W. HOWARD, *B.* 17, 528). — Flockiger Niederschlag. — $C_{19}H_{20}BrNO_3.Br_4$. Gelbrother Niederschlag, erhalten durch Fällen einer Lösung von Thebaïn in HBr mit überschüssigem Bromwasser (H.)

Thebenin $C_{19}H_{21}NO_3$. *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Thebaïn mit 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,04) auf, giebt dann das gleiche Volumen kalten Wassers hinzu und krystallisirt das nach 2 Tagen ausgeschiedene salzsaure Thebenin aus essigsäurehaltigem Wasser um (HESSE, *A.* 153, 69). — Amorph. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in kochendem Alkohol. Unlöslich in NH_3, leicht löslich in Kalilauge. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe (chrakteristisch). Oxydirt sich leicht, namentlich in Gegenwart von Alkali. Wird durch Säuren rasch in Thebaïcin verwandelt. — $C_{19}H_{21}NO_3.HCl + 3H_2O$. Grofse Blätter; löslich in 100 Thln. kalten Wassers. — $(C_{19}H_{21}NO_3.HCl)_2.HgCl_2 + 2H_2O$. Sehr lange Prismen. — $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Dioxalat $C_{19}H_{21}NO_3.C_2H_2O_4 + H_2O$. Prismen; etwas löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Thebaïcin. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Thebaïn oder Thebenin mit starker Salzsäure (HESSE, *A.* 153, 74). — Gelb, amorph. Unlöslich in Wasser, Ammoniak, Aether Benzol; schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in Kalilauge. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelblauer Farbe. Die Salze sind amorph.

Morphothebaïn $C_{17}H_{17}NO_3$. *Bildung.* Bei 10 Minuten langem Erwärmen von 1 Thl. Thebaïn mit 10—15 Thln. höchstkoncentrirter Salzsäure (oder besser HBr), im Rohr, auf 80—90° (W. HOWARD, *B.* 17, 529). — Wird aus der sauren Lösung, durch NH_3, als graublauer, amorpher Niederschlag gefällt, der sich aus Benzol in Krystallen ausscheidet, die bei 190—191° schmelzen. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl farblos auf. — Nicht giftig (SCHUCHHARDT, *B.* 19, 1598).

Salze: HOWARD. — Mt = $C_{17}H_{17}NO_3$. — Mt.2HCl. Feine, seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich sofort

das Salz Mt.HCl in glänzenden, kleinen Krystallen aus, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen, aber unlöslich in Alkohol sind. — Mt.HBr. Feine, seideglänzende, kurze Nadeln. — $Mt.HNO_3 + 2H_2O$. Kleine Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser. — $Mt_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Jodmethylat $C_{17}H_{17}NO_3.CH_3J$. Quadratische Tafeln (aus Essigsäure). Unlöslich in Alkohol (HOWARD, ROSER, *B.* 19, 1598). Die durch Ag_2O aus dem Jodmethylat bereitete freie Base verliert, beim Kochen mit Wasser, Trimethylamin.

Acetylderivat $C_{19}H_{19}NO_4 = C_{17}H_{16}NO_3(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man erwärmt Morphothebaïnhydrobromid einige Stunden lang mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HOWARD, *B.* 17, 531). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol.) Schmelzp.: 183°.

5. **Pseudomorphin** (Dehydromorphin) $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$ (HESSE, *A.* 141, 87; *A. Spl.* 8, 267; *A.* 222, 234). — *Vorkommen.* Im Opium. — *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Morphin mit Silbernitrit auf 60° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 4, 176); beim Behandeln von Morphin mit rothem Blutlaugensalz und Kali, $KMnO_4$, und auch beim Stehen einer ammoniakalischen Morphinlösung an der Luft (POLSTORFF, *B.* 13, 86, 91, 92; vgl. PELLETIER, *A.* 16, 49). — *Darstellung.* Findet sich im salzsauren Morphin, wenn dieses nach dem GREGORY'schen Verfahren bereitet wird. Man löst dasselbe in Alkohol und fällt durch NH_3 Morphin aus. Das Filtrat wird mit HCl schwach übersättigt, der Alkohol abgedampft und die Lösung mit NH_3 gefällt. Man löst den Niederschlag in Essigsäure und versetzt die Lösung mit verdünntem Ammoniak, bis dieselbe eben noch sauer reagirt. Hierdurch wird nur Pseudomorphin gefällt (HESSE, *A.* 141, 87). — Krusten oder lose Krystalle (aus Ammoniak). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Linksdrehend; für das (wasserhaltige) salzsaure Salz ist in wässeriger Lösung $\alpha_j = -(114{,}76-4{,}96\,p)$ und in der Lösung von (11 Mol.) NaOH: $\alpha_j = -198{,}86^0$ (HESSE, *A.* 176, 195). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, verdünnter Schwefelsäure und Sodalösung. Leicht löslich in Kalilauge, etwas löslich in Kalkmilch, wenig in wässerigem Ammoniak, sehr leicht in alkoholischem. Löst sich in Vitriolöl mit olivengrüner Farbe und in koncentrirter Salpetersäure mit intensiv orangerother Farbe, die bald in gelb übergeht. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Ein Gemisch aus gleichen Theilen Pseudomorphin und Rohrzucker löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe, die später intensiv dunkelgrün wird (HESSE, *A.* 234, 255). Reduktionsmittel (SO_2, H_2S, Zink) wirken nicht ein. Geschmacklos, nicht giftig. — Reaktionen: MARMÉ, *Fr.* 24, 642; DONATH, *J. pr.* [2] 33, 560. POLSTORFF (*B.* 19, 1761) und HESSE (*A.* 235, 231) leiten, aus den quantitativen Bestimmungen des Oxydimorphins aus Morphin, die Formel $C_{34}H_{36}N_2O_6$ ab.

Salze: HESSE, *A.* 222, 239. $Ps = C_{17}H_{17}NO_3$. — $Ps.HCl + H_2O$. Krystallpulver. Löslich bei 20° in 70 Thln. Wasser (H., *A.* 141, 91; vgl. POLSTORFF, *B.* 13, 87). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in schiffförmigen Blättchen und mit $3H_2O$ (H.). Versetzt man eine essigsaure Lösung von Pseudomorphin mit viel Salzsäure, so fällt ein Salz $Ps.HCl + 4H_2O$ aus (H.; POLSTORFF, *B.* 13, 90). Drehungsvermögen des wasserfreien Salzes: $[\alpha]_D = -103{,}13^0$ (DONATH, *J. pr.* [2] 33, 562). — $Ps_2.HCl + 6H_2O$. Mikrokrystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer heifsen, möglichst neutralen Lösung von Pseudomorphin in Essigsäure mit NaCl. Erfolgt die Fällung in der Kälte, so hält dieses Salz $8H_2O$ (H., A., *Spl.* 8, 268; 222, 242). Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(Ps.HCl)_2.PtCl_4 + 8H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $Ps.HJ + H_2O$. Kleine Prismen. Löslich bei 18° in 793 Thln. Wasser (*A. Spl.* 8, 270). — $Ps_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Kleine Blättchen; löslich bei 20° in 422 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol und verdünnter H_2SO_4. Krystallisirt aus viel kochendem Wasser mit $4H_2O$ in derben Blättchen. — $Ps_2.Cr_2H_2O_7 + 6H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Löslich bei 18° in 1090 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol.

Oxalat $(C_{17}H_{17}NO_3)_2.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Niederschlag, aus kleinen Prismen bestehend. Löslich bei 20° in 1940 Thln. Wasser. Krystallisirt mit $8H_2O$ in Blättchen. — Ditartrat $C_{17}H_{17}NO_3.C_4H_6O_6 + 6H_2O$. Kleine Prismen. Löslich bei 18° in 429 Thln. Wasser. Krystallisirt mit $3H_2O$ in Nadeln.

Methylpseudomorphin $C_{17}H_{17}NO_3.CH_3(OH) + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Morphinmethyljodid mit rothem Blutlaugensalz und Kalilauge entsteht ein Oxyjodür. Die freie Base wird durch Zerlegen des Sulfates mit Baryt erhalten (POLSTORFF, *B.* 13, 93). — Undeutliches Krystallpulver; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $(C_{17}H_{17}NO_3)_2.CH_3.J.CH_3(OH)$. Kleine Täfelchen (aus siedendem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt mit HJ das neutrale Jodid $C_{17}H_{17}NO_3.CH_3J + 2H_2O$. Dieses bildet kleine, vierseitige Säulen; wenig löslich in kaltem Wasser. Entsteht auch aus dem basischen Jodid und CH_3J. Leicht löslich in verdünnten Säuren.

— $(C_{17}H_{17}NO_3.CH_3)_2SO_4 + 4H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung des basischen Jodids in verdünnter Schwefelsäure mit Ag_2SO_4. — Blättchen; leicht löslich in heifsem Wasser.

Diacetylpseudomorphin $C_{21}H_{21}NO_5 + 4H_2O = C_{17}H_{15}(C_2H_3O)_2NO_3 + 4H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt Pseudomorphin mit Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf 120°, versetzt das Produkt mit Wasser, übersättigt mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus (HESSE, *A.* 222, 245). — Platte Prismen. Verliert über H_2SO_4 alles Krystallwasser. Sintert bei 250° zusammen und schmilzt bei 276°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, sehr leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. — $(C_{21}H_{21}NO_5.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

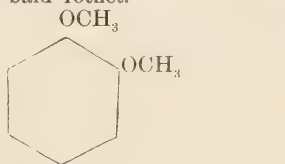
6. **Codamin** $C_{20}H_{25}NO_4$. *Vorkommen.* Im Opium (HESSE, *A.* 153, 56; *A. Spl.* 8, 280). — *Darstellung.* Bleibt in der alkalischen Lösung, wenn der wässerige Opiumauszug durch Kalk oder Soda gefällt wird. Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, behandelt die Aetherlösung mit verdünnter Essigsäure und neutralisirt die essigsaure Lösung genau mit NH_3, wodurch Lanthopin gefällt wird. Man filtrirt dasselbe ab und fällt durch mehr NH_3 Codamin u. s. w. Der Niederschlag, in Aether gelöst, giebt erst eine Krystallisation von Laudanin und dann von Codamin. Man reinigt dieses durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch Mekonidin zerstört wird, und isolirt es dann durch NH_3 und Aether. Es wird aus Aether umkrystallisirt. — Grofse, sechsseitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 121°. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol, sehr leicht in Alkohol. Reagirt alkalisch. Frisch gefälltes Codamin löst sich in Alkalien, besonders leicht in Kalilauge. Löst sich in koncentrirter Salpetersäure mit dunkelgrüner Farbe und in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit grünlich blauer Farbe, die bei 150° dunkelviolett wird. Färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün. — Bildet amorphe Salze. — $(C_{26}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag; sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{25}NO_4.HJ + 1^1/_2H_2O$. Krystallpulver; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

7. **Laudanin** $C_{20}H_{25}NO_4$ (HESSE, *A. Spl.* 8, 272). *Vorkommen* und *Darstellung.* Siehe Codamin. Das ausgeschiedene Laudanin wird in Essigsäure gelöst und die Lösung mit überschüssigem Natron versetzt. Hierdurch wird beigemengtes Cryptopin gefällt. Das alkalische Filtrat fällt man mit NH_4Cl, löst den Niederschlag in Essigsäure und fällt durch KJ Laudaninsalz, das man durch NH_3 zerlegt. Das freie Laudanin wird aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (HESSE, *A.* 153, 53). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 166°. Spec. Gew. = 1,2555 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1075). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Löslich bei 18° in 647 Thln. Aether. Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 2, ist $\alpha_j = -13{,}5°$ (HESSE, *A.* 176, 201). Wird aus den Salzen durch Kali und Natron in amorphen Flocken gefällt, die bald krystallinisch werden und sich im Ueberschuss des Fällungsmittels lösen. Kann durch $CHCl_3$ aus der ammoniakalischen, aber nicht aus der kalischen Lösung, ausgezogen werden. Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit intensiver Rosafarbe, die bei 150° dunkelviolett wird. Wird von Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt. Geschmacklos; die Salze schmecken bitter. Giftig; das salzsaure Salz wirkt wie Strychnin. Reagirt alkalisch. Verbindet sich auch mit Basen; bildet mit Kali eine krystallisirte Verbindung, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Kalilauge löst. — $L = C_{20}H_{25}NO_4$. — $L.HCl + 6H_2O$. Warzen; sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Kochsalzlösung. Inaktiv. — $(L.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $L.HBr + 2H_2O$. Warzen; löst sich bei 20° in 29 Thln. Wasser. — $L.HJ + H_2O$. Krystallpulver; löslich bei 15° in 500 Thln. Wasser; unlöslich in Jodkaliumlösung. — $L_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Kleine Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. — Dioxalat $C_{20}H_{25}NO_4.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 110°. Löslich bei 10° in 45,7 Thln. Wasser. — Ditartrat $C_{20}H_{25}NO_4.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Warzen; Schmelzp.: 100°. Löst sich bei 15° in 20,6 Thln. Wasser.

8. **Laudanosin** $C_{21}H_{27}NO_4$. *Vorkommen.* Im Opium (HESSE, *A. Spl.* 8, 321). — *Darstellung.* Siehe Thebaïn (S. 561). Unterscheidet sich vom Thebaïn und Cryptopin durch seine gröfsere Löslichkeit in Aether. Zur Reinigung löst man es in Essigsäure, fällt mit KJ und zerlegt das gefällte Salz durch NH_3. Die freie Base wird aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 89°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in siedendem Benzol oder Ligroïn; äufserst leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Löst sich bei 16° in 19,3 Thln. Aether. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit braunrother Farbe, die bei 150° grün und dann bleibend dunkelgrünviolett wird. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Schmeckt sehr schwach bitter; die Salze schmecken äufserst bitter. Rechtsdrehend; für die Lösung in

Alkohol und bei $p = 2$ ($t = 15^0$) ist $\alpha_j = + 103,23^0$. In salzsäurehaltigem Wasser (mit 2 Mol. HCl) und bei $p = 2$ und $t = 22,5^0$ ist $\alpha_j = + 108,41^0$ (HESSE, *A.* 176, 202). — $(C_{21}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{27}NO_4.HJ + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Dioxalat $C_{21}H_{27}NO_4.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Prismen; sehr leicht löslich in Wasser.

9. **Mekonidin** $C_{21}H_{23}NO_4$. *Vorkommen.* Im Opium (HESSE, *A.* 153, 47). — *Darstellung.* Siehe Thebaïn. Die Chloroformlösung des Lanthopins, Mekonidins u. s. w. wird mit Essigsäure geschüttelt, die saure Flüssigkeit mit NH_3 genau neutralisirt und dadurch Lanthopin ausgefällt. Das Filtrat übersättigt man mit Kali und schüttelt wiederholt mit Aether. In die ersten Aetherauszüge geht vorzugsweise das Codeïn über. Die späteren Aetherauszüge liefern, bei langsamem Verdunsten, Krystalle von Laudanin. Die Mutterlauge davon wird mit Natriumdicarbonatlösung geschüttelt und liefert dann, bei weiterem Verdunsten, Codeïn. Die letzte Mutterlauge wird mit verdünnter Essigsäure geschüttelt, die Lösung mit NaCl gesättigt, der Niederschlag von salzsaurem Mekonidin durch wiederholtes Lösen in Essigsäure und Fällen mit NaCl gereinigt und endlich durch überschüssiges $NaHCO_3$ zerlegt. — Bräunlichgelbe, durchsichtige, amorphe Masse (aus Aether). Schmelzp.: 58°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Löst sich schwer in NH_3, leicht in Natronlauge. Kann aus der Lösung in Natron durch Aether nicht ausgezogen werden, wohl aber aus der Lösung in NH_3 oder Kalk. Reagirt stark alkalisch. Wird durch Säuren sehr leicht zersetzt, unter Rothfärbung. — $(C_{21}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag, der sich bald röthet.



10. **Papaverin** $C_{20}H_{21}NO_4$ = CH_2 . *Vorkommen.* Im Opium

N OCH3 OCH3

(MERCK, *A.* 66, 125; 73, 50; ANDERSON, *A.* 94, 235; HESSE, *A.* 153, 75; *A. Spl.* 8, 289; GOLDSCHMIDT, *M.* 6, 667). — *Darstellung.* Siehe Thebaïn. Der Niederschlag von Papaverin und Narkotin wird in überschüssiger Oxalsäure gelöst und dadurch Papaverindioxalat gefällt; aus dem Filtrate schlägt man durch NH_3 das Narkotin nieder. Das Papaverindioxalat wird aus Wasser umkrystallisirt, durch $CaCl_2$ zerlegt und dann mit NH_3 freies Papaverin daraus abgeschieden, das man aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE). Man versetzt die genügend verdünnte Lösung des Papaverin- und Narkontinsalzes mit rothem Blutlaugensalz, wodurch nur Papaverin gefällt wird. Man zerlegt den Niederschlag durch NaOH (PLUGGE, *R.* 6, 157). — Trimetrische (FOULLON, *M.* 6, 672) Prismen (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 147°; spec. Gew. = 1,308—1,337 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1075) (H.). Selbst in kochendem Wasser nur spurenweise löslich. Leicht löslich in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$ und Aceton; ziemlich leicht in heifsem Benzol. Löslich bei 10° in 258 Thln. Aether (H.). Inaktiv (GOLDSCHMIDT, *M.* 9, 42). Löst sich in kaltem Vitriolöl ohne Färbung; beim Erwärmen wird die Lösung dunkelviolett. Beim Erhitzen von Papaverin mit Aethyljodid und Alkohol entsteht nur jodwasserstoffsaures Papaverin (HOW, *A.* 92, 336); bei Abwesenheit von Alkohol entsteht aber Papaverinäthyljodid. Liefert beim Schmelzen mit Kali: Methylamin, Protokatechusäure, Homobrenzkatechindimethyläther und wenig Oxalsäure (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 969). Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht kein Acetylderivat (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 704). Entwickelt, beim Behandeln mit einer alkalischen Chamäleonlösung, die Häfte des Stickstoffes als NH_3 (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 1868, 296). Bei der Oxydation durch eine wässerige Lösung von $KMnO_4$ entstehen: CO_2, Oxalsäure, Papaveraldin $C_{20}H_{21}NO_5$, Dimethoxylcinchoninsäure $C_{12}H_{11}NO_4$, Hemipinisoimid $C_{10}H_9NO_4$, Papaverinsäure, Veratrumsäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$, m-Hemipinsäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$, α-Pyridintricarbonsäure $C_5H_2N(CO_2H)_3$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 374) und Dimethylätherdioxyphtalsäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$ ($CO_2H : CO_2H : OCH_3 : OCH_3 = 1:2:4:5$). Wird von HJ in 4 Mol. CH_3J und in Papa-

verolin $C_{16}H_{13}NO_4$ zerlegt. Mit Sn und HCl entsteht Tetrahydropapaverin $C_{25}H_{25}NO_4$. Nicht giftig; wirkt schlafmachend (BAXT, *J.* 1867, 525).

Salze: HESSE, *A.* 153, 77; GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 674; JAHODA, *M.* 7, 506. Pa = $C_{20}H_{21}NO_4$. — Pa.HCl. Monokline (FOULLON, *M.* 6, 675) Säulen (vgl. KOPP, *A.* 66, 127). Löslich bei 18° in 37,3 Thln. Wasser (H.). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 220—221° (G.). — $(Pa.HCl)_2.ZnCl_2$. Tetragonale (FOULLON, *M.* 6, 690; 7, 514) Tafeln (aus Alkohol (G.). — $(Pa.HCl)_2.ZnJ_2$. Dünne Blättchen (aus Alkohol) (J.). — $(Pa.HCl)_2.CdCl_2$. Kleine, tetragonale (FOULLON, *M.* 7, 513) Krystalle (aus Alkohol) (J.). — $(Pa.HCl)_2.CdBr_2$. Niederschlag. Schmelzp.: 185° (J.). — $(Pa.HCl_2).CdJ_2$. Sehr dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180° (JAHODA). — $(Pa.HCl)_2.HgCl_2$. Trikline (FOULLON, *M.* 6, 688) Blättchen (HESSE), Prismen (aus Alkohol) (GOLDSCHMIEDT). — $(Pa.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber Niederschlag. Krystallisirt aus konc. HCl in kleinen, rhombischen (?) (FOULLON, *M.* 6, 687) Krystallen. Schmelzp.: 198° (G.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Pa.HBr. Monokline (F., *M.* 6, 677) Krystalle. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 213 bis 214°. — Pa.HJ. Dimorph; monokline Krystalle (FOULLON, *M.* 6, 679). Die eine Form entsteht beim Krystallisiren aus Wasser; aus verdünntem Alkohol krystallisiren beide Formen (vgl. HOW, *A.* 92, 336). Schmilzt bei 200° unter Gasentwickelung (G.). — $Pa.HJ.J_2$. Purpurrothe, monokline (FOULLON, *M.* 7, 511) Prismen (ANDERSON; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 441). — $Pa.HJ.J_4$. Dünne, röthliche Nadeln (aus Alkohol) (A.). — $(Pa.HJ)_2.HgJ_2$ (J.). — $Pa.HNO_3$. Glashelle, monokline (FOULLON, *M.* 6, 681) Tafeln (G.; vgl. MERCK). Leicht löslich in warmem Wasser. — $Pa.H_2SO_4$. Monokline (F., *M.* 6, 682) Prismen (G.). — $Pa.H_2Cr_2O_7$. Rothgelber Niederschlag. Scheidet sich aus verdünnten, heifsen Lösungen in langen, goldglänzenden Nadeln ab (G.). — Dioxalat $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_2O_4$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Alkohol; löslich bei 10° in 388 Thln. Wasser. — Succinat $(C_{20}H_{21}NO_4)_2.C_4H_6O_6$. Grofse Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp: 171° (J.). — Pikrat $C_{20}H_{21}NO_4.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Schwärzung bei 179° (G.). — Benzoat $C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_6O_2$. Trikline (FOULLON, *M.* 7, 508) Krystalle. Schmelzp.: 145° (J.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Salicylat $C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_6O_3$. Grofse, monokline (FOULLON, *M.* 7, 510) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130° (J.). — Saures mekonsaures Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_4O_7 + H_2O$. Kleine Prismen (aus Weingeist). Schwer löslich in Alkohol und in kochendem Wasser.

Brompapaverin $C_{20}H_{20}BrNO_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen von salzsaurem Papaverin mit Bromwasser (ANDERSON; GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 673). — Monokline (FOULLON, *M.* 6, 674) Krystalle. Schmelzp.: 144—145° (G.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{21}H_{20}BrNO_4.HBr$. Krystallpulver (aus siedendem Alkohol). Unlöslich in Wasser.

Nitropapaverin $C_{20}H_{20}N_2O_6 + H_2O = C_{20}H_{20}(NO_2)NO_4 + H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Papaverin mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) zum Kochen. Beim Erkalten krystallisirt salpetersaures Nitropapaverin, das man durch NH_3 zerlegt. Die freie Base wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Na_2SO_4 versetzt und das gefällte Sulfat durch NH_3 zerlegt (HESSE, *A. Spl.* 8, 292; vgl. ANDERSON). — Blassgelbe, zarte Prismen (aus wässerigem Alkohol). Färbt sich am Lichte sehr rasch gelb. Schmelzp.: 163°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$. Löslich bei 12° in 3100 Thln. Aether (H.). Schwer löslich in Essigsäure und in kochendem Benzol. Löst sich in Vitriolöl bei 151° mit schmutzig dunkelbrauner Farbe.

Salze: HESSE. Pn = $C_{20}H_{20}N_2O_6$. — $Pn.HCl + 1^1/_2H_2O$. Blassgelbe, seideglänzende, zarte Prismen. Löslich bei 16° in 288 Thln. Wasser. — $(Pn.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — Pn.HJ. Gelbe, kleine Blättchen und kurze Prismen. Kaum löslich in kaltem Wasser. — $Pn.HNO_3 + H_2O$. Kleine Prismen, etwas löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. — $Pn_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Zarte, blafsgelbe Prismen. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — Dioxalat $C_{20}H_{20}N_2O_6.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Tetrahydropapaverin $C_{20}H_{25}NO_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Papaverin mit Sn und HCl (GOLDSCHMIEDT, *M.* 7, 495). Das auskrystallisirte Zinnchlorürdoppelsalz wird durch H_2S zerlegt und die saure Lösung zur Krystallisation verdampft. Das gebildete Hydrochlorid filtrirt man ab, lässt es an der Luft verwittern und siebt es dann durch ein Drahtnetz, wobei die grofsen Krystalle des Papaverinsalzes zurückbleiben. — Kleine Prismen (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 200—201°. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, schwer in Aether und Ligroïn, leicht in CS_2, $CHCl_3$ und in warmem Benzol, sehr leicht in Alkohol. — $C_{20}H_{25}NO_4.HCl + 3H_2O$. Monokline Prismen (FOULLON, *M.* 7, 498). Verwittert an der Luft. Schmilzt bei 290° unter stürmischer Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Weingeist. Schmeckt sehr bitter. — $(C_{20}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich. Verliert bei 100° $2H_2O$.

— $C_{20}H_{25}NO_4.H_2SO_4 + 7H_2O$. Spieſse. — $(C_{20}H_{25}NO_4)_2.H_2Cr_2O_7$. Kleine, chromrothe, glänzende Prismen. — Oxalat $C_{20}H_{25}NO_4.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Prismen. — Pikrat $C_{20}H_{25}NO_4.C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine, citronengelbe Nadeln. Schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 270°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Papaverinmethyljodid $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3J + 4H_2O$. *Bildung.* Aus Papaverin und CH_3J, im Rohr, bei 100° (CLAUS, HÜETLIN, *B.* 18, 1577; GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 692). — Blättchen. Hält $7H_2O$ (CLAUS, EDINGER, *J. pr.* [2] 38, 496). Schmilzt, wasserhaltig, bei 55—60° und wasserfrei bei 195° (G.). Unlöslich in Aether, ziemlich schwer löslich in Benzol, leicht in $CHCl_3$. Trägt man in die kochende Lösung von 30 g des Jodids in 300 g H_2O allmählich 60 g KOH ein und kocht einige Zeit, so entsteht das freie Methylpapaverin $C_{20}H_{20}NO_4.CH_3(OH)$ (STRANSKY, *M.* 9, 758; vgl. dagegen CLAUS, EDINGER, *J. pr.* [2] 38, 496). Dasselbe bildet wasserhaltige, leicht verwitternde Krystalle, die bei 100° wasserfrei sind und bei 215° schmelzen. Die Krystalle lösen sich leicht in heiſsem Wasser. — $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3Cl$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 75° (STRANSKY). — $(C_{20}H_{21}NO_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Kleine Tafeln (aus Wasser). — $(C_{20}H_{21}NO_4.CH_3)_2.Cr_2O_7$. Gelbe, mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 85° (STR.). — Pikrat $C_{20}H_{21}NO_4.C_6H_2N_3O_7$. Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205° (STR.).

Papaverinäthyljodid $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5J$. Weingelbe Krystallkörner. Schmelzp.: 216° (CLAUS, HÜETLIN, *B.* 18, 1577). Unlöslich in Aether, löslich in $CHCl_3$, wenig in Benzol. Bei der Oxydation von Papaverinäthylbromid durch $KMnO_4$ entstehen Aethyl-m-Hemipinisoimid, Papaveraldin, Oxalsäure, Essigsäure und Veratrumsäure (GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 339). Beim Kochen von Papaverinäthylbromid mit Kalilauge entsteht das Oxyd $(C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5)_2O$. — $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Cl + 4H_2O$. Glasglänzende, kurze Säulen. — $(C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 223°. — $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Br + 2\frac{1}{2}$ (?) H_2O. Kleine Nadeln (aus Wasser). Wird über H_2SO_4 wasserfrei (CL., H.). Trimetrische (FOULLON, *M.* 6, 695) Tafeln (aus Wasser) (G.). Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. — $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5(NO_3) + 3H_2O$. Kleine, glasglänzende Säulen. Verliert über Schwefelsäure $2H_2O$.

Aethylpapaveriniumoxyd. *Bildung.* Bei 5stündigem Kochen von 57 g Papaverinäthylbromid mit 114 g KHO und 570 g H_2O (STRANSKY, *M.* 9, 752). — Wasserhaltige, prismatische Tafeln (aus Alkohol), die rasch verwittern und nach dem Trocknen bei 100° der Formel $(C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5)_2O$ entsprechen. Die Tafeln reagiren alkalisch, lösen sich schwer in kaltem Wasser, aber leicht in heiſsem Wasser, Alkohol und Aether. — $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Cl$. *Bildung.* Aus Papaverinäthylbromid und AgCl (JAHODA, *M.* 7, 1886). Aus Aethylpapaveriniumoxyd und HCl (STRANSKY). — Rhombische Nadeln. Schmelzp.: 80° (STR.). — $(C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Mikroskopische, hellgelbe Tafeln (STR.). — $(C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5)_2.Cr_2O_7$. Niederschlag, aus gelben Nadeln bestehend. Schwer löslich in kaltem Wasser; krystallisirt aus heiſsem Wasser in orangegelben, mikroskopischen. Schmelzp.: 78° (STR.). — Pikrat $C_{20}H_{21}NO_4.C_6H_2N_3O_7$. Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol); Schmelzp.: 175° (STR.).

Papaverinbenzylchlorid $C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_7Cl + 7H_2O$. Oktaëdrische Krystalle (aus Wasser). Verliert über Schwefelsäure $5H_2O$ (CLAUS, HÜETLIN). Hält 9(?)H_2O (GOLDSCHMIEDT). Durch $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure, Benzoësäure, Veratrumsäure, Papaveraldin, Benzylpapaveraldin und Benzylhemipinisoimid $C_{17}H_{15}NO_4$ (G., *M.* 9, 330). — $(C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_7Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver, kaum löslich in Wasser und Alkohol.

Bei 5stündigem Kochen von Papaverinbenzylchlorid mit Kalilauge (von 20%) entsteht **Benzylpapaveriniumoxyd** $(C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_7)_2O$, das (aus absolutem Alkohol) in langen Nadeln krystallisirt, bei 165° schmilzt und sich schwer in kaltem Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst (STRANSKY, *M.* 9, 756). Es verbindet sich mit Säuren zu Salzen des Benzylpapaverins. — $(C_{20}H_{21}NO_4)_2.Cr_2O_7$. Hellgelbe, mikroskopische Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 85° (STR.). — Pikrat $C_{20}H_{21}NO_4.C_6H_2N_3O_7$. Gelbe, mikroskopische Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 185° (STR.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Papaverin-o-Nitrobenzylchlorid $C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_6(NO_2)Cl + 4$, 6 und $9H_2O$. Hellgelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (SEUTTER, *M.* 9, 857). — $(C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_6NO_2Cl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_6NO_2(NO_3) + 1\frac{1}{2}H_2O$. Groſse Prismen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_6NO_2)_2.Cr_2O_7$. Gelbe Prismen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether. — Pikrat $C_{20}H_{21}NO_4.C_7H_6NO_2.(C_6H_2N_3O_7)$. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser und Aether. Löst sich wenig in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus in Prismen.

Papaverinphenacylbromid $C_{21}H_{21}NO_4 + C_6H_5.CO.CH_2Br + 2\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Man erwärmt ein inniges Gemisch von 10 g Papaverin und 6 g ω-Bromacetophenon 3 Stunden lang auf 70—80° und zieht das Produkt wiederholt mit warmem Wasser aus

(SEUTTER, *M.* 9, 1035). — Lange, gelbe Pyramiden, die an der Luft rasch verwittern. Wird bei 110° wasserfrei, schwärzt sich bei 190° und zersetzt sich bei 194°. Unlöslich in kaltem Wasser, und Alkohol, löst sich darin in der Hitze. Löslich in $CHCl_3$ und CS_2. Tauscht leicht das Brom aus. Versetzt man eine wässerige Lösung mit verdünnter Natronlauge, so fällt der Körper $C_{20}H_{21}NO_4 + C_6H_5.CO.CH_2.OH$ als ein orangerother, voluminöser Niederschlag aus. Derselbe löst sich nicht in kaltem Wasser oder Aether, löst sich aber in Benzol, $CHCl_3$ oder CS_2 mit rother Farbe. Beim Kochen mit Alkohol löst sich der Körper und beim Erkalten krystallisiren farblose Nadeln des Oxydes $(C_{20}H_{21}NO_4.C_6H_5.CO.CH_2)_2O$. Dieses Oxyd entsteht auch bei anhaltendem Kochen des Bromids $C_{20}H_{21}NO_4.C_6H_5.CO.CH_2Br$ mit Wasser. Es schmilzt bei 186—187°, ist unlöslich in Wasser und Aether, löst sich aber in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol; die alkoholische Lösung fluorescirt blauviolett. $C_{20}H_{21}NO_4.C_6H_5.CO.CH_2Cl + 6H_2O$. Wird durch Kochen des Bromids mit AgCl und Wasser erhalten. Lange, gelbe, seideglänzende Nadeln. — $(C_{28}H_{28}NO_5Cl)_2.PtCl_4$. Röthlicher Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{28}H_{28}NO_5.NO_3 + 2H_2O$. Spiefse. Zersetzt sich bei 173°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol. — $(C_{28}H_{28}NO_5)_2.Cr_2O_7$. Orangefarbener Niederschlag, erhalten aus dem Bromid und $K_2Cr_2O_7$. Krystallisirt aus heifsem Wasser in gelben Spiefsen. — Pikrat $C_{20}H_{21}NO_4.C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 182° unter Schwärzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol.

Papaveraldin $C_{20}H_{19}NO_5 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO.C_9H_{14}N(OCH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Papaverin durch $KMnO_4$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 956). — *Darstellung.* Man löst 35 g reines Papaverin in genügend verdünnter H_2SO_4 und 2 l Wasser und fügt 15 g $KMnO_4$ (in 1½ procentiger Lösung), in der Kälte, und dann noch 35 g $KMnO_4$ (in 2procentiger Lösung) hinzu. Dann wird filtrirt, der mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag in H_2O suspendirt und durch Einleiten von SO_2 der Braunstein gelöst. Hierbei bleibt Papaveraldin ungelöst, während Dimethoxylcinchoninsäure gelöst bleibt. Die ursprüngliche, vom Braunstein abfiltrirte Lösung hält Veratrumsäure, etwas Papaverin, Oxalsäure und sehr wenig Hemipinsäure (G., *M.* 7, 486). — Gelbliches Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 210°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in heifsem Eisessig und in nicht zu verdünnten Mineralsäuren. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leichter in Benzol und besonders in $CHCl_3$. Färbt sich, beim Uebergiefsen mit Vitriolöl, feurig gelbroth und löst sich langsam darin zu einer gelbrothen Flüssigkeit, die beim Erwärmen schliefslich dunkelviolett wird. Verbindet sich mit Phenylhydrazin und mit NH_3O. Zerfällt, bei kurzem Erhitzen mit festem Kali und wenig Wasser, in Veratrumsäure $(CH_3O)_2C_6H_3.CO_2H$ und Dimethoxylchinolin $C_9H_5N(OCH_3)_2$. — $C_{20}H_{19}NO_5HCl + 2½ (?) H_2O$. Lange, feine, gelbe, glänzende Krystalle. Giebt an Wasser die Säure ab; unzersetzt löslich in Alkohol. — $(C_{20}H_{19}NO_5.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Kleine, glänzende, orangerothe Prismen (aus verdünnter Salzsäure). — $C_{20}H_{19}NO_5.HNO_3 + 2H_2O$. Sehr feine, lange, citronengelbe Nadeln. Wird durch kochendes Wasser völlig zersetzt (G., *M.* 7, 488). — $C_{20}H_{19}NO_5.H_2SO_4$. Lange, feine, citronengelbe Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — Pikrat $C_{20}H_{19}NO_5.C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 208—209°.

Jodmethylat $C_{20}H_{19}NO_5.CH_3J + 3H_2O$. Gelbe Prismen (GOLDSCHMIEDT, *M.* 7, 489). Wird bei 126° flüssig und schmilzt bei 136° unter Aufschäumen. Verliert im Vakuum, über H_2SO_4, 1 H_2O.

Bromäthylat $C_{20}H_{19}NO_5.C_2H_5Br + 3H_2O$. *Bildung.* Aus Papaveraldin und C_2H_5Br bei 145° (GOLDSCHMIEDT). — Prismen. Verliert das Krystallwasser im Vakuum, über H_2SO_4.

Benzylpapaveraldin $C_{27}H_{27}NO_6$ oder $C_{54}H_{52}N_2O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Versetzen einer wässerigen Lösung von 30 g Papaverinbenzylchlorid bei 40—45° mit 100 g $KMnO_4$ (in zweiprocentiger Lösung) (GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 332). Man filtrirt und kocht den Niederschlag mit Wasser aus. — Sehr feine, kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153—154°. Leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Aether, schwer in verdünnter HCl. Beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure wird Papaveraldin abgespalten.

Papaveraldoxim $C_{20}H_{20}N_2O_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Papaveraldin mit 5—6 Mol. $NH_3O.HCl$ und der äquivalenten Menge Na_2CO_3 und absolutem Alkohol (GOLDSCHMIEDT, *M.* 7, 489). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in Wasser, mäfsig löslich in kochendem Benzol.

Phenylhydrazinderivat $C_{26}H_{27}N_3O_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Papaveraldin mit Phenylhydrazin (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 962). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Kleine, rothgelbe, kugelige Aggregate (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 80—81°.

Papaverolin $C_{16}H_{13}NO_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Papaverin mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 967). $C_{20}H_{21}NO_4 + 4HJ = C_{16}H_{13}NO_4 + 4CH_3.J$. — $C_{16}H_{13}NO_4.HJ + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

Papaverinsäure $C_{16}H_{13}NO_7 = (CH_3O)_2[3,4].C_6H_3.CO[1].C_5H_2N(CO_2H)_2$. (CO : N : CO_2H : CO_2H = 1′ : 2′ : 5′ : 6′). *Bildung.* Entsteht, neben anderen Säuren, bei der Oxydation von Papaverin durch $KMnO_4$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 380). — *Darstellung.* Man übergiefst 30 g fein gepulvertes Papaverin in einer Schale mit 1 l Wasser, giefst die Lösung von 200 g $KMnO_4$ in 3—4 l heifsem Wasser hinzu, leitet dann CO_2 ein und kocht, bis die Lösung farblos geworden ist. Die erkaltete Flüssigkeit wird abfiltrirt, das Ungelöste wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann, nach dem Trocknen, mit Alkohol ausgekocht, um unoxydirtes Papaverin wieder zu gewinnen. Die wässerigen Lösungen werden so weit eingedampft, dafs eben noch alles gelöst bleibt; beim Erkalten krystallisirt dann Papaverin aus. Das Filtrat davon wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand (A) mit Alkohol ausgekocht und die alkoholische Lösung abdestillirt. Hier bleibt ein Rückstand, den man in möglichst wenig Wasser löst; die Lösung wird durch Kochen von allem Alkohol befreit und dann durch HCl kalt gefällt. Das gefällte Gemisch von Papaverinsäure und Veratrumsäure trennt man durch Krystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol, in welchem die Papaverinsäure leichter löslich ist. Sie wird schliefslich durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, schwachem Weingeist und Aether gereinigt. Der mit Alkohol ausgekochte Rückstand A wird in Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge H_2SO_4 versetzt und erwärmt. Hierbei wird noch etwas Papaverinsäure gefällt. — Mikroskopische Tafeln. Scheidet sich aus verdünnten Lösungen der Salze, auf Zusatz von HCl, in kleinen Krystallen ab. Fällt aus koncentrirten Lösungen als ein Oel aus, das bald harzig wird, schliefslich erstarrt und dann, beim Zerdrücken, zu einem Krystallmehle zerfällt. Schmilzt bei 233°, dabei in CO_2 und Pyropapaverinsäure zerfallend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Aceton, Ligroïn und absolutem Alkohol, leichter in stark verdünntem Weingeist, in Fuselöl und salzsäurehaltigem Wasser. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Liefert mit koncentrirter Salpetersäure ein Nitroderivat. Entwickelt mit HJ zwei Mol. CH_3J. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Protokatechusäure. — Zweibasische Säure; verbindet sich auch mit Säuren, liefert aber kein Platinsalz.

Salze: GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 383. — $K.C_{16}H_{12}NO_7$ (bei 100°). Kleine Nadeln. — $K_2.C_{16}H_{11}NO_7 + 2^1/_2 H_2O$. Blättchen. Aeufserst löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. — $Ca.C_{16}H_{11}NO_7 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallpulver, erhalten durch Fällen der Säure mit $CaCl_2$ und NH_3. Ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_{16}H_{11}NO_7$. Mikroskopische Nadeln. In Wasser noch schwerer löslich als das Calciumsalz. — $2Cu.C_{16}H_{11}NO_7 + Cu(OH)_2 + 6H_2O$. Glänzende, hellblaue Nadeln, erhalten durch Versetzen einer Lösung der Säure in essigsäurehaltigem Wasser mit Kupferacetat. Verliert bei 130° $5H_2O$. Unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{16}H_{12}NO_7 + C_{16}H_{13}NO_7 + H_2O$. Gelbliche feine Nadeln oder citronengelbe Tafeln, erhalten durch Versetzen der freien Säure mit einer sauren Lösung von $AgNO_3$. — $Ag_2.C_{16}H_{11}NO_7 + 2^1/_2 H_2O$. Gelatinös-flockiger Niederschlag, erhalten aus der Säure mit $AgNO_3$ und NH_3. Schwer löslich in Wasser; krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen, seideglänzenden Nädelchen. Verliert über Schwefelsäure $2H_2O$. — $C_{16}H_{13}NO_7.HCl + 2^1/_2 H_2O$. Citronengelbe, kleine Nadeln. Krystallisirt auch wasserfrei in orangerothen Körnern. Wird durch Alkohol sofort zersetzt. Verliert bei 105° alle Salzsäure.

Phenylhydrazinderivat $C_{22}H_{21}N_3O_6$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von 3 g Papaverinsäure in wässerigem Alkohol mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin und 3 g Natriumacetat, Beide gelöst in Alkohol (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 973). — Hellgelbe Nädelchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 190°.

Nitropapaverinsäure $C_{16}H_{12}N_2O_9 + H_2O = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CO.C_5H_2N(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Papaverinsäure mit Salpetersäure (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 391). — *Darstellung.* Man kocht Papaverinsäure mit salpetrige Säure haltigem Eisessig, destillirt fast allen Eisessig ab und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Wasser um, löst ihn dann in Soda und fällt die Lösung mit HCl. — Sehr feine, hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Wasser). Wird bei 125° wasserfrei und schmilzt dann unter Gasentwickelung bei 215°. Leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether. — $Ag_2.C_{16}H_{10}N_2O_9$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend.

Pyropapaverinsäure $C_{15}H_{13}NO_5 = (CH_3O)_2.C_6H_3(CO).C_5H_3N.CO_2H$. *Bildung.* Beim Schmelzen der Papaverinsäure (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 394). $C_{16}H_{13}NO_7 = C_{15}H_{13}NO_5 + CO_2$. — Blättchen. Schmelzp.: 230°. $Ag.C_{15}H_{12}NO_5$. Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

11. **Lanthopin** $C_{23}H_{25}NO_4$. *Vorkommen.* Im Opium (HESSE, *A.* 153, 57; *A. Spl.* 8, 271). — *Darstellung.* Siehe Mekonidin. Das Lanthopin wird mit Alkohol ausgekocht, dann in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit NaCl gefällt, das salzsaure Salz durch NH_3 gefällt und die freie Base aus $CHCl_3$ umkrystallisirt. — Mikroskopische Prismen. Schmilzt gegen 200°. Kaum löslich in Alkohol, äufserst schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in $CHCl_3$, sehr schwer in Essigsäure. Wird aus der essigsauren Lösung durch NH_3 gefällt, noch ehe die Lösung neutral reagirt. Löslich in Kalilauge und Kalkmilch, aber nicht in NH_3. Die Lösung in Vitriolöl ist farblos und wird bei 150° bräunlich gelb. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Die Salze krystallisiren, scheiden sich aber gallertartig aus. — $C_{23}H_{25}NO_4.HCl + 6H_2O$. Aeufsert dünne Krystalle. — $(C_{23}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Citronengelbes, unlösliches Krystallpulver.

12. **Protopin** $C_{20}H_{19}NO_5$ (HESSE, *A. Spl.* 8, 318). Vgl. Macleyin S. 547. *Darstellung.* Siehe Cryptopin. Die Mutterlauge vom Cryptopindioxalat wird mit NH_3 und Aether behandelt, der Aether mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und die saure Lösung mit koncentrirter Salzsäure vermischt. Die körnigen, schweren Krystalle des salzsauren Protopins werden durch Schlemmen von beigemengtem Cryptopinsalz befreit und durch NH_3 zerlegt. — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol oder Benzol, sehr schwer in Aether, mäfsig leicht in $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Etwas löslich in NH_3, unlöslich in Kalilauge. Frisch gefälltes Protopin löst sich in Aether, scheidet sich aber aus dieser Lösung bald in charakteristischen, sehr kleinen, warzenförmig vereinigten Prismen ab. Löst sich in eisenoxydhaltiger Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $(C_{20}H_{19}NO_5.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Das salzsaure Salz bildet rhombische Prismen, die sich sehr schwer in Wasser und gar nicht in Salzsäure lösen.

13. **Cryptopin** $C_{21}H_{23}NO_5$ (HESSE, *A. Spl.* 8, 299; vgl. T. u. H. SMITH, *J.* 1867, 523). — *Darstellung.* Aus dem Filtrat von der Darstellung des Thebaïnditartrates S. 561 werden Cryptopin und Protopin gefällt, der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und durch koncentrirte Salzsäure gefällt. Die gefällten salzsauren Salze zerlegt man durch NH_3 und behandelt die freien Basen mit überschüssiger Oxalsäure. Dadurch wird Cryptopindioxalat gefällt, das man mit NH_3 zerlegt. Das freie Cryptopin wird aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE). — Kurze, sechsseitige Prismen oder Körner (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 217°. Spec. Gew. = 1,351 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1075). Frisch gefälltes Cryptopin löst sich etwas in Aether, scheidet sich aber aus der Lösung, nach einiger Zeit, in kleinen Rhomboëdern ab. Das getrocknete Cryptopin ist unlöslich in Aether. Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Benzol oder Ligroïn, leichter in $CHCl_3$. Inaktiv, sowohl in salzsaurer Lösung, als in $CHCl_3$ gelöst (HESSE, *A.* 176, 200). Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit dunkelvioletter Farbe, die bei 150° schmutziggrün wird. Die Lösung in einem Gemisch aus 3 Vol. Vitriolöl und 1 Vol. Wasser wird beim Erwärmen olivengrün (HESSE, *A.* 222, 221). Die alkoholische Cryptopinlösung reagirt stark alkalisch. Die Salze krystallisiren, scheiden sich aber anfangs gallertartig ab.

Cr = $C_{21}H_{23}NO_5$. — $Cr.HCl + 6H_2O$. Zarte Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, äufserst wenig in Salzsäure oder NaCl. Wird die salzsaure Lösung des Salzes bei niederer Temperatur mit NaCl versetzt, so scheidet sich ein Salz mit $5H_2O$ aus. — $Cr.HCl.HgCl_2 + H_2O$. Warzen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(Cr.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Wird beim Fällen in der Kälte in fast weifsen Nädelchen erhalten. Aus warmen, nicht zu koncentrirten Lösungen scheidet sich das Salz in blassgelben, äufserst zarten Prismen ab, die nur $1H_2O$ enthalten. — $Cr_2.H_2Cr_2O_7$. Gallertartiger, aus zarten, gelben Prismen bestehender Niederschlag. — Dioxalat $C_{21}H_{23}NO_5.C_2H_2O_4$. Krystallpulver. Löslich bei 12° in 330 Thln. Wasser; fast unlöslich in Alkohol. — Ditartrat $C_{21}H_{23}NO_5 + C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Kleine Prismen. Löslich bei 10° in 167 Thln. Wasser; sehr leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{21}H_{23}NO_5.C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

Nitrocryptopin $C_{21}H_{22}N_2O_7 = C_{21}H_{22}(NO_2)NO_5$. *Darstellung.* Man erwärmt acht Stunden lang 1 Thl. Cryptopin mit 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) auf 50—60°, zerlegt das ausgeschiedene Salz durch NH_3 und reinigt das freie Nitrocryptopin durch Lösen in Essigsäure und Fällen mit NH_3 (HESSE). — Dunkelgelbes Pulver, aus kleinen Prismen bestehend. Schmelzp.: 185°. In kochendem Wasser und Aether leichter löslich als Cryptopin; leicht löslich in $CHCl_3$. Unlöslich in kaltem Wasser und Kalilauge, etwas löslich in NH_3. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Reagirt alkalisch. — $C_{21}H_{22}N_2O_7.HCl + 3H_2O$. Scheidet sich gelatinös aus und trocknet zu einer gelben, hornartigen Masse aus. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $(C_{21}H_{22}N_2O_7.HCl)_2$.

$PtCl_4 + 10H_2O$. Fällt aus heifsen Lösungen als dunkelgelbes Krystallpulver aus. Unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{22}N_2O_7.HNO_3$. Zarte Prismen; ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser; unlöslich in salpetersäurehaltigem Wasser. — Oxalat $(C_{21}H_{22}N_2O_7)_2.C_2H_2O_4 + 12H_2O$. Kleine, dunkelgelbe Prismen (aus kochendem Alkohol). Löslich bei 16° in 148 Thln. Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. — Dioxalat $C_{21}H_{22}N_2O_7.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Kleine, dünne, blassgelbe Prismen.

14. **Narkotin** (Opianin) $C_{22}H_{23}NO_7$. *Darstellung.* Findet sich frei im Opium und kann daraus durch Auskochen mit Aether gewonnen werden (Robiquet, *A.* 5, 84). In den wässerigen Opiumauszug geht das Narkotin meist nur zum kleinsten Theile über; je nach der Natur der anderen Opiumbestandtheile kann aber auch alles Narkotin in dem wässerigen Auszug enthalten sein. Durch Behandeln des Opiums mit verdünnter Salzsäure wird alles Narkotin in Lösung gebracht und kann dann durch Soda, Kalk u. s. w. gefällt werden. Hat man es mit Papaverin (s. d.) gemengt erhalten, so entfernt man das meiste Papaverin durch Oxalsäure. Das Filtrat von Papaverindioxalat wird mit NH_3 gefällt, noch einmal durch Lösen in heifsem Wasser, unter Zusatz von ($^1/_3$ seines Gewichtes) Oxalsäure, von einem Rest an Papaverin befreit, dann mit NH_3 gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt (Hesse, *A. Spl.* 8, 284). — Lange Nadeln oder rhombische Säulen (Schabus, *J.* 1854, 511). Schmelzp.: 176° (Hesse). Spec. Gew. = 1,374—1,395 (Schröder, *B.* 13, 1075). Unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (von 85%) lösen bei Siedehitze 5 Thle. und 1 Thl. in der Kälte; 100 Thle. Aether (spec. Gew. = 0,735) lösen in der Kälte 0,77 Thle. und bei Siedehitze 2,1 Thl. (Duflos, *Berz. Jahresb.* 12, 214). 1 Thl. Narkotin löst sich bei 16° in 166 Thln. Aether (Hesse). 100 Thle. kaltes Fuselöl lösen 0,325 Thle. und 100 Thle. kaltes Benzol 4,614 Thle. (Kubly) (Trennung des Narkotins von dem in Benzol unlöslichen Morphin). Ist in neutraler Lösung linksdrehend (vgl. Dott, *J.* 1884, 1390), in saurer rechtsdrehend. Für die Lösung in Chloroform ist $\alpha_j = -207,35°$; für die Lösung in salzsäurehaltigem Wasser (mit 2 Mol. HCl) und bei $p = 2$ ist $\alpha_j = +47,0°$; in 80procentigem Alkohol und bei Gegenwart von 2 Mol. HCl ist $\alpha_j = +104,54°$ (Hesse, *A.* 176, 192). Unlöslich in kalter Natronlauge oder Kalkmilch, äufserst wenig löslich in Ammoniak. Giebt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, eine in Wasser leicht lösliche, unbeständige Kaliverbindung (Wöhler, *A.* 50, 25). Löst sich in kochender Kalkmilch und noch leichter in kochendem Barytwasser, ohne beim Erhitzen auszufallen. Auch durch Aether wird dieser Lösung kein Narkotin entzogen; setzt man aber Salmiak hinzu, so wird Narkotin gefällt (Hesse). Löst sich in Vitriolöl mit grünlichgelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung orangeroth, dann carmoisinroth und beim Kochen der Schwefelsäure schmutzig rothviolett (Husemann, *A.* 128, 309; Hesse). Löst sich in Vitriolöl, das mit einer Spur Salpetersäure versetzt ist, mit dunkelrother Farbe (Couerbe, *A.* 17, 174). Das Narkotin enthält drei Methylgruppen, welche beim Erhitzen von Narkotin mit Salzsäure als Methylchorid austreten. Man erhält, auf diese Weise, nacheinander Dimethylnornarkotin, Methylnornarkotin und endlich Nornarkotin. Mit Jodwasserstoffstoffsäure treten sofort alle drei Methylgruppen als CH_3J aus (Matthiessen, *A. Spl.* 6, 60). Kocht man eine alkoholische, mit HCl versetzte, Lösung von Narkotin mit Jod, so tritt Spaltung in Opiansäure und die Superjodide von Tarkoninjodmethylat und Jodtarkoninjodmethylat ein (Jörgensen). Bei 6—7stündigem Erhitzen mit Wasser auf 140° zerfällt Narkotin zum Theil in Mekonin und Hydrocotarnin (Beckett, Wright, *Soc.* 28, 583). $C_{22}H_{23}NO_7 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{15}NO_3$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 240—260° wird Trimethylamin gebildet (Reynoso, *J.* 1852, 321). Auch beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen aus Narkotin nur Mekonin und Hydrocotarnin (Beckett, Wright). Bei längerem Kochen mit Baryt entweicht Methylamin, und man erhält Mekonin (B., W.). Beim Erhitzen mit Kali auf 220° erhält man Trimethylamin (Wertheim, *A.* 73, 208). Beim Schmelzen mit Kali wird Methylnormekonin $C_9H_8O_4$ gebildet. Bei der Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure werden Cotarnin und Opiansäure gebildet (Wöhler, *A.* 50, 1) und daneben etwas Hydrocotarnin (Beckett, Wright). Aehnlich wirken andere Oxydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, Platinchlorid). Beim Behandeln mit alkalischer Chamäleonlösung wird aller Stickstoff als NH_3 erhalten (Wanklyn, Gamgee, *J.* 1868, 296). Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen (Beckett, Wright, *Soc.* 29, 170). Viel weniger giftig als Morphin. Die Salze krystallisiren meist schlecht oder gar nicht.

Nr = $C_{22}H_{23}NO_7$. — Nr.HCl (Robiquet, *A.* 5, 85; Regnault, *A.* 16, 28). Hält $1H_2O$ (Dott, *J.* 1884, 1389). Liefert beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser basische Salze: Nr_5.HCl und Nr_7.HCl (seideglänzende Fäden) (Beckett, Wright, *Soc.* 29, 164). — $(Nr.HCl)_2.HgCl_2$. Kleine Krystalle; unlöslich in Wasser (Hinterberger, *A.* 82, 311). — $(Nr.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Blassgelber, amorpher Niederschlag (Hesse, *A. Spl.* 8, 288; vgl. Blyth, *A.* 50, 32). — $Nr.HJ.J_2$. Hellbraungelber Niederschlag; ziemlich leicht in Alkohol löslich und daraus in schwarzen, rhombischen Tafeln krystallisirend (Jörgensen,

J. pr. [2] 2, 442. — $Nr_2.H_2SO_4 + 4H_2O$ (DOTT). — $Nr_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag (HESSE). — Acetat $Nr_3.C_2H_4O_2 + H_2O$. Nadeln (DOTT). — Das Dioxalat und Ditartrat sind in Wasser sehr leicht löslich (HESSE). — Cyanurat $C_{22}H_{23}NO_7.C_3H_3N_3O_3 + 1^1/_2 H_2O$. Glänzende Nadeln. Schmilzt gegen 175° (CLAUS, PETERSEN, *J. pr.* [2] 38, 229). Sehr wenig löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3J$. Dickflüssig (ROSER, *A.* 247, 168). — Giebt mit AgCl das Chlorid $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3Cl$, aus welchem, durch Natronlauge, freies Narkotinmethylhydroxyd gefällt wird, das aber durch Kochen mit Wasser rasch in Pseudonarceïn $C_{23}H_{27}NO_8$ übergeht. — $(C_{22}H_{23}NO_7.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser.

Pseudonarceïn $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Stehen von Narkotinmethylhydroxyd $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3(OH)$ mit Wasser (ROSER, *A.* 247, 169). Wird leichter erhalten durch Einleiten von Wasserdampf in ein Gemenge aus Narkotinchlormethylat $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3Cl$ und (1 Mol.) Natronlauge. — Feine, glänzende Nadeln. Schmilzt gegen 195°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Inaktiv. Wird durch Jod blau gefärbt. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt. Wird bei 100° wasserfrei. — $C_{23}H_{27}NO_8.HCl + 3H_2O$. Feine Nadeln oder Prismen. — Das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 120—123°. — $(C_{23}H_{27}NO_8.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. Krystallisirt aus Salzsäure in mikroskopischen Prismen. Schmelzp.: 196—198°. Unlöslich in Wasser. – Das Golddoppelsalz schmilzt bei 130°.

Aethylnarkotin. Das Jodid $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Narkotin mit absolutem Alkohol und überschüssigem Aethyljodid auf 100° (BECKETT, *Soc.* 29, 167; ROSER, *A.* 247, 173). Es ist ein dickes Oel. Durch Silberoxyd wird daraus das freie Aethylnarkotin erhalten, das schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Pseudohomonarceïn $C_{24}H_{29}N_3O_8$ übergeht. — $(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. — $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J$. Löslich in Alkohol und daraus durch Wasser fällbar. Wird durch Kalilauge, schon in der Kälte, theilweise zersetzt.

Pseudohomonarceïn $C_{24}H_{29}NO_8 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Wasserdampf in ein Gemenge aus Narkotinjodäthylat und (1 Mol.) Natronlauge (ROSER, *A.* 247, 173). — Feine Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann unter Zersetzung gegen 173°. Unlöslich in Aether, löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der Lösung in Natronlauge durch CO_2 gefällt. Wird durch Jod blau gefärbt. — $(C_{24}H_{29}NO_8.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, gelbe Nadeln (aus verdünnter HCl). Unlöslich in Wasser.

Dimethylnornarkotin $C_{21}H_{21}NO_7$. *Bildung.* Bei zweistündigem Erhitzen von Narkotin mit überschüssiger Salzsäure (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 62 und 67); beim Erwärmen von Narkotin mit Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O) auf 100° (ARMSTRONG, *A.* 159, 388; vgl. GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 360). — Amorph; fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol; wenig löslich in NH_3, unlöslich in Soda, löslich in Kalilauge. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in koncentrirter Salzsäure, durch Wasser, theerartig gefällt.

Methylnornarkotin $C_{20}H_{19}NO_7$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Narkotin mit überschüssiger, koncentrirter Salzsäure (MATTHIESSEN, WRIGHT). — Amorph. Fast unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Aether. Löslich in Ammoniak, Kalilauge und Soda. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in koncentrirter Salzsäure, durch Wasser, körnig gefällt.

Nornarkotin $C_{19}H_{17}NO_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Narkotin mit rauchender Jodwasserstoffsäure (MATTHIESSEN, WRIGHT). — Amorph; farblos. Bräunt sich rasch an der Luft. Fast unlöslich in Alkohol und Aether; löslich in Ammoniak, Kali und Soda. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in koncentrirter Salzsäure, durch Wasser, körnig gefällt.

Teropiammon $C_{30}H_{29}NO_{13}$. *Bildung.* Scheidet sich in kleiner Menge aus beim Erwärmen von 1 Thl. Narkotin mit 2,8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 8 Thln. H_2O (ANDERSON, *A.* 86, 187). — Sehr kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit carmoisinrother Farbe. Beim Kochen mit Kali entstehen NH_3 und Opiansäure.

Cotarnin $C_{12}H_{15}NO_4 = CHO.C_8H_6O_3.CH_2.CH_2.NH(CH_3)$. *Bildung.* Entsteht, neben Opiansäure, bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (WÖHLER, *A.* 50, 19), mit Platinchlorid (BLYTH, *A* 50, 36) oder mit verdünnter Salpetersäure (ANDERSON, *A.* 86, 189). $C_{22}H_{23}NO_7 + O = C_{12}H_{13}NO_3 + C_{10}H_{10}O_5$ (Opiansäure). Bei der Oxydation von Hydrocotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$ mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure u. s. w. (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 580). — *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Narkotin mit 2,8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) und 8 Thln. Wasser auf 49° bis sich keine Flocken mehr ausscheiden, filtrirt dann und fällt das Filtrat durch Kali (ANDERSON, *A.* 86, 187). Man trägt in eine kochende Lösung von 2 Thln. Narkotin in

30 Thln. Wasser und 3 Thln. H_2SO_4, 3 Thle. Braunstein (von 60%) ein. Man lässt erkalten, filtrirt nach einigen Stunden die Opiansäure ab, neutralisirt im Filtrate die meiste Säure durch Kalk, setzt dann Soda bis zur alkalischen Reaktion hinzu und fällt durch sehr koncentrirte Natronlauge das Cotarnin. Die kleine Menge Cotarnin, die noch gelöst bleibt, verarbeitet man am besten auf Hydrocotarnin. Das ausgefällte Cotarnin wird aus Benzol (Siedep.: 80°) umkrystallisirt (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 575). — Farblose Nadeln. Verliert Wasser nur unter Zersetzung (BECKETT, WRIGHT). Schmilzt bei 132—133° unter Zersetzung (ROSER, *A.* 248, 157). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Frisch gefälltes Cotarnin löst sich in Ammoniak und Soda, aber nur sehr wenig in Kalilauge (MATTHIESSEN, *A. Spl.* 7, 62). Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Apophyllensäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in Methylchlorid und Cotarnaminsäure. Wird von Zink und Salzsäure zu Hydrocotarnin reducirt. Bromwasserstoffsaures Cotarnin nimmt direkt Brom auf und bildet bromwasserstoffsaures Bromcotarnindibromid. Methyljodid wirkt lebhaft auf Cotarnin ein und erzeugt Cotarninhydrojodid und Cotarnmethinmethyljodid $C_{14}H_{20}NO_4J$. Essigsäureanhydrid wirkt nicht auf Cotarnin ein (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 170). — Nicht giftig (PIERCE, *Soc.* 28, 585). — $C_{12}H_{13}NO_3.HCl + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Krystalle (BLYTH). — $C_{12}H_{13}NO_3.HCl.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag (WÖHLER). — $(C_{12}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag; wird beim Trocknen roth. — $C_{12}H_{13}NO_3.HBr + 2H_2O$. — $C_{12}H_{13}NO_3.HJ$. Gelbe, glänzende Nadeln (ROSER, *A.* 249, 157). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{13}NO_3.HJ.J_2$. Lange, braune Nadeln oder rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142° (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 455). Leicht löslich in heifsem Weingeist.

Cotarnmethinmethyljodid $C_{14}H_{20}NO_4J = CHO.C_8H_6O_3.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Entsteht, neben Cotarninhydrojodid, beim Erwärmen von Cotarnin mit Methyljodid (ROSER, *A.* 249, 157). Man verjagt das überschüssige Methyljodid und löst den Rückstand in heifsem Wasser. Beim Erkalten krystallisirt zunächst Cotarnmethinmethyljodid aus. — Lange, schwefelgelbe Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, wenig in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Trimethylamin und Cotarnon $C_{11}H_{10}O_4$ (s. u.). — $C_{14}H_{20}NO_4Cl + 3H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Jodid mit AgCl. — Grofse, glasglänzende Krystalle (aus Wasser). — $(C_{14}H_{20}NO_4.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nädelchen.

Cotarnon $C_{11}H_{10}O_4 = CHO.C_8H_6O_3.CH:CH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Cotarnmethinmethylchlorid mit (1 Mol.) Natronlauge (ROSER, *A.* 249, 163). $C_{14}H_{20}NO_4Cl + NaOH = C_{11}H_{10}O_4 + N(CH_3)_3 + NaCl + H_2O$. — Rautenförmige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether oder Essigsäure. Indifferent. Beständig gegen Alkalien. Nimmt direkt Brom auf. Verbindet sich mit Hydroxylamin. Wird von $KMnO_4$ zu Cotarnsäure $C_{10}H_8O_7$ oxydirt.

Cotarnsäure $C_{10}H_8O_7 = C_8H_8O_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Man schüttelt, in Wasser vertheiltes, Cotarnon $C_{11}H_{10}O_4$ mit einer Chamäleonlösung, neutralisirt die filtrirte Lösung mit HCl und fällt durch $BaCl_2$ cotarnsaures Baryum (ROSER, *A.* 249, 165). — Schiefwinkelige Täfelchen. Schmilzt bei 178° dabei in das Anhydrid übergehend. Wenig löslich in Wasser. — $K.C_{10}H_7O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Feine, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_6O_7$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{10}H_6O_7$. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_6O_6$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Cotarnsäure (ROSER, *A.* 249, 166). — Schmelzp.: 161—162°.

Aethylcotarnin. Das Jodür $C_{12}H_{13}NO_3.C_2H_5J$ (?) oder wahrscheinlicher $C_{12}H_{14}N(C_2H_5)_2J$ entsteht beim Erhitzen von Cotarnin mit überschüssigem Aethyljodid und etwas absolutem Alkohol auf 100° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 169). Durch Ag_2O wird daraus die freie Base erhalten, welche nicht krystallisirt. — $(C_{12}H_{13}NO_3.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Amorph.

Cotarnonoxim $C_{11}H_{11}NO_4 = OH.N:CH.C_8H_6O_3.CH:CH_2$. Feine Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 130—132° (ROSER, *A.* 249, 165). Unlöslich in Wasser leicht löslich in Alkohol.

Bromcotarnin $C_{12}H_{12}BrNO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Hydrocotarninsalzes mit Bromwasser (WRIGHT, *Soc.* 32, 531). — Krystallisirt aus Aether in denselben Formen wie Cotarnin. Schmilzt unter Wasserverlust und Zersetzung bei 100°. Mäfsig löslich in kaltem Aether oder Benzol, leicht in heifsem Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Die Salze krystallisiren gut und sind meist leicht löslich. Geht, beim Behandeln mit Zn und HCl, in Bromhydrocotarnin über. Nimmt direkt Brom auf und geht in bromwasserstoffsaures Bromcotarnindibromid über. Beim Erhitzen von trocknem bromwasserstoffsauren Bromcotarnin auf 190—210° entstehen bromwasserstoffsaures Tarkonin (löslich in Alkohol) und ein blauer, in Alkohol unlöslicher Körper, das

bromwasserstoffsaure Salz einer Base $C_{20}H_{14}N_2O_6$. — $(C_{12}H_{12}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. — $C_{12}H_{12}BrNO_3.HBr + H_2O$. Krystalle.

Bromcotarnindibromid (Tribromhydrocotarnin) $C_{12}H_{12}Br_3NO_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cotarnin oder Hydrocotarnin mit überschüssigem Bromwasser (WRIGHT, *Soc.* 32, 533). — $C_{12}H_{12}Br_3NO_3.HBr$. *Darstellung.* Eine verdünnte Lösung von salzsaurem Cotarnin wird, unter Abkühlung, in überschüssiges, stark verdünntes Bromwasser eingetröpfelt (GERICHTEN, *B.* 14, 311). — Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt und zersetzt sich bei 190—200° unter Bildung von Methylbromid und bromwasserstoffsaurem Bromtarkonin $C_{11}H_8BrNO_3.HBr$. Bei längerem Erhitzen auf 100° zerfällt es in HBr und bromwasserstoffsaures Bromcotarnin $C_{12}H_{11}BrNO_3.HBr$. Auch beim Kochen mit Wasser und beim Behandeln mit Kali oder Silberoxyd entsteht Bromcotarnin.

Acetylhydrocotarninessigsäure $C_{16}H_{19}NO_6 = CO_2H.CH:CH.C_8H_6O_3.CH_2.CH_2.N(CH_3).C_2H_3O$. *Bildung.* Bei $1\frac{1}{2}$stündigem Kochen von 1 Thl. wasserfreiem Cotarnin mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid (BOWMAN, *B.* 20, 2431). $C_{12}H_{13}NO_3 + (C_2H_3O)_2O = C_{16}H_{19}NO_6$. Man versetzt mit dem dreifachen Vol. Wasser und kocht auf. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 201°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, schwer löslich in kochendem Wasser. Löslich in Alkohol und Benzol und in Alkalien. Zerfällt, durch Kochen mit verdünnter HCl, in Essigsäure und den Körper $C_{14}H_{17}NO_5$. — $Ca(C_{16}H_{18}NO_6)_2$ (bei 120°). Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Aethylester $C_{18}H_{23}NO_6 = C_{16}H_{18}NO_6.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (BOWMAN, *B.* 20, 2432). — Nadeln. Schmelzp.: 113°. Liefert mit Alkalien wieder die Säure $C_{16}H_{19}NO_6$.

Verbindung $C_{14}H_{17}NO_5.HCl$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Acetylhydrocotarninessigsäure mit Salzsäure (von 3%) (BOWMAN, *B.* 20, 2432). $C_{16}H_{19}NO_6 + H_2O = C_2H_4O_2 + C_{14}H_{17}NO_5$. Die Lösung wird eingedampft. — Krümelige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Cotarnaminsäure $C_{11}H_{11}NO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cotarnin mit koncentrirter Salzsäure auf 140° (MATTHIESSEN, FOSTER, *A. Spl.* 2, 379; GERICHTEN, *B.* 14, 311). — Sehr unbeständig. Oxydirt sich an der Luft äufserst rasch. Löslich in Kalilauge. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Apophyllensäure. — $C_{11}H_{11}NO_3.HCl + H_2O$. Kleine, seideartige Nadeln. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft grün und nimmt dieselbe rothe Fluorescenz an wie Chlorophylllösungen.

Tarkonin $C_{11}H_9NO_3$. *Bildung.* Das HBr-Salz entsteht beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Bromcotarnin auf 190—210° (WRIGHT, *Soc.* 32, 535). $C_{12}H_{12}BrNO_3.HBr = C_{11}H_9NO_3.HBr + CH_3Br$. Das HCl-Salz entseht beim Erhitzen von 1 Thl. Tarkoninmethylchlorid mit 7 Thln. koncentrirter Salzsäure auf 140—150° (ROSER, *A.* 245, 321). — Wird aus der Lösung der Salze durch Kali, aber nicht durch Soda, gefällt. — $C_{11}H_9NO_3.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln (aus koncentrirter Salzsäure), sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{11}H_9NO_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Jodmethylat $C_{11}H_9NO_3.CH_3J$. *Bildung.* Das Superjodid scheidet sich aus beim Kochen von Narkotinsuperjodid mit wässerigem Alkohol (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 446; ROSER, *A.* 245, 320). $3C_{22}H_{23}NO_7.HJ.J_2 + H_2O = C_{12}H_{12}NO_3.J.J_2 + C_{10}H_{10}O_5$ (Opiansäure) $+ 4HJ + 2C_{22}H_{23}NO_7.HJ$. — *Darstellung.* Siehe Jodtarkoninmethyljodid. Das Superjodid geht durch H_2S oder SO_2 in Tarkoninjodmethylat über, das durch Alkalien nicht zerlegt wird. — Tarkoninjodmethylat bildet lange, gelbe Nadeln (ROSER). Beim Erhitzen von Tarkoninchlormethylat mit konc. HCl auf 140° entstehen CH_3Cl und Tarkonin. Mit Ag_2O liefert das Jodmethylat die freie Base, welche stark alkalisch reagirt, amorph ist und fluorescirt. Die Lösung des salzsauren Salzes fluorescirt bläulichgrün. — Tarkoninchlormethylat $C_{11}H_9NO_3.CH_3Cl$. Feine gelbliche Nädelchen; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (ROSER, *A.* 235, 321). Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 145°, in CH_3Cl und Tarkonin. Bei längerem Kochen mit Ag_2O entstehen Ameisenaldehyd und Methyltarkoninsäure $C_{11}H_{11}NO_3$. — $(C_{11}H_9NO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{11}H_9NO_3.CH_3Cl.AuCl_3$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag, löslich in Alkohol. — $C_{11}H_9NO_3CH_3J.J_2$. Rothbraune Nadeln oder rhombische Prismen (aus Alkohol) (J.). Schmelzp.: 160° (ROSER). Ziemlich löslich in heifsem Alkohol. — $C_{11}H_9NO_3,CH_3J.J_6$ (J.). Graugrüne, metallglänzende, rhombische Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{11}H_9NO_3.CH_3J.BiJ_3$. Rothe Krystalle, unlöslich in kaltem Alkohol.

$$\text{CO — O}$$

Bromtarkonin $C_{11}H_8BrNO_3 + 2H_2O = C_4H_3BrO.\dot{C}_5H_3.N.\dot{C}H_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen des HBr-Salzes von Bromcotarnindibromid auf 180° (WRIGHT). $C_{12}H_{12}Br_3NO_3$.

$HBr = C_{11}H_8BrNO_3.HBr + CH_3Br + HBr$. — *Darstellung.* Man erhitzt gut getrocknetes bromwasserstoffsaures Bromcotarnindibromid in Portionen von 50 g so lange auf 160°, bis die Masse geschmolzen ist. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, die aus der Lösung sich abscheidenden Krystalle mit Thierkohle entfärbt, mit Soda zerlegt und das freie Bromtarkonin in verdünnter Salzsäure gelöst (GERICHTEN, *B.* 14, 311; *A.* 210, 84). — Lange, orangerothe, seideglänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und wird carmoisinroth. Schmilzt unter Zersetzung bei 235—238°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem; unlöslich in Aether. Wird durch Kochen mit Barythydrat nicht verändert. Liefert, beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 100°, das Salz einer Säure (G., *A.* 212, 197). Verbindet sich, nach Art der tertiären Basen, mit Alkyljodiden. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160°, in Cupronin und Tarnin. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 120° entstehen Nartinsäure, CO, CO_2 und Tarnin. Beim Kochen mit CrO_3 und verdünnter Schwefelsäure werden Apophyllensäure und Bromoform gebildet. Versetzt man salzsaures Bromtarkonin mit Bromwasser und erwärmt, so entsteht Cuprin. Durch mehr Brom erhält man Bromapophyllensäure und endlich Dibromapophyllin. Bromtarkonin liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Pyridin. Die Salze werden durch Wasser zerlegt. — $C_{11}H_8BrNO_3.HCl + 2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{11}H_8BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, seideglänzende, orangerothe Nadeln (aus heifser, koncentrirter Salzsäure). — $C_{11}H_8BrNO_3.HBr + 2H_2O$. Strohgelbe Tafeln, nicht sehr löslich in kaltem Wasser oder Alkohol (W.).

Methylderivat. Das Jodid $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3J$ entsteht beim Erhitzen von wasserfreiem Bromtarkonin mit Methyljodid auf 100° (GERICHTEN, *A.* 212, 171). Es krystallisirt aus Wasser in langen, glänzenden, gewöhnlich garbenförmig vereinigten, gelben Nadeln. Es ist unlöslich in Aether; löst sich gut in kaltem Wasser oder Alkohol. Wird bei 170° braun und schmilzt bei 203—204°, unter Entwickelung von Methyljodid, Formaldehyd, Trioxymethylen und Rückbildung von Bromtarkonin. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Formaldehyd und Methylbromtarkoninsäure $C_{11}H_{10}BrNO_3$. — Die freie Base, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, krystallisirt in kleinen, orangerothen Nadeln. Sie reagirt stark alkalisch und zieht CO_2 an. Beim Kochen mit Natron oder Baryt, auch schon bei längerem Kochen mit Wasser, zerfällt sie in Formaldehyd und Methylbromtarkoninsäure. — $(C_{11}H_8BrNO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{11}H_8BrNO_3Cl.AuCl_3$. Feine, gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser) (ROSER). — $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3Br + H_2O$. *Bildung.* Aus dem Superbromid (s. unten) durch H_2S (ROSER, *A.* 245, 325). — Schwefelgelbe, lange Nadeln oder flache Prismen (aus Wasser). Liefert mit Ag_2O Methylbromtarkoninsäure.

Superbromid $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3Br.Br_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Bromwasser in eine wässerige Lösung von Tarkoninmethylchlorid (ROSER, *A.* 245, 324). — Glänzende, goldgelbe Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 165°. Verliert Brom beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig.

Aethylderivat. Das Jodid $C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5J$ entsteht aus wasserfreiem Bromtarkonin und Aethyljodid (G.). Es krystallisirt aus Wasser in sehr langen, glänzenden, lichtgelben Nadeln. Schmilzt bei 205—206° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Formaldehyd und Aethylbromtarkoninsäure. — $(C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend.

Jodtarkonin $C_{11}H_8JNO_3 + H_2O$. *Bildung.* Bei allmählichem Erhitzen auf 180° von Jodtarkoninmethylchlorid (s. u.) (ROSER, *A.* 245, 319). — Gelbrothe Nadeln (aus Wasser). — $C_{11}H_8JNO_3.HCl + 2H_2O$. Gelbe, seidenglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Jodtarkoninmethyljodid $C_{12}H_{11}J_2NO_3 = C_{11}H_8JNO_3.CH_3J$. *Darstellung.* Man löst 50 g Narkotin in 1 l Alkohol (von 80%), fügt 65 g Jod hinzu und nach 10stündigem Kochen noch 30 g Jod (ROSER, *A.* 245, 316). $C_{22}H_{23}NO_7 + 6J + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + 3HJ + C_{12}H_{11}J_2NO_3.HJ$. Die ausgeschiedenen Superjodide werden mit Wasser übergossen und, in der Wärme, durch H_2S zersetzt. Das erkaltete Filtrat erwärmt man, dann löst sich Tarkoninmethyljodid, während Jodtarkoninmethyljodid ungelöst bleibt. — Glänzende, gelbe, kurze Prismen oder Nadeln. Dichroistisch. Beinahe unlöslich in kaltem Wasser und kochendem Alkohol. Liefert mit Jodlösung das Superjodid $C_{12}H_{11}J_4NO_3$. — $C_{11}H_8J.NO_3.CH_3Cl + H_2O$. *Bildung.* Aus Jodtarkoninmethyljodid und AgCl (ROSER, *A.* 245, 318). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). — $(C_{12}H_{11}JNO_3Cl)_2.PtCl_4$. Kurze, glänzende Nädelchen (aus Salzsäure). Schwer löslich in heifsem Wasser. — $C_{12}H_{11}JNO_3Cl.AuCl_3$. Feine, gelbe Nädelchen. — Superjodid $C_{12}H_{11}J_4NO_3 = C_{11}H_8JNO_3.CH_3J.J_2$. Dunkle, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171° (ROSER, *A.* 245, 317). Schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig.

Methyltarkoninsäure $C_{11}H_{11}NO_3$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Tarkoninmethylchlorid mit Ag_2O (ROSER, *A.* 245, 323). $2C_{11}H_9NO_3.CH_3Cl + Ag_2O + H_2O$

$= 2C_{11}H_{11}NO_3 + 2CH_2O + 2AgCl$. — Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Leicht löslich in Mineralsäuren und fixen Alkalien, unlöslich in Ammoniak. Wird durch CO_2 aus der Lösung in NaOH gefällt. — $C_{11}H_{11}NO_3.H_2SO_4 + 3H_2O$. Kleine Prismen. — $(C_{11}H_{11}NO_3)_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Gelbliche, kleine Krystalle.

Methylbromtarkoninsäure $C_{11}H_{10}BrNO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromtarkoninmethyljodid $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3J$ oder besser der freien Base $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3(OH)$ mit Barythydrat (GERICHTEN, *A.* 212, 177). $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3(OH) = C_{11}H_{10}BrNO_3 + CH_2O$ (Formaldehyd). Hierbei fällt das Baryumsalz aus, das man durch H_2SO_4 zerlegt. Die schwefelsaure Lösung wird durch Natriumdicarbonat neutralisirt. — Kurze, gelbe, glänzende Prismen (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei; färbt sich bei 215° dunkel und schmilzt bei 223°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, ziemlich gut in heifsem Alkohol, schwerer in kaltem, unlöslich in Aether. Reagirt neutral; verbindet sich mit Säuren und Basen. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung einen fein vertheilten, rothbraunen Niederschlag, der durch überschüssiges Eisenchlorid oder bei sehr gelindem Erwärmen intensiv violett wird. Bei stärkerem Erwärmen geht die violette Farbe in Braun über. Bromwasser erzeugt in der salzsauren Lösung von Methylbromtarkoninsäure eine schwache, orangerothe Trübung; bei anhaltendem Kochen färbt sich die Lösung allmählich intensiv grün. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure im Rohr, in CH_3Cl, HBr und Tarkonsäure $C_{10}H_7NO_3$. Reducirt Silberlösung beim Kochen. — Das Natriumsalz bildet lichtgelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen, unter Entwickelung von Pyridin, zersetzen. — $Ba(C_{11}H_9BrNO_3)_2$. Tiefgelber Niederschlag. — Das salzsaure Salz bildet Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser lösen. — $(C_{11}H_{10}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser.

Aethylbromtarkoninsäure $C_{12}H_{12}BrNO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromtarkoninäthyljodid $C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5J$ mit Barythydrat oder der freien Base $C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5(OH)$ mit Wasser (GERICHTEN). — Feine, gelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 223—225° zu einer schwarzen Flüssigkeit, unter Entwickelung von CO_2. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, leicht in Alkohol, Essigsäure und Mineralsäuren. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Eisenchlorid erzeugt darin einen rothbraunen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid löst. Hierbei färbt sich die Lösung violett; beim Erwärmen wird die Lösung braun. Aethylbromtarkoninsäure zerfällt, beim Erhitzen mit HCl, in Aethylchlorid, HBr und Tarkonsäure. Verbindet sich mit Basen und Säuren. — Das Baryumsalz ist ein gelber Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist und sich in heifsem schwer löst. — $Cu(C_{12}H_{11}BrNO_3)_2$. Gelbgrüner, flockiger Niederschlag. — $(C_{12}H_{12}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag aus feinen, gelben Nadeln bestehend. Ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser.

Tarkonsäure $C_{10}H_7NO_3$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Methyl- oder Aethylbromtarkoninsäure mit koncentrirter HCl auf 150—160° (GERICHTEN, *A.* 212, 184). $C_{11}H_{10}BrNO_3 + 2HCl = C_{10}H_4NO_3.HCl + HBr + CH_3Cl$. — Das Hydrochlorid $C_{10}H_7NO_3.HCl$ bildet lange, glänzende Prismen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, gar nicht in kaltem Alkohol, sehr schwer in heifsem; leicht löslich in Natron und Soda. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen unter Bildung von salzsaurer Nartinsäure (?). Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine tief rothbraune Färbung; mit überschüssigem Kupferacetat entsteht, nach einiger Zeit, ein brauner Niederschlag. Durch Natriumdicarbonat wird die freie Tarkonsäure in feinen, gelben Nadeln gefällt, die sich rasch an der Luft bräunen. Uebergiefst man die frisch gefällte Tarkonsäure mit einigen Tropfen koncentrirter Natronlauge, so löst sich die Säure mit brauner Farbe, die Lösung wird an der Luft intensiv grünblau und scheidet allmählich grünblaue Flocken aus (charakteristisch). Tarkonsäure reducirt Silberlösung schon in der Kälte.

Nartinsäure $C_{20}H_{16}N_2O_6$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei 3stündigem Erhitzen von Bromtarkonin mit wenig koncentrirter Salzsäure auf 120—130°, neben CO_2 und CO (GERICHTEN, *A.* 212, 170). $2C_{11}H_8BrNO_3 + 2H_2O = C_{20}H_{16}N_2O_6 + 2HBr + CO + CH_2O$ (Formaldehyd). Beim Erhitzen von Tarnin mit Salzsäure (G.). — Die freie Base, aus dem salzsauren Salze durch $NaHCO_3$ gefällt, bildet einen feinen, orangerothen Niederschlag, der sich beim Stehen an der Luft rasch braun färbt. Zersetzt sich unter 200°, ohne zu schmelzen. Oxydirt sich leicht; die rothbraune alkalische Lösung färbt sich an der Luft intensiv grünblau und scheidet allmählich grünblaue Flocken aus, die sich leicht in Wasser lösen. Nartinsäure reducirt sofort Silberlösung. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung. Basisches Nartinsäuresulfat löst sich in überschüssigem Bromwasser; beim Kochen färbt sich die Lösung allmählich tiefbraun (Bromtarkonin liefert bei gleicher

Behandlung eine grüne Lösung). Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Pyridin. Verbindet sich mit Basen. — $C_{20}H_{16}N_2O_6.2HCl$. Hellgelbe Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich, beim Erwärmen, das Salz $C_{20}H_{16}N_2O_6.HCl$ in hellgelben Nadeln aus; es löst sich schwer in kaltem Wasser. Die Hydrochloride färben sich, bei raschem Erhitzen, bei 220° grün, dann allmählich schwarz und schmelzen oberhalb 275° zu einer blauschwarzen Masse. — Das Sulfat bildet gelbe Nadeln; beim Kochen mit Wasser liefert es ein basisches Salz. — Das Baryumsalz bildet einen flockigen Niederschlag.

Base $C_{20}H_{14}N_2O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem und bromwasserstoffsaurem Tarkonin (und daher auch von bromwasserstoffsaurem Bromcotarnin) oder Bromtarkonin auf 200° (WRIGHT, *Soc.* 32, 535). — Indigblaue, kupferglänzende Masse. — $(C_{20}H_{14}N_2O_6)_4.3HBr$. Gleicht der freien Base. Unlöslich in Alkohol, spurenweise löslich in heifsem Wasser mit violetter Farbe, wenig löslich in kochendem Eisessig mit tiefblauer Farbe. — $(C_{20}H_{14}N_2O_6)_2.H_2SO_4$. Blau, kupferglänzend; löslich in Vitriolöl in tiefrother Farbe.

Cupronin $C_{20}H_{18}N_2O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Tarnin, durch 3—4stündiges Erhitzen von Bromtarkonin mit Wasser auf 130° (GERICHTEN, *A.* 212, 190). Beim Uebergiefsen des Produktes mit Wasser löst sich bromwasserstoffsaures Tarnin, ungelöst bleibt bromwassersoffsaures Cupronin. — Das freie Cupronin, aus dem Hydrobromid durch $NaHCO_3$ abgeschieden, ist ein schwarzes Pulver. Unlöslich in heifsem Wasser, heifsem Alkohol, Aether oder Benzol; leicht löslich in heifsem Aetznatron und Soda mit tiefbrauner Farbe. Löslich in Vitriolöl und koncentrirter Salzsäure mit fuchsinrother Farbe, die auf Zusatz von Wasser blauviolett wird. Löslich in verdünnten Mineralsäuren mit blauvioletter Farbe. Bleibt beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 160° unverändert. — Das Hydrochlorid bildet kupferglänzende Nadeln. — $C_{20}H_{18}N_2O_6.HBr$. Kupferglänzende Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem mit tiefblauer Farbe.

Tarnin $C_{11}H_9NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung* und *Darstellung* s. Cupronin (GERICHTEN, *A.* 218, 187). — Lange orangerothe, sehr feine Nadeln. Verliert im Vakuum, über Schwefelsäure, Wasser und wird scharlachroth. Schmilzt nicht bei 290°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bildet mit Säuren schön krystallisirende Salze, die aber schon durch Wasser theilweise zersetzt werden. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 160°, in CO und Nartinsäure. — Das salzsaure Salz bildet hellgelbe, feine Nadeln, die in kaltem Wasser leicht löslich sind. — $(C_{11}H_9NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem unter Zersetzung. Leicht löslich in heifsem Alkohol und in koncentrirter, warmer Salzsäure; krystallisirt aus Letzterer in langen Nadeln. — Das Hydrobromid bildet lange, gelbe Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser lösen.

Cuprin $C_{11}H_7NO_3$ oder $C_{22}H_{14}N_2O_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromtarkonin mit Brom (GERICHTEN, *A.* 210, 89). $C_{11}H_8BrNO_3 = C_{11}H_7NO_3 + HBr$. — *Darstellung.* Man versetzt eine kalt gesättigte, wässerige Lösung von (10 g) salzsaurem Bromtarkonin, in der Kälte, mit Bromwasser (5—6 g Brom enthaltend), bis die Lösung erst nach geraumer Zeit sich braun zu färben beginnt. Dann erhitzt man rasch zum Kochen und fällt die dunkelblaue Lösung mit Soda. — Kupferglänzende Masse aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Zersetzt sich oberhalb 280° unter Entwickelung von Pyridin (?). Löst sich mit grüner Farbe in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Leicht löslich in verdünnten Säuren mit tiefblauer Farbe; die Lösung in koncentrirten Säuren ist braunroth (Bildung von sauren Salzen ?). Die Lösung in Vitriolöl färbt sich beim Erwärmen etwas dunkler, ohne dass hierbei Zersetzung eintritt (Tarnin, Cupronin und Nartin werden beim Erhitzen mit Vitriolöl leicht verändert und liefern intensiv rothe Lösungen). Durch Bromwasser geht die blaue Färbung der Cuprinlösungen in gelb über, indem Bromapophyllensäure und dann Dibromapophyllin entstehen. Sehr schwache Base. — Das salzsaure Salz krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln, die einen braungelben Metallglanz zeigen. Es ist in Wasser leicht löslich mit blauer Farbe. — Das Platindoppelsalz ist ein tiefblauer, flockiger Niederschlag.

Dibromapophyllin $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 + 4H_2O$. *Bildung.* Ist das Endprodukt der Einwirkung von Bromwasser auf Bromtarkonin und entsteht aus der vorher gebildeten Bromapophyllensäure (GERICHTEN, *A.* 210, 88). $2C_8H_6BrNO_4 + 4Br = C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.2HBr + 2CO_2$. — *Darstellung.* Man versetzt salzsaures Bromtarkonin wiederholt mit Bromwasser, bis zuletzt ein braungelber oder braungrüner Niederschlag entsteht, der sich beim Kochen völlig löst. Die hellgelbe Flüssigkeit wird koncentrirt, indem man, durch vorsichtigen Bromzusatz, die Lösung immer hellgelb erhält. Die nach einigem Stehen der koncentrirten Lösung sich ausscheidenden Krusten krystallisirt man um und zerlegt sie durch Kochen mit $BaCO_3$. — Grofse, sechsseitige Tafeln. Verliert bei 90—100° das Krystall-

wasser, bräunt sich bei 215—220° und schmilzt bei 229° unter Gasentwickelung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Aether. Die alkalischen Lösungen färben sich beim Kochen allmählich intensiv braunroth. Reducirt, in der Wärme, Silberoxyd. Salzsäure wirkt auf Dibromapophyllin bei 120° nicht ein. Bei 180° entstehen CO_2, CH_3Cl, Dibrompyridin und Methyldibrompyridyliumchlorid. Bei 200—210° wird durch HCl völlige Spaltung in CO_2, CH_3Cl und Dibrompyridin bewirkt. — Dibromapophyllin ist eine zweisäurige Base; die neutralen Salze gehen, beim Kochen mit Wasser, in basische Salze über. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.HCl$. Nadeln. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.2HCl$. Grofse, rhombische Tafeln. Verliert an feuchter Luft Salzsäure. — $(C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe, monokline Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, unlöslich in Alkohol. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.HBr$. Perlmutterglänzende Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Beginnt bei 170° sich zu zersetzen; fängt bei 190—192° zu schmelzen an, unter starkem Schäumen, und ist bei 204—205° geschmolzen. Bei der trockenen Destillation liefert das Salz CO_2, CH_3Cl, Dibrompyridin und hinterlässt Methyldibrompyridyliumbromid. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.2HBr$. Tetraëderartige Krystalle. — Das **Sulfat** bildet lange Nadeln. Es ist in Wasser etwas schwerer löslich als das salzsaure Salz.

15. **Oxynarkotin** $C_{22}H_{23}NO_8$ (bei 100°). *Vorkommen* und *Darstellung*. Begleitet das Narceïn bei der Darstellung dieses Alkaloïds. Man löst das Gemenge in einer bekannten Menge verdünnter, heifser Schwefelsäure, neutralisirt die Lösung mit der theoretischen Menge Natron und kocht den entstandenen Niederschlag mit Wasser aus, wobei Oxynarkotin zurück bleibt. Es wird aus Alkohol umkrystallisirt (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 461). — Sehr kleine Krystalle. Etwas löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Benzol, Aether, $CHCl_3$. Verkohlt zum Theil beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150°. Liefert, bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$ und Cotarnin. — $C_{22}H_{23}NO_8.HCl + 2H_2O$. Krystalle. — $(C_{22}H_{23}NO_8.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°).

16. **Narceïn** $C_{23}H_{29}NO_9 + 2H_2O$. *Vorkommen*. Im Opium. — *Darstellung*. Die Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Morphins, nach GREGORY, wird mit NH_3 versetzt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt, der Niederschlag sofort abfiltrirt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt und das Filtrat vom Bleiniederschlage durch H_2SO_4 entbleit. Man neutralisirt nun mit NH_3, verdampft zur Krystallisation und reinigt das ausgeschiedene Narceïn durch Krystallisation aus Wasser und Alkohol (ANDERSON, *A.* 86, 181). — Lange, weifse Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100° (HESSE, *B.* 7, 105). Schmilzt bei 145,2° (kor.) (HESSE, *A.* 129, 251), dabei in den Körper $C_{23}H_{27}NO_8$ übergehend (HESSE, *B.* 7, 105), vielleicht derselbe, welcher beim Erhitzen von Narceïn mit koncentrirter Salzsäure entsteht. Schmelzp.: 162° (CLAUS, MEIXNER, *J. pr.* [2] 37, 2). Löst sich in 769 Thln. kalten Wassers (PETIT, *Bl.* 18, 535); bei 13° in 1285 Thln. Wasser, in 945 Thln. Alkohol (von 80 %) (HESSE). Sehr leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol, schwer in $CHCl_3$, unlöslich in Aether und Benzol. Etwas löslich in Ammoniak und Kalilauge, unlöslich in koncentrirter Kalilauge. Inaktiv sowohl in neutraler wie saurer Lösung (HESSE, *A.* 176, 198). Liefert, bei der Oxydation mit koncentrirter Salpetersäure, Oxalsäure. Mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Methylamin und Hemipinsäure (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 467); sehr wenig Hemipinsäure entsteht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit Braunstein und Schwefelsäure. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in saurer Lösung, entsteht Narceïnsäure $C_{15}H_{15}NO_8$ (S. 579). Beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150° verkohlt Narceïn. Beim Erwärmen von Narceïn mit verdünnter H_2SO_4 auf dem Wasserbade färbt sich die Lösung violettroth und später kirschroth (PLUGGE, *R.* 6, 209). Beim Kochen mit Kalilauge werden NH_3, Dimethylamin, Trimethylamin erhalten und daneben eine kleine Menge einer **Säure** $C_{23}H_{23}NO_8$, die aus Alkohol in kleinen Krystallen anschiefst. Sie schmilzt bei 210° unter geringer Zersetzung und löst sich mäfsig in kaltem Wasser und Alkohol. Die Salze $Hg.C_{23}H_{21}NO_8$ und $Pb.C_{23}H_{21}NO_8$ sind Niederschläge (BECKETT, WRIGHT). Beim Schmelzen mit Kali liefert Narceïn Protokatechusäure. Mit Essigsäureanhydrid entsteht kein Acetylderivat. Mit Zink und Salzsäure entsteht eine kleine Menge einer amorphen, in Wasser löslichen Base $C_{23}H_{29}NO_6$ (?) (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 701). — Von allen Opiumalkaloïden wirkt Narceïn am meisten schlafbringend.

Reaktionen. Festes Narceïn wird durch verdünnte Jodlösung blau gefärbt (STEIN, *Fr.* 9, 390; vgl. PELLETIER, *A.* 16, 48). — Uebergiefst man Narceïn mit Chlorwasser und setzt dann Ammoniak hinzu, so entsteht eine blutrothe Färbung (A. VOGEL, *B.* 7, 906).

$C_{23}H_{29}NO_9.HCl$. Nadeln oder kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (ANDERSON). Hält $2\frac{1}{2}H_2O$; liefert beim Umkrystallisiren basische Salze (PETIT). Hält $3H_2O$ (WRIGHT, *Soc.* 27, 109). — $(C_{23}H_{29}NO_9.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen (HESSE, *A.* 129, 253). Nach CLAUS, MEIXNER (*J. pr.* [2] 37, 2) bildet das Salz, wasserfreie, gold-

gelbe Nadeln, die bei 195° schmelzen und sich schwer in Wasser und Salzsäure lösen. — Das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 118—122° (ROSER, *A.* 247, 175). — $(C_{23}H_{29}NO_9.HJ)_2J$. Bronzebraune, feine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 457). — $C_{23}H_{29}NO_9.HJ.J_2$. Braune Nadeln (J.). — $C_{23}H_{29}NO_9.H_2SO_4 + 10H_2O$. Krystalle; zersetzt sich beim Lösen in Wasser unter Abscheidung von basischen Salzen: $(C_{23}H_{29}NO_9)_3.H_2SO_4$ u. a. (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 699).

Narceïnmethyljodid $C_{23}H_{29}NO_9.CH_3J$. *Bildung.* Aus Narceïn und CH_3J bei 100° (CLAUS, RITZEFELD, *B.* 18, 1571). — Feine Nadeln. Schmilzt bei 173° unter lebhafter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, Methylnarceïn $C_{24}H_{31}NO_9$. — $C_{23}H_{29}NO_9.CH_3Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 210°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL., R.). — $(C_{23}H_{29}NO_9.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 189°. Nicht ganz unlöslich in Wasser. — $C_{23}H_{29}NO_9.CH_3(NO_3)$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 168° (CL., R.).

Methylnarceïn $C_{24}H_{31}NO_9 = CH_3.C_{23}H_{28}NO_9$. *Bildung.* Beim Eintragen von 2 Thln. KOH in die kochende Lösung von 1 Thl. Narceïnmethyljodid in 10 Thln. H_2O und 4—5stündiges Kochen (CLAUS, RITZEFELD, *B.* 18, 1573). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 175°. Kaum löslich in kaltem Wasser und Aether, wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol. Die Lösungen reagiren alkalisch. Wird aus den Salzen durch NH_3 gefällt [das Narceïnderivat $C_{23}H_{29}NO_9.CH_3(OH)$ nicht]. Die Salze sind harzartig.

Aethylnarceïn. Das Jodür $C_{23}H_{29}NO_9.C_2H_5J + 2H_2O$ entsteht beim Erhitzen von Narceïn mit überschüssigem Aethyljodid und absolutem Alkohol auf 100° (BECKETT, WRIGHT). Es bildet körnige Krystalle; beim Behandeln mit Ag_2O liefert es das alkalische Aethylnarceïn, welches aber sehr rasch in Alkohol und Narceïn zerfällt.

Narceïnäthylbromid $C_{23}H_{29}NO_9.C_2H_5Br$. *Bildung.* Aus Narceïn und C_2H_5Br bei 100° (CLAUS, RITZEFELD, *B.* 18, 1570). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, weniger in $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

Salze: CLAUS, RITZEFELD. — $C_{23}H_{29}NO_9.C_2H_5Br + CdBr_2$. Kleine Nadeln. — $C_{23}H_{29}NO_9.C_2H_5Cl$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 170°. Wenig löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Aether. — $C_{23}H_{29}NO_9.C_2H_5Cl.HgCl_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 127°. — $(C_{23}H_{29}NO_9.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Schmelzp.: 170°. Nicht ganz unlöslich in Wasser. — $C_{23}H_{29}NO_9.C_2H_5(NO_3)$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 155°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Oxalat $(C_{23}H_{29}NO_9.C_2H_5)_2.C_2O_4 + 6H_2O$. Kleine Nadeln. Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 174°.

Narceïnbenzylchlorid $C_{23}H_{29}NO_9.C_7H_7Cl$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Narceïn mit Benzylchlorid (CLAUS, RITZEFELD, *B.* 18, 1572). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, wenig in $CHCl_3$, unlöslich in Aether. — $(C_{23}H_{29}NO_9.C_7H_7Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 165°.

Benzylnarceïn $C_{30}H_{35}NO_9 = C_7H_7.C_{23}H_{28}NO_9$. *Bildung.* Beim Kochen von Narceïnbenzylchlorid mit Kalilauge (CLAUS, RITZEFELD, *B.* 18, 1574). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169°. Kaum löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. — Die Salze sind amorph; NH_3 fällt aus ihnen freies Benzylnarceïn. — $(C_{34}H_{35}NO_9.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 128°.

Base $C_{23}H_{27}NO_8$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Narceïn mit koncentrirter Salzsäure auf 100° (WRIGHT, *Soc.* 27, 111). — Amorph; schwer löslich in Wasser, äufserst löslich in Soda und in freien Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelpurpurblaue Färbung. — $C_{23}H_{27}NO_8.HCl$. Amorph. Wird aus der wässerigen Lösung durch koncentrirte Salzsäure gefällt.

Beim Schmelzen geht Narceïn in eine amorphe Base $C_{23}H_{27}NO_8$ über, deren salzsaures Salz leicht löslich in Wasser und amorph ist (HESSE, *B.* 7, 105). Wahrscheinlich ist diese Base identisch mit dem Spaltungsprodukte des Narceïns durch Salzsäure.

Narceïnsäure $C_{15}H_{15}NO_8 + 3H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Narceïn durch $KMnO_4$, in saurer Lösung (CLAUS, MEIXNER, *J. pr.* [2] 37, 3). — *Darstellung.* Man löst Narceïn in verdünnter H_2SO_4 und giebt (9 Mol.) $KMnO_4$ in 2procentiger Lösung hinzu. Die Temperatur ist auf 20—23° zu halten. Man neutralisirt die filtrirte Lösung genau, dampft auf 100—150 ccm (bei 20 g Narceïn) ein, übergiefst die Lösung mit Aether und tröpfelt mäfsig starke Schwefelsäure ein, wobei jedesmal umgeschüttelt wird. Der gröfste Theil der Narceïnsäure geht in den Aether über. Den Rest gewinnt man durch Neutralisiren der sauren Lösung, Koncentriren und Ausfällen der Alkalisulfate durch das 2—3fache Volumen Alkohol. Das alkoholische Filtrat wird verdunstet, der Rückstand durch $AgNO_3$ gefällt und das Silbersalz durch H_2S zerlegt. — Glänzende, rhombische oder monokline Kryställchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei

184°. Zerfällt, bei 180—200°, fast glatt in CO_2, Dimethylamin und Dioxynaphtalindicarbonsäure $C_{12}H_8O_6$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. — Dreibasische Säure. — $Na.C_{15}H_{14}NO_8 + 4^1/_2 H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na_2.C_{15}H_{13}NO_8 + 5H_2O$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Wasser. — $Na_3.C_{15}H_{12}NO_8$. Sehr leicht löslich in Wasser, daraus durch Alkohol fällbar. — $Ba_3(C_{15}H_{12}NO_8)_2 + 5H_2O$. Feine, verfilzte Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. — $Ag_3C_{15}H_{12}NO_8$. Pulveriger Niederschlag.

17. **Gnoskopin** $C_{34}H_{36}N_2O_{11}$. *Vorkommen.* Im Opium. Findet sich in den Mutterlaugen von der Reindarstellung des Narkotins (Smith, *J.* 1878, 873). — Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 233°. Löslich in 1500 Thln. kalten Alkohols; leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol; unlöslich in Alkalien und Fuselöl. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure karminroth wird. — Die Salze krystallisiren gut und reagiren sauer.

18. **Papaverosin.** *Vorkommen.* In den getrockneten Samenkapseln des Mohns (Deschamps, *J.* 1864, 446). — Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird durch Schwefelsäure violett gefärbt. — Das salzsaure Salz ist gummiartig.

62. Alkaloïde der **Pereiro-Rinde.** Die Rinde stammt von Geissospermum Vellosii oder Geiss. laeve und wird in Brasilien als Fiebermittel benutzt (Hesse, *A.* 202, 141).

Reaktionen und Nachweis der Alkaloïde in der Pereiro-Rinde: Dragendorff, *Fr.* 22, 151.

1. **Geissospermin** $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$. *Darstellung.* Die Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug abdestillirt und der Rückstand mit Soda und viel Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Essigsäure und behandelt die essigsaure Lösung mit NH_3 und Aether. Hierdurch fällt Geissospermin aus, während Pereirin gelöst bleibt. — Kleine Prismen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 160°. Fast unlöslich in Wasser und Aether; leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 1,5 ist $[\alpha]_D = + 93,37°$. Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe. — Die Salze krystallisiren meistens; das salzsaure Salze ist amorph. — $(C_{19}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 130°). Blassgelber, flockiger Niederschlag.

2. **Pereirin** $C_{19}H_{24}N_2O$. Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 124° unter Rothfärbung. Aeufserst wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — Das Sulfat ist amorph. — $(C_{19}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelblichgrauer, amorpher Niederschlag.

63. Alkaloïde in **Pilocarpus-Blättern.** Im Jaborandi, den Blättern von Pilocarpusarten (Harnack, Meyer, *A.* 204, 67).

1. **Pilocarpin** $C_{11}H_{16}N_2O_2 = (CH_3)_3\dot{N}.\dot{C}(CH_3).C_5H_4N$ (?) (mit Brücke O—CO zwischen N und C). *Bildung.* Bei der Oxydation von Pilocarpidinjodmethylat durch $KMnO_4$ (Hardy, Calmels *Bl.* 48, 234). — *Darstellung.* Gerrard; Hardy, *J.* 1875, 845; Poehl, *Dissertation, St. Petersburg,* 1879, 28; *J.* 1880, 993, 1074. — Krystallisirt. Rechtsdrehend (Petit, *B.* 10, 896). $[\alpha]_D = + 101,6°$ für eine 7,24procentige Lösung (Pöhl). Löst sich in Alkalien unter Bildung von Salzen der Pilocarpinsäure $C_{11}H_{18}N_2O_3$, aus welchen Säuren aber sofort Pilocarpin fällen (Hardy, Calmels, *B.* 46, 479). Liefert, bei starkem Erhitzen mit Kali, Trimethylamin (H., M.). Nach Chastaing (*Bl.* 37, 522) werden hierbei Methylamin, CO_2, Buttersäure und Pyridin erhalten. Bei der trockenen Destillation von Pilocarpin oder Pilocarpidin mit Baryt entsteht Jabonin $C_9H_{14}N_2$. Liefert beim Erhitzen für sich Jaborinsäure, Jaborin und Pilocarpidin. Das salpetersaure Pilocarpidin erhält man beim Behandeln von Pilocarpin mit (300 Thln.) rauchender Salpetersäure (Chastaing, *Bl.* 38, 250). Zerfällt, beim Behandeln mit HCl, in Holzgeist und Pilocarpidin. Wird durch Kochen mit Wasser zerlegt in Trimethylamin und m-Pyridinmilchsäure (H., C.). $C_{11}H_{16}N_2O_2 + H_2O = N(CH_3)_3 + C_5H_4N.C(OH,CH_3).CO_2H$. $KMnO_4$ erzeugt NH_3, $N(CH_3)_3$ und Pyridintartronsäure $C_5H_4N.C(OH)(CO_2H)_2$, welche durch weitere Oxydation in m-Pyridincarbonsäure übergeht. Giftig; wirkt wie Nikotin. Verbindet sich mit KOH, NaOH und Baryt. Die Salze sind firnissartig, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (von 90%), aber sehr wenig löslich in absolutem Alkohol. Säuren, sogar CO_2, scheiden aus den Salzen wieder Pilocarpin ab (Hardy, Calmels, *Bl.* 48, 221). Das Baryumsalz giebt mit Kupferchlorid einen grünen, pulverigen Niederschlag $Cu(C_{11}H_{17}N_2O_3)_2$ und mit Silbernitrat einen käsigen Niederschlag $Ag.C_{11}H_{17}N_2O_3$. — $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl$. Nadeln; leicht löslich in Alkohol (Poehl). — $(C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne, gelbe Täfelchen (aus heifsem Wasser). — $C_{11}H_{16}N_2O_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver, sehr schwer löslich (Hardy, Calmels, *Bl.* 48, 220). —

$C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. Liefert, beim Kochen mit Alkohol, Krystalle des Salzes $C_{11}H_{16}N_2O_2.AuCl_3$. — $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl.2AuCl_3$. Mikroskopische Nadeln (H., C., *Bl.* 48, 220). — $C_{11}H_{16}N_2O_2.2AuCl_3$. Nadeln (H., C.). — $C_{11}H_{16}N_2O_2.AgNO_3$. Oel, das langsam zu mikroskopischen Nadeln erstarrt (H., C.). — $C_{11}H_{16}N_2O_2.2AgNO_3$. Feine Nadeln (H., C.).

Dichlorpilocarpin $C_{11}H_{14}Cl_2N_2O_2$. Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Chloroformlösung von Pilocarpin, bei Lichtabschlufs, entsteht das firnissartige Chlorid $C_{11}H_{14}Cl_2N_2O_2.HCl.Cl_2$ (CHASTAING, *J.* 1885, 1724). Dasselbe wandelt sich nach 8 bis 10 Wochen in die in Blättern krystallisirende Verbindung $C_{11}H_{14}Cl_2N_2O_2.HCl$ um, aus welcher Ag_2O dickflüssiges Dichlorpilocarpin abscheidet.

Wird beim Chloriren des Pilocarpins nicht für Ausschlufs von Feuchtigkeit gesorgt, so entsteht die Verbindung $C_{10}H_{14}Cl_2N_2O_2$ (CHASTAING).

Dibrompilocarpin $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2$. Versetzt man eine Lösung von Pilocarpin in $CHCl_3$ mit Brom, so bilden sich goldgelbe Krystalle des Superbromids $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2.HBr.Br_2$, aus welchem Silberoxyd das Dibrompilocarpin als zähe Masse abscheidet (CHASTAING, *Bl.* 42, 296). Behandelt man Pilocarpin, in Gegenwart von Wasser, mit Brom, so resultirt die Verbindung $C_{10}H_{14}Br_2N_2O_4.HBr.Br_2$ (CHASTAING).

Jodpilocarpin $C_{11}H_{15}JN_2O_2$. Beinahe feste Masse (CHASTAING, *J.* 1885, 1724).

Methylpilocarpin. Das Jodid $C_{11}H_{16}N_2O_2.CH_3J$ entsteht beim Erhitzen von Pilocarpin mit überschüssigem Methyljodid (HARNACK, MEYER). — $(C_{12}H_{19}N_2O_2.Cl)_2PtCl_4$. Krystalle.

Aethylpilocarpin. Das Jodid $C_{11}H_{16}N_2O_2.C_2H_5J$ bildet kleine, leicht lösliche Krystalle, welche gegen 30° schmelzen (CHASTAING, *J.* 1885, 1724). — $C_{11}H_{16}N_2O_2.C_2H_5Br$. Wird gegen 60° flüssig (CH.).

Pilocarpidin $C_{10}H_{14}N_2O_2$. *Vorkommen.* In den Jaborandi-Blättern (HARNACK, *A.* 238, 230). — *Darstellung.* Wird neben Pilocarpin gewonnen. Bindet man das rohe Pilocarpin an HNO_3, so krystallisirt erst Pilocarpinnitrat; das Pilocarpidinnitrat bleibt in der Mutterlauge. — Sehr zerfliefslich. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$, Amylalkohol und Essigäther, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wandelt sich, unter gewissen Umständen, in Jaboridin um. — Pilocarpidin äufsert pharmakologische Wirkungen wie Pilocarpin, nur schwächer. — $(C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. — Orangegelbe Blättchen oder kleine, dunkelrothe Pyramiden (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. Wird bei 100° wasserfrei. Zersetzt sich bei 130°. — Pilocarpidinsalze werden, in wässeriger Lösung, nicht von $AuCl_3$ gefällt (Unterschied von Pilocarpin. — Das Nitrat bildet zolllange Säulen.

Jaboridin $C_{10}H_{12}N_2O_3$. *Bildung.* Bei wiederholtem Abdampfen von Pilocarpidin mit Säuren (HARNACK, *A.* 238, 234). — Syrup. Löslich in Wasser, nicht ganz leicht löslich in Aether. Wirkt auf den Organismus ähnlich wie Jaborin, aber schwächer. — Das Hydrochlorid ist ein Syrup, der sich leicht in Wasser löst. — $(C_{10}H_{12}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Amorph. Schmilzt bei 110—120°.

Jaboridin $C_{10}H_{12}N_2O_3$. *Vorkommen.* Im falschen Jaborandi (von Piper reticulatum) (PARODI, *J.* 1875, 844). — Krystallinisch. Leicht löslich in Fuselöl und Benzol, schwer in Aether und in verdünnten Säuren.

Pilocarpidin $C_{10}H_{14}N_2O_2 = N(CH_3)_2.C(CH_3,C_5H_4N).CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Pilocarpin mit HCl (CHASTAING; HARDY, CALMELS, *Bl.* 46, 479). $C_{11}H_{16}N_2O_2 + H_2O = C_{10}H_{14}N_2O_2 + CH_3.OH$. Durch Kochen von Jaborin mit HCl oder mit Kalilauge (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 224). Entsteht auch bei 48stündigem Kochen von Pilocarpin oder Pilocarpinbaryt mit Wasser; bei 24stündigem Erhitzen von trockenem Pilocarpin auf 120° oder bei $^1/_2$stündigem Erhitzen von trockenem Pilocarpinbaryt auf 120° (H., C., *Bl.* 48, 222). m-Pyridinmilchsäure $C_5H_4N.C(OH.CH_3).CO_2H$ liefert mit PBr_3 m-Pyridinbrompropionsäure $C_5H_4N.CBr(CH_3).CO_2H$. Durch Erhitzen dieser Säure mit Trimethylamin auf 150° entsteht Pilocarpidin (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 233). — Gleicht dem Pilocarpin, wird aber durch überschüssiges $AuCl_3$ nicht gefällt. Verbindet sich mit Alkalien und Erden; die Salze sind gummiartig, löslich in Wasser und in Alkohol von 90%, unlöslich in absolutem Alkohol. Die Salze werden durch CO_2 zerlegt. — Ag. $C_{10}H_{13}N_2O_2$. Nadeln. — $2C_{10}H_{14}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Kleine, rothe Prismen. — $C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Prismen. — $C_{10}H_{14}N_2O_2.AuCl_3$. Dunkelgelbe Blättchen. Schmelzp.: 144—145.°

Methylpilocarpidin. Das Jodmethylat $C_{10}H_{14}N_2O_2.CH_3J$ entsteht leicht bei 60° (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 233). Krystallisirt schwer. — $C_{10}H_{14}N_2O_2.CH_3Cl.AuCl_3$. Grofse, prismatische Nadeln. Schmilzt unter Verlust von CH_3Cl.

2. **Jaborin** $C_{22}H_{32}N_4O_4$. *Vorkommen.* Findet sich, aufser in Pilocarpus-Blättern, im falschen Jaborandi (den Blättern von Piper reticulatum u. a.) (HARNACK, MEYER, *A.* 204, 79). Ist in den Mutterlaugen von der Darstellung des Pilocarpins enthalten. —

Bildung. Entsteht, neben Jaborinsäure, beim Erhitzen von Pilocarpin für sich auf 150° (HARNACK, MEYER; HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 224). — Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. In Aether leichter, in Wasser weniger löslich als Pilocarpin. Wird durch Kalilauge oder HCl in Pilocarpidin umgewandelt. Sehr starke Base. Die Salze sind amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Platindoppelsalz ist in Alkohol leichter löslich als das Platinsalz des Pilocarpins. — Giftig; wirkt ähnlich wie Atropin.

Salze: HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 825. — $2C_{22}H_{32}N_4O_4.PtCl_4$. Gelatinöser Niederschlag. — $C_{22}H_{32}N_4O_4.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — $C_{22}H_{32}N_4O_4.2HCl.PtCl_4$. Niederschlag. — $C_{22}H_{32}N_4O_4.2AuCl_3$. Niederschlag.

Jaborinsäure $C_{19}H_{25}N_3O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Jaborin und Pilocarpidin $C_{10}H_{12}N_2O_3$, bei raschem Erhitzen von Pilocarpin auf 150° (HARDY, CALMELS, *Bl.* 46, 479; 48, 225). Man behandelt das Produkt mit Barytlösung und entfernt, durch Schütteln mit Aether, das Jaborin. Man neutralisirt die Barytlösung durch CO_2, fällt mit $AgNO_3$ und zerlegt das Silbersalz durch H_2S. — Wird durch Kalilauge oder HCl in Pilocarpidin und Pyridinmilchsäure $C_8H_9NO_3$ zerlegt. Gleicht dem Jaborin. — $2C_{19}H_{25}N_3O_5 + PtCl_4$. Zäher Niederschlag. — $2C_{19}H_{25}N_3O_5 + PtCl_4 + 2(C_{19}H_{25}N_3O_5.PtCl_4)$. Gelbes Pulver. — $(C_{19}H_{25}N_3O_5.HCl)_2.PtCl_4$. Zäher Niederschlag. — $C_{19}H_{25}N_3O_5.2AuCl_3$. — $Ag.C_{19}H_{24}N_3O_5$. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Ag.C_{19}H_{24}N_3O_5 + AgNO_3$. Käsiger Niederschlag.

Jabonin $C_9H_{14}N_2 = m\,C_5H_4N.CH(CH_3).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Pilocarpin oder Pilocarpidin mit Baryt (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 231). — Uebelriechendes Oel. Siedep.: 235—240°. — Die Verbindungen $2C_9H_{14}N_2.PtCl_4$, — $(C_9H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$, — $C_9H_{14}N_2.AuCl_3$, — $C_9H_{14}N_2.HCl.AuCl_3$ sind amorph.

64. Piperin $C_{17}H_{19}NO_3 = C_5H_{10}.N.CO.C_4H_4.C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$. *Vorkommen.* Im schwarzen Pfeffer (den nicht völlig reifen Früchten von Piper nigrum *L.*), weifsen Pfeffer (die innersten Kerne von P. nigrum), langen Pfeffer (die unreifen Fruchtkolben von Piper longum *Rumph.*); in den Früchten von Cubeba Clusii *Miquel* (schwarzer Pfeffer von Westafrika) (STENHOUSE, *A.* 95, 106). — *Bildung.* Durch Erwärmen der Benzollösungen von Piperidin und Piperinsäurechlorid (RÜGHEIMER, *B.* 15, 1390). — *Darstellung.* Gepulverter Pfeffer wird 1/4 Stunde lang mit Kalkmilch gekocht, dann im Wasserbade zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Das in den Aether übergegangene Piperin wird aus Alkohol umkrystallisirt (CAZENEUVE, CAILLOT, *J.* 1877, 891). — Pfeffer von Sumatra hält im Mittel 8,10 %, weifser Pfeffer von Singapore 7,15 %, schwarzer Pfeffer von Singapore 9,15 % Piperin (C., C.). — Monokline Säulen (DAUBER, *A.* 74, 204; SCHABUS, *J.* 1854, 525). Schmelzp.: 128—129,5° (RÜGHEIMER). Wenig löslich in kochendem Wasser; in Alkohol leichter löslich als in Aether, leicht in Benzol. Unlöslich in verdünnten Säuren; löst sich in Vitriolöl mit rubinrother Farbe. Inaktiv. Fast geschmacklos; die alkoholische Lösung schmeckt scharf pfefferartig. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Piperidin und Piperinsäure (BABO, KELLER, *J.* 1857, 413). $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4$. — $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.HCl.HgCl_2$. Trikline Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (HINTERBERGER, *A.* 77, 204). — $(C_{17}H_{19}NO_3)_4.2HCl.PtCl_4$. Dunkelorangerothe, monokline Krystalle (WERTHEIM). Sehr wenig löslich in Wasser, unter Zersetzung; ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.HJ.J_2$. Stahlblaue, lange Nadeln (rhombische Prismen). Schmelzp.: 145°. Ziemlich leicht löslich in Weingeist, leicht in CS_2 und sehr leicht in $CHCl_3$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 328).

65. Piturin C_6H_8N (?). *Vorkommen.* In den Blättern und Zweigen einer australischen Drogue, von Anthocercis Hopwoodii (Duboisia Hopwoodii, D. Picturi) abstammend (?) (LIVERSIDGE, *J.* 1881, 958; vgl. GERARD, *J.* 1878, 915). — Flüssig. Riecht nikotinähnlich. Siedep.: 243—244°. — $(C_6H_8N)_2.HCl.5HgCl_2$. Rhombische Prismen.

Nach PETIT (*J.* 1879, 791) ist Piturin identisch mit Nikotin.

66. Protamin $C_9H_{21}N_5O_3$ (?). *Vorkommen.* In den Samenfäden des Lachses zur Zeit der Reife (im December), neben Guanin und Sarkin (MIESCHER, *B.* 7, 376). — *Darstellung.* Das Sekret der Samenfäden wird mit Alkohol erschöpft, dann mit sehr verdünnter Salzsäure (1 procentig) wiederholt kalt ausgezogen und die saure Lösung in Platinchlorid getropft. Der Platinniederschlag wird mit verdünntem Platinchlorid und dann mit absolutem Alkohol gewaschen (MIESCHER; PICCARD, *B.* 7, 1714). — Das freie Protamin, aus der Verbindung mit Phosphormolybdänsäure durch Baryt abgeschieden, ist gummiartig. Löst sich in Wasser mit alkalischer Reaktion; unlöslich in Alkohol und

Aether. Nicht unzersetzt flüchtig. — Die Protaminsalze geben mit gelbem Blutlaugensalz eine milchige Trübung, gebildet durch mikroskopische, halbflüssige Tropfen, die sich in viel Säure lösen. (Charakteristische, empfindliche Reaktion). — $(C_9H_{21}N_5O_3.HCl)_2.PtCl_4$ (M.). Nach PICCARD: $C_{16}H_{32}N_9O_4.2HCl.PtCl_4$. Gelbes Pulver. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in überschüssiger Salzsäure. — Das Nitrat scheidet sich in schweren Tropfen aus, die zu einer krystalloïdischen Masse austrocknen (P.).

67. Ratanhin $C_{10}H_{13}NO_3$. *Vorkommen.* Im amerikanischen Ratanhiaextrakt, das durch Auskochen der Wurzelrinde von Krameria triandra (Peru) mit Wasser bereitet wird (RUGE, *J.* 1862, 493). In Fereira spectabilis (Brasilien) (PECKOLT, *J.* 1869, 773; GINTL, *J.* 1869, 774). — *Darstellung.* Die verdünnte wässerige Lösung des Ratanhiaextraktes wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit, verdunstet und das ausgeschiedene Ratanhin durch Umkrystallisiren aus Ammoniak gereinigt (RUGE). — Grofse Krystalldrusen, aus weichen Nadeln bestehend. 1 Thl. löst sich in 125 Thln. siedenden Wassers, in 2345 Thln. siedenden Alkohols und in 9840 Thln. Alkohol bei 15° (RUGE). Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Homolog mit Tyrosin und diesem in vielfacher Hinsicht ähnlich. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Leicht löslich in NH_3. Färbt sich beim Erhitzen mit einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat rosenroth. Erhitzt man Ratanhin mit einer nicht zu grofsen Menge mäfsig starker Salpetersäure, so erhält man eine rosenrothe Lösung, die blau und endlich grün wird und fluorescirt (KREITMAIR, *A.* 176, 69). (Charakteristisch). Die Sulfonsäure verhält sich gegen Eisenchlorid wie Tyrosinschwefelsäure. Ratanhin wird nicht gefällt durch Bleiessig.

Salze: GINTL. Ra = $C_{10}H_{13}NO_3$. — Die Salze $Na_2.C_{10}H_{11}NO_3$ und $K_2.C_{10}H_{11}NO_3$ sind amorph, zerfliefslich; durch CO_2 zerlegbar. — $Mg.C_{10}H_{11}NO_3$, $Ca.C_{10}H_{11}NO_3$ und $Sr.C_{10}H_{11}NO_3 + 2H_2O$ sind amorph. — $Ba.C_{10}H_{11}NO_3 + 2H_2O$. Gummiähnliche Masse. — $Ag_2.C_{10}H_{11}NO_3$. Mikrokrystallinischer Niederschlag, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. — Ra.HCl. Monokline Säulen; wird durch viel Wasser zersetzt. — $(Ra.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, röthlichgelbe Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Ra.H_2SO_4$. Rhombische Krystalle. — $Ra.H_3PO_4$. Rhombische (?) Prismen.

Ratanhinsulfonsäure $C_{10}H_{12}NO_3(SO_3H) + H_2O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Ratanhin mit 5 Thln. Vitriolöl (RUGE). — Grofse, quadratische Tafeln (aus absolutem Alkohol). Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ba(C_{10}H_{12}NSO_6)_2 + 5H_2O$. Amorph. — $Ba.C_{10}H_{11}NSO_6 + 2^1/_2 H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln.

68. Alkaloïde in den **Remija**-Rinden. Die Rinde von Remija Purdieana *Wedd.* (Provinz Antioquia, Republ. Columbia) hält Cinchonin, Cinchonamin, Concusconin, Chairamin, Conchairamin, Chairamidin und Conchairamidin (HESS, *A.* 225, 211).

1. **Cinchonamin** $C_{19}H_{24}N_2O$. *Vorkommen.* Neben anderen Alkaloiden in der Rinde von Remija Purdieana (ARNAUD, *J.* 1881, 944; *Bl.* 41, 590; HESSE, *A.* 225, 218). — *Darstellung.* Die zerkleinerte Rinde wird mit heifsem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand mit Natron versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter H_2SO_4 und filtrirt den gebildeten Niederschlag (A) ab. Das Filtrat versetzt man mit verdünnter HNO_3, krystallisirt das gefällte Cinchonaminnitrat aus heifsem Alkohol um und zerlegt es dann durch NH_3. Das freie Cinchonamin löst man in Essigsäure, fällt die Lösung mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (HESSE). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184—185° (A.). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, sehr wenig in Wasser und Ligroïn. Die alkoholische Lösung schmeckt sehr bitter und reagirt alkalisch. Wird durch Eisenchlorid oder Chlor + Ammoniak nicht gefärbt. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol von 97% und bei p = 2, t = 15° ist $[\alpha]_D = + 121,1°$ (H.). Beim Erwärmen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Dinitrocinchonamin. Essigsäureanhydrid liefert ein Monoacetylderivat.

Isomer mit Hydrocinchonin (S. 512).

Salze: HESSE. — Cn = $C_{19}H_{24}N_2O$. — Cn.HCl. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser. Hält $1H_2O$ (ARNAUD). — $(Cn.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, sehr wenig löslich in Wasser. — Cn.HBr. Lange, platte Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Cn.HJ. Lange, platte Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Cn.HNO_3$. Kurze Prismen. Schmelzp.: 195°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und heifsem Alkohol, fast unlöslich in salpetersäurehaltigem Wasser. — $Cn.H_2S_2O_3$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cn.H_2SO_4$. Prismen. Für die wässerige Lösung ist bei 15°, bei p = 2,4 $[\alpha]_D = + 34,9°$ und bei p = 6 $[\alpha]_D = 37,4°$. — $Cn_2.H_2SO_4$. Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser. Bei p = 2 und t = 15° ist, für die wässerige Lösung, $[\alpha]_D = + 36,7°$. — Cn.CNSH.

Blättchen und kurze Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Malat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_4H_6O_5 + H_2O$ (Arnaud, *J.* 1883, 1350). — Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_4H_6O_6$. Kurze Prismen. — Citrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_6H_8O_7$ (A.)

Jodmethylat $C_{19}H_{24}N_2O.CH_3J + H_2O$. Cinchonamin verbindet sich, in Gegenwart von Holzgeist, leicht mit Methyljodid (Hesse, *A.* 225, 228). — Derbe Prismen (aus Weingeist). Leicht löslich in Weingeist, wenig in heifsem Wasser. — Die freie Base, aus dem Jodid mit Ag_2O abgeschieden, ist stark alkalisch und geht beim Kochen mit Natronlauge in Methylcinchonamin über. — $C_{19}H_{24}N_2O.CH_3Cl$. Amorph. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $(C_{19}H_{24}N_2O.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Methylcinchonamin $C_{20}H_{26}N_2O = C_{19}H_{23}N_2O(CH_3)$. *Bildung.* Beim Kochen von Cinchonaminmethyljodid mit Alkohol und etwas Natronlauge (Hesse, *A.* 225, 230). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 139°. Fast unlöslich in Wasser; leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $(C_{20}H_{26}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Röthlichgelber, flockiger Niederschlag.

Cinchonaminäthyljodid $C_{19}H_{24}N_2O.C_2H_5J$. Firnissartig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (Hesse, *A.* 225, 231). — $(C_{19}H_{24}N_2O.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbener, amorpher Niederschlag, der sich bald in glänzende Krystalle umsetzt. — $(C_{19}H_{24}N_2O.C_2H_5)_2SO_4$ (bei 100°). Amorphe, blätterige Masse. Leicht löslich in Wasser.

Aethylcinchonamin $C_{19}H_{23}N_2O(C_2H_5) + H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Cinchonaminäthylhydroxyd $C_{19}H_{24}N_2O.C_2H_5(OH)$ oder leichter beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Cinchonaminäthyljodid mit etwas Natronlauge (Hesse, *A.* 225, 233). — Pulver. Hält, nach dem Trocknen im Exsiccator, $^1/_3 H_2O$, schmilzt dann bei 75—78°, wird gegen 100° fest und schmilzt im wasserfreien Zustande gegen 140°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $[C_{19}H_{25}N_2O(C_2H_5).HCl]_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Röthlichgelber, flockiger Niederschlag.

Acetylcinchonamin $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_{19}H_{23}N_2O(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Cinchonamin und Essigsäureanhydrid, in der Wärme (Hesse, *A.* 225, 226). — Amorph. Schmilzt zwischen 80 und 90°. Ziemlich leicht löslich in Essigsäure; wird aus dieser Lösung, durch Alkalien, in amorphen Flocken gefällt, die sich leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$ lösen, aber spärlich in verdünntem HCl. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verseift. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Dinitrocinchonamin $C_{19}H_{22}N_4O_5 = C_{19}H_{22}(NO_2)_2N_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Cinchonamin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) (Hesse, *A.* 225, 227). Man fällt die Lösung mit NH_3, löst den lufttrockenen Niederschlag in heifsem Weingeist und filtrirt nach dem Erkalten ab. Das Filtrat säuert man mit Essigsäure an und fällt mit viel Wasser und Ammoniak. — Gelbe Flocken. Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Essigsäure, etwas schwieriger in verdünnter HCl, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $(C_{19}H_{22}N_4O_5.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag; schwer löslich in kaltem Wasser.

2. **Concusconin** $C_{23}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Remija Purdieana Wedd. (Hesse, *A.* 225, 234). — *Darstellung.* Siehe Cinchonamin (S. 583). Den Niederschlag des Sulfats A digerirt man anhaltend mit verdünnter Sodalösung, löst die an der Luft getrockneten, freien Alkaloide in heifsem Alkohol und giebt 1 Thl. H_2SO_4 auf je 8 Thle. Alkaloïde hinzu. Hierdurch wird Concusconinsulfat gefällt, das man durch verdünnte Natronlauge zerlegt. Das freie Concusconin löst man in kochendem Alkohol von 80%. — Monokline Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Ligroïn, leicht in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aether. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2, t = 15° ist $[\alpha]_D = +40,8°$. Schmilzt bei 144°; wird in höherer Temperatur wieder fest und schmilzt dann bei 206—208°. Wandelt sich bei 140—150° und auch beim Stehen der Lösung in $CHCl_3$ zu einem kleinen Theile in amorphes Concusconin um. Die Lösung in Essigsäure oder HCl färbt sich, auf Zusatz von etwas koncentrirter Salpetersäure, dunkelgrün. Die Lösung in Vitriolöl ist blaugrün und wird beim Erwärmen olivengrün. Die Salze scheiden sich meist gallertartig ab.

Isomer mit Cusconin (s. S. 524). $(C_{23}H_{26}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Gelber, voluminöser Niederschlag, der bald dicht wird. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2.H_2SO_4$. Kleine Prismen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Oxalat $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2.C_2H_2O_4$ (bei 120°). Gallerte, die beim Trocknen an der Luft hornartig wird.

Concusconinmethyljodide. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Concusconin mit Methyljodid, lässt 24 Stunden stehen und erwärmt dann, so scheidet sich das α-Derivat als Krystallpulver aus, das man sofort abfiltrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich, beim Erkalten, das β-Derivat gallertartig ab (Hesse, *A.* 225, 239).

a. α-Derivat $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3J$. Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Kaum löslich in Alkohol, mäfsig löslich in kochendem Wasser und daraus in derben,

kurzen Prismen krystallisirend. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Natron, unverändert gefällt.

Das freie α-Concusconinmethylhydroxyd $C_{23}H_{26}N_2O_4 . CH_3(OH) + 5H_2O$, aus dem Sulfat durch Baryt abgeschieden, krystallisirt aus kaltem Wasser in glasglänzenden Würfeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 202°. Leicht löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, unlöslich in Aether. Reagirt neutral. Die Lösung in Vitriolöl ist farblos, wird aber beim Stehen intensiv grün. — $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3Cl$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3Cl)_2 PtCl_4 + 4H_2O$. Gelblichrother, flockiger, amorpher Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3)_2.SO_4$ (bei 120°). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Für die wässerige Lösung und bei p = 3,764 (wasserfrei) t = 15° ist $[\alpha]_D = + 73°$.

b. β-Derivat $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3J$. Gallertartig. Wird beim Trocknen hornartig. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kochendem Wasser.

Das freie β-Concusconinmethylhydroxyd $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3(OH) + 2^1/_2H_2O$, aus dem Sulfat mit Baryt abgeschieden, ist eine braune Masse, die, nach dem Trocknen im Exsiccator, $2^1/_2H_2O$ enthält. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verhält sich gegen Vitriolöl wie α-Concusconinmethylhydroxyd. — $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3Cl$. Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Salzsäure. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Röthlicher, flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3)_2.SO_4$ (bei 120°). Braune, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser. Optisch inaktiv.

3. **Chairamin** $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Remija Purdieana (HESSE, *A.* 225, 243). — *Darstellung.* Siehe Concusconin (S. 584). Das Filtrat vom schwefelsauren Concusconin wird mit etwas koncentrirter HCl versetzt, das gefällte salzsaure Chairaminhydrochlorid in verdünntem, kochendem Alkohol gelöst und mit NH_3 gefällt. Den Niederschlag krystallisirt man aus verdünntem Alkohol um. — Nadeln oder Prismen. Wird bei 140° wasserfrei und schmilzt dann bei 233°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether. 1 Thl. löst sich bei 11° in 540 Thln. Alkohol (von 97%). Reagirt neutral. Rechtsdrehend. Die Lösung in HCl wird durch etwas koncentrirte HNO_3 dunkelgrün gefärbt. — $C_{22}H_{26}N_2O_4.HCl + H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser und ziemlich schwer in Alkohol. Unlöslich in verdünnten HCl. — $(C_{22}H_{26}N_2O_4 . HCl)_2. PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

4. **Conchairamin** $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Remija Purdieana (HESSE, *A.* 225, 246). — *Darstellung.* Siehe Chairamin (oben). Das Filtrat vom salzsauren Chairamin wird, in der Wärme, mit Rhodankalium versetzt, so lange noch ein krystallinischer Niederschlag entsteht. Den Niederschlag krystallisirt man aus kochendem Alkohol um, zerlegt ihn dann mit Natron und krystallisirt die freie Base wiederholt aus Alkohol um. — Krystallisirt aus kochendem Alkohol mit 1 Mol. H_2O und 1 Mol. C_2H_6O in glänzenden, derben Prismen, die bei 100° den Alkohol und bei 115° das Wasser verlieren. Wird die alkoholische Base, aus der Lösung in Essigsäure, durch NH_3 gefällt, so erhält man sie in krystallinischen Flocken, die, lufttrocken, $1H_2O$ enthalten. Die alkoholhaltige Base schmilzt bei 82—86°, das Hydrat bei 108—110° und die wasserfreie Base bei 120°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether. Die alkoholische Lösung reagirt kaum basisch. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 und t = 15 ist $[\alpha]_D = + 68,4°$. Löst sich in Vitriolöl mit bräunlicher Farbe, die bald intensiv dunkelgrün wird. Die Lösung in Essigsäure oder HCl wird durch etwas koncentrirte HNO_3 dunkelgrün gefärbt. — $C_{22}H_{26}N_2O_4 . HCl + 2H_2O$. Langgestreckte, schiffartig gekrümmte, glasglänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser, fast gar nicht in verdünnter HCl. — $(C_{22}H_{26}N_2O_4HCl)_2. PtCl_4 + 5H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{22}H_{26}N_2O_4.HJ + H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in NaCl und KJ. — $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2.H_2SO_4 + 9H_2O$. Lange, glasglänzende Prismen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser. — $C_{22}H_{26}N_2O_4.CNSH + H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Conchairaminmethyljodide $C_{22}H_{26}N_2O_4.CH_3J + H_2O$ und $+ 3H_2O$. Krystallisirt (aus Alkohol), in der Kälte, mit $3H_2O$ in farblosen Krystallen und in der Wärme mit $1H_2O$ in gelblichen Krystallen, die an der Luft orangeroth werden (HESSE, *A.* 225, 250). — Das freie Conchairaminmethylhydroxyd, aus dem Jodid mit Ag_2O bereitet, ist amorph und leicht löslich in Wasser. — $C_{22}H_{26}N_2O_4.CH_3Cl + 2H_2O$. Große Rhomboëder. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Natron, unverändert gefällt. — $(C_{22}H_{26}N_2O_4 . CH_3Cl)_3 . HCl.2PtCl_{11} + 14H_2O$. Orangefarbene Nadeln; unlöslich in kaltem Wasser.

5. **Chairamidin** $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Remija Purdieana (HESSE, *A.* 225, 253). — *Darstellung.* Siehe Conchairamin (S. 585). Das Filtrat vom Conchairaminrhodanid wird mit Rhodankalium versetzt, bis die Lösung hellbraun geworden ist, und die vom gefällten Harze abfiltrirte Lösung mit NH_3 übersättigt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung schüttelt man mit verdünnter Essigsäure und fällt, durch koncentrirtes Ammoniumsulfat, Chairamidinsulfat und Conchairamidinsulfat. Den Niederschlag löst man in kochendem Wasser, läfst einige Tage stehen, erwärmt dann auf 40°, bis sich alles Gelatinöse gelöst hat, und saugt das ungelöste Conchairamidinsulfat ab. Beim Erkalten scheidet sich gelatinöses Chairamidinsulfat ab, das man noch einmal, in gleicher Weise, mit Wasser behandelt und dann durch NH_3 zerlegt. — Amorphes Pulver. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und schmilzt dann bei 126—128° zu einer dunklen Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 3 (wasserfrei) und t = 15° ist $[\alpha]_D = + 7,3°$. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Stehen dunkelgrün. Die Lösung in Salzsäure wird durch etwas koncentrirte HNO_3 dunkelgrün gefärbt.

6. **Conchairamidin** $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Remija Purdieana (HESSE, *A.* 225, 257). — *Darstellung.* Siehe Chairamidin. Das erhaltene Sulfat wird wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und dann durch NH_3 gefällt. — Scheidet sich aus den Lösungen meist als ein Oel ab, das allmählich krystallinisch erstarrt. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator und schmilzt dann bei 114—115°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Aceton. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 3 und t = 15° ist $[\alpha]_D = - 60°$. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv dunkelgrüner Farbe. Leicht löslich in Essigsäure und in verdünnten Mineralsäuren, aufser Salpetersäure. — $C_{22}H_{26}N_2O_4.HCl + 3H_2O$. Lange Nadeln. — $(C_{22}H_{26}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2.H_2SO_4 + 14H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem.

69. Rhoeadin $C_{21}H_{21}NO_6$. *Vorkommen.* In allen Theilen von Papaver Rhoeas *L.* (HESSE, *A.* 140, 145). — *Darstellung.* Der wässerige Auszug der zerkleinerten Pflanze wird bei gelinder Wärme verdunstet, dann mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung schüttelt man mit Natriumditartratlösung und fällt die wässerige Lösung mit NH_3. Der getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, das Ungelöste in Essigsäure aufgenommen und mit NH_3 gefällt. — Kleine, weifse Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 232°. Sublimirt leicht und unverändert im Kohlensäurestrome in langen Prismen. Löslich bei 18° in 1280 Thln. Aether; in 1100 Thln. kalten Alkohols (von 80%) (HESSE, *A.* 149, 35). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ammoniak und Kalkwasser. Reagirt kaum alkalisch. Löst sich in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure mit purpurrother Farbe (höchst empfindliche Reaktion). Erwärmt man die Lösung, so erfolgt Umwandlung in das isomere Rhoeagenin. Geschmacklos. Nicht giftig. — $(C_{21}H_{21}NO_6.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag; ziemlich leicht löslich in Wasser und Säuren. — $C_{21}H_{21}NO_6.HJ + 2H_2O$. Sehr kleine Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Rhoeagenin $C_{21}H_{21}NO_6$. *Darstellung.* Man kocht Rhoeadin mit verdünnter Schwefelsäure, entfärbt die Lösung durch Thierkohle, fällt mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (HESSE, *A.* 140, 149; 149, 35). — Rektanguläre Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 223°. Löslich in 1500 Thln. Weingeist (von 80%) in 1800 Thln. Aether. Sehr wenig löslich in Wasser und Ammoniak. Nicht sublimirbar. Löst sich leicht in verdünnten Säuren ohne Färbung. Starke Base. — $(C_{21}H_{21}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag; ziemlich löslich in Wasser und Salzsäure. — $C_{21}H_{21}NO_6.HJ$. Kurze Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser.

70. Ricinin. *Vorkommen.* In den Samen von Ricinus communis (TUSON, *J.* 1864, 457; 1870, 877; vgl. WERNER, *J.* 1870, 877). — *Darstellung.* Das wässerige Extrakt der Samen wird mit Alkohol ausgekocht und der Alkohol verdunstet. — Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und Benzol. Die Salze krystallisiren.

71. Samandarin $C_{34}H_{60}N_2O_5$. *Vorkommen.* Im Hautdrüsensekret des Erdsalamanders (Salamandra maculata) (ZALESKY, *Z.* 1867, 62). — *Darstellung.* Der wässerige Auszug des Sekretes wird mit Phosphormolybdänsäure gefällt und der Niederschlag durch Baryt zerlegt. — Sehr leicht veränderlich. Nicht flüchtig. Höchst giftig. Liefert beim Abdampfen mit $PtCl_4$ eine amorphe, blaue, in Wasser unlösliche Masse. — $C_{34}H_{60}N_2O_5.2HCl$.

72. Saphorin. *Vorkommen.* In den Bohnen von Saphora speciosa (Texas) (WOOD, *J.* 1878, 913). Kann den Bohnen durch Alkohol entzogen werden. — Alkalisch reagirende Flüssigkeit. Löslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine blaurothe Färbung. — Das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz krystallisiren gut.

73. Scopoleïn $C_{17}H_{23}NO_8$ (?). *Vorkommen.* In der Wurzel von Scopolia Japonica (EYKMAN, *R.* 3, 173). Wird der Wurzel durch Alkohol entzogen. — Krystalle (aus $CHCl_3$); wird aus den Lösungen der Salze, durch Alkalien, amorph gefällt. Liefert, beim Erhitzen mit Baryt, Atropinsäure (?).

74. Sinapin $C_{16}H_{23}NO_5$. *Vorkommen.* Als Rhodansinapin im weifsen Senfsamen (BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* 84, 10). — *Bildung.* Sinalbin (s. S. 363) zerfällt, beim Behandeln mit Myrosin, in Zucker, Sinapindisulfat und Sinalbinsenföl (WILL, LAUBENHEIMER, *A.* 199, 162). — *Darstellung.* Man kocht den Senfsamen mit Alkohol von 95% aus, koncentrirt die alkoholischen Auszüge und giebt alkoholische Rhodankaliumlösung hinzu. Es krystallisirt Rhodansinapin aus, das man aus Wasser umkrystallisirt (REMSEN, COALE, *Am.* 6, 52). — Das freie Sinapin ist äufserst unbeständig und zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Cholin $C_5H_{15}NO_2$ und Sinapinsäure $C_{11}H_{12}O_5$. — $C_{16}H_{23}NO_5.HCl.HgCl_2$. Glänzende, dünne Prismen (aus heifsem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (W., L.). — $C_{16}H_{23}NO_5.H_2SO_4 + 2H_2O$. Rektanguläre Blättchen; leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol (B., H.). — $C_{16}H_{23}NO_5.CNSH$. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 176° (REMSEN, COALE). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

75. Solanin s. Glykoside S. 364.

76. Sparteïn $C_{15}H_{26}N_2$. *Vorkommen.* In Spartium Scoparium *L.* (STENHOUSE, *A.* 78, 15; MILIS, *A.* 125, 71). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug koncentrirt und dann mit Natronlauge destillirt. Das Destillat neutralisirt man mit HCl, verdunstet die Lösung im Wasserbade zur Trockene und destillirt den Rückstand mit festem Kali. Durch Rektifikation über Natrium, im Wasserstoffstrome, erhält man die Base wasserfrei. — Flüssig. Siedep.: 288° (ST.); 180—181° bei 20 mm (BERNHEIMER, *G.* 13, 451). Siedet im Wasserstoffstrome bei 311—311,5° bei 723 mm (BAMBERGER, *A.* 235, 369). Sehr wenig löslich in Wasser. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; unlöslich in Benzol und Ligroïn (HOUDÉ, *Fr.* 25, 568). Schwerer als Wasser. Riecht schwach nach Anilin, schmeckt sehr bitter. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = -14,6°$ (B.). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Ameisensäure und Oxalsäure (BAMBERGER, *A.* 235, 368; AHRENS, *B.* 20, 2219). Wasserstoffsuperoxyd erzeugt eine Base $C_{15}H_{26}N_2O_2$. Von Sn und HCl wird Sparteïn zu Hydrosparteïn $C_{15}H_{28}N_2$ reducirt. Wird von konc. HJ bei 200° in CH_3J und eine Base $C_{14}H_{24}N_2$ zerlegt. Beim Glühen mit Kalk entstehen C_2H_4, C_3H_6 und p-Pikolin $CH_3.C_5H_4N$ (AHRENS, *B.* 21, 828). Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entsteht Pyridin, p-Pikolin, C_2H_4, C_3H_6, NH_3, HCN u. a. (AHRENS). Reagirt stark alkalisch. Wirkst stark narkotisch. — $C_{15}H_{26}N_2.2HCl.HgCl_2$. Glänzende, rhombische Prismen, fast unlöslich in Wasser und Alkohol (S.). — $C_{15}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Krystallisirt aus Salzsäure in rhombischen Prismen (S.). — $C_{15}H_{26}N_2.2HCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (S., M.). — $C_{15}H_{20}N_2.HJ$. Glänzende Tafeln (BAMBERGER). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $C_{15}H_{26}N_2.2HJ.ZnJ_2$. Feine Nadeln (M.). — Superjodid $C_{15}H_{26}N_2J_3$ oder $C_{15}H_{26}N_2.HJ.J_2$ (?). Wird durch Fällen einer ätherischen Sparteïnlösung mit ätherischer Jodlösung erhalten (BERNHEIMER, *G.* 13, 452). — Grüne Nadeln (aus kochendem Alkohol). Unlöslich in Wasser, Aether und in kaltem Alkohol. — $C_{15}H_{26}N_2.H_2SO_4$. Glasglänzende Säulen; sehr leicht löslich in Wasser (BAMBERGER). — Pikrat $C_{15}H_{26}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus kochendem Alkohol). Wenig löslich in kochendem Wasser und Alkohol (S.).

Jodmethylat $C_{15}H_{26}N_2.CH_3J$ (BAMBERGER, *A.* 235, 375). Glasglänzende, trimetrische (LEPPLER, *A.* 235, 375) Tafeln (aus kaltem Holzgeist).

Jodäthylat $C_{15}H_{26}N_2.C_2H_5J$. *Bildung.* Durch Stehen von Sparteïn mit C_2H_5J (BAMBERGER, *A.* 235, 374). — Glasglänzende, dicke Prismen (aus Wasser). Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Natronlauge.

Verbindung $C_{17}H_{32}N_2J_2 = C_{15}H_{26}N_2.C_2H_5J.HJ$. *Bildung.* Entsteht, neben Sparteïnhydrojodid, beim Erhitzen von Sparteïn mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° (MILLS, *A.* 125, 175; BAMBERGER, *A.* 235, 371). — Glänzende Prismen (aus kaltem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Natronlauge zersetzt, unter Abscheidung von Sparteïn und anderen Körpern. Silberoxyd

scheidet eine stark kaustische Base ab, welche mit C_2H_5J Diäthylsparteïn (?) liefert. — $C_{15}H_{26}N_2.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$. Halbkrystallinischer Niederschlag, löslich in Wasser und Alkohol.

Hydrosparteïn $C_{15}H_{28}N_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Sparteïn mit Sn und HCl (AHRENS, *B.* 20, 2218). — Dickflüssig. Siedep.: 281—284°. Giebt ein öliges Nitrosoderivat. — $C_{15}H_{28}N_2.2HCl.PtCl_4$. Krystalle. Schwärzt sich gegen 239°. — Das $HgCl_2$-Doppelsalz schmilzt nicht bei 250°. — Das Golddoppelsalz zersetzt sich bei 175° unter Gasentwickelung. — Das Pikrat krystallisirt in Nadeln, die bei 123—125° schmelzen. — Das Sulfat ist ein Syrup.

Base $C_{15}H_{26}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Sparteïn in Wasserstoffsuperoxyd (AHRENS, *B.* 20, 2220). Man schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus (um Sparteïn zu entfernen), neutralisirt dann mit H_2SO_4 und dampft ein. Der Rückstand wird durch Baryt zerlegt und der überschüssige Baryt durch CO_2 entfernt. — Syrup. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Aether. Reagirt stark alkalisch. — $C_{15}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Kugelförmige, kleine Krystalle. Zersetzt sich völlig bei 245°. — $C_{15}H_{26}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 143—146°. — Das $HgCl_2$-Doppelsalz bildet Nadeln, die bei 133° schmelzen. — Das Hydrojodid schmilzt bei 121—122° unter Schwärzung. — Das Sulfat ist ein Syrup. — Das Pikrat bildet Warzen, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen.

Base $C_{14}H_{24}N_2$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 200° von 1 Thl. Sparteïn mit 7—8 Thln. Jodwasserstoffsäure (von 57 %) (AHRENS, *B.* 21, 826). — Flüssig. Siedep.: 276°. Liefert ein Nitrosoderivat. — Das Platindoppelsalz schwärzt sich bei 230°. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 157°.

77. Alkaloïde in den Samen von **Strophantus hispidus.** 1. **Strophantin.** Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol. Neutral. Giftig (HARDY, GALLOIS, J. 1877, 945).

2. **Ineïn.** Nicht giftig (H., G.).

78. Alkaloïde der **Strychnosarten.**

1. **Strychnin** $C_{21}H_{22}N_2O_2$. *Vorkommen.* In den Krähenaugen (Brechnüssen, den Samen der Früchte von Strychnos nux vomica) (PELLETIER, CAVENTOU, *Berz. Jahresb.* 1, 95; 3, 171). In Upas Tieuté, dem Extrakte von Strychnos Tieuté (dient den Eingeborenen der Inseln im ostindischen Archipel als Pfeilgift) (PELLETIER, CAVENTOU, *Berz. Jahresb.* 5, 237). In den Ignatiusbohnen (den Samen von Strychnos Ignatii). Im Lignum colubrinum (BERDENIS, *J.* 1866, 710). — *Darstellung.* Die Krähenaugen werden mit wässerigem Alkohol ausgekocht, die Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Bleizucker gefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit, dann mit Magnesia vermischt und stehen gelassen. Den Niederschlag kocht man mit Alkohol aus und erhält zunächst Krystalle von Strychnin, während Brucin gelöst bleit. Zur Reinigung wird das Strychnin an Salpetersäure gebunden (WITTSTEIN). — Man zieht die Krähenaugen mit ½procentiger Schwefelsäure aus, koncentrirt den Auszug stark, vermischt ihn mit dem 6fachen Volumen Alkohol und etwas Bleizucker, destillirt aus dem Filtrate den Alkohol ab und fällt Strychnin und Brucin durch Magnesia oder Kalk. — Die Ignatiusbohnen sind viel reicher an Strychnin als die Krähenaugen. — Rhombische Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 516; KENNGOTT, *J.* 1855, 567). Schmelzp.: 284° (CLAUS, GLASSNER, *B.* 14, 773). Schmelzp.: 268°; siedet unzersetzt bei 270° bei 5 mm (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 6, 858). Spec. Gew. = 1,359 bei 18° (CLARKE, *B.* 12, 1399). Linksdrehend; dreht, in Fuselöl gelöst, zweimal so stark als in der Lösung in Alkohol oder $CHCl_3$ (HOORWEG, *A.* 166, 76). Das specifische Drehungsvermögen beträgt in den neutralen Salzen etwa — 36° (TYKOCINER, *R.* 1, 146). Löslich in etwa 7000 Thln. kalten Wassers. Es lösen 100 Thle. Benzol 0,607 Thle.; 100 Thle. Alkohol (von 95 %) 0,936 Thle.; 100 Thle. Aether 0,08 Thle; 100 Thle. Fuselöl 0,55 Thle. krystallisirten Strychnins (DRAGENDORFF, *J.* 1865, 739). Wasser löst bei 14,5° 0,025 %; absoluter Alkohol bei 8,25° 0,302 %, bei 56° — 0,975 % und bei 78° — 1,846 %; Isoamylalkohol bei 11,75° — 0,525 % und bei 98,5° — 4,262 % (CRESPI, *G.* 13, 175). Bei der trockenen Destillation des Strychnins entweichen Wasserstoff, NH_3, C_2H_4, C_2H_2 und wenig Carbazol (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 7, 614). Beim Erhitzen von 1 Thl, Strychnin mit 10 Thln. Zinkstaub bis zur Schmelzhitze des Bleies entstehen Wasserstoff und eine Verbindung $C_{21}H_{22}N_2O$. Erhitzt man das Gemenge bis zur Rothgluth, so werden, statt dieser Verbindung, Wasserstoff, NH_3, C_2H_4, C_2H_2 und Carbazol erhalten (LÖBISCH, SCHOOP). Beim Destilliren von Strychnin über KOH wird Indol gebildet (GOLDSCHMIDT, *B.* 15, 1977). Beim Glühen von salzsaurem Strychnin mit Kalk entstehen: NH_3, C_2H_4, β-Pikolin C_6H_7N, Skatol und andere Basen (STÖHR, *B.* 20, 810, 1108, 2729). Beim Erhitzen von Strychnin mit Natronkalk entstehen Carbazol

$C_{12}H_9N$, Skatol und β-Methylpyridin (LÖBISCH, MALFATTI, *M.* 9, 626). PCl_5 erzeugt β-Trichlorstrychnin. Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung wird die Hälfte des Stickstoffes als NH_3 ausgetrieben (WANKLYN, GAMGEE, *J* 1868, 296). Daneben werden CO_2, Oxalsäure und eine krystallisirte Säure (Schmelzp.: 194—195°) gebildet (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 2, 179). Bei der Oxydation von salzsaurem Strychnin mit $KMnO_4$ entsteht amorphe Strychninsäure $C_{11}H_{11}NO_3 + H_2O$ (?) (HANRIOT, *J.* 1883, 1340; PLUGGE, *R.* 2, 270). Mit salpetriger Säure entstehen Tetroxy- und Pentoxystrychnin. Beim Kochen von Strychnin mit Salpetersäure entweicht 1 Mol. CO_2, und es entsteht Kakostrychnin; beim Kochen einer alkoholischen Strychninlösung mit HNO_3 wird Dinitrostrychnin gebildet. Beim Kochen mit starker Salpetersäure entsteht Pikrinsäure (SHENSTONE, *Soc.* 47, 142). Liefert mit CrO_3 und H_2SO_4 dieselbe Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$, welche auch bei der Oxydation von Brucin entsteht (HANSSEN, *B.* 18, 1917). Kocht man Strychnin längere Zeit mit koncentrirter Salzsäure, so entsteht eine krystallisirte Säure $C_{16}H_{11}N_4O_{15}$ (?), die oberhalb 300° unter Zersetzung schmilzt und eine rothe amorphe Salze liefert (R. SCHIFF, *J.* 1878, 910). Chlor und Brom wirken auf Strychnin substituirend. Beim Erhitzen von Strychnin mit Barytwasser auf 135—140° entstehen Dihydrostrychnin $C_{21}H_{26}N_2O_4$ und Trihydrostrychnin $C_{21}H_{28}N_2O_5$. Bei der Destillation mit Zinkstaub werden flüssige Basen erhalten: 1. γ-Lutidin C_7H_6N; Siedep.: 185°; 2. Siedep.: 240—250°; 3. Siedep.: 292° (SCICHILONE, MAGNANINI, *G.* 12, 444). — Strychnin schmeckt sehr bitter. Starkes Gift. — Die Salze werden aus der wässerigen Lösung durch Säuren gefällt.

Reaktionen. Strychnin wird mit Vitriolöl übergossen, 1 Tropfen Salpetersäure hinzugegeben und dann ein Körnchen Bleisuperoxyd. Es entsteht eine blaue Färbung, die bald violett, roth und schliefslich gelb wird (MARCHAND, *Berz. Jahresb.* 24, 400). Statt des Bleisuperoxyds wendet man besser rothes Blutlaugensalz (DAVY, *A.* 88, 402) oder $K_2Cr_2O_7$ an (OTTO, *A.* 60, 273). Bei Gegenwart von organischen Substanzen (Chinin, Morphin und besonders von Zucker) bleibt die Reaktion mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 entweder ganz aus oder wird doch sehr geschwächt (BRIEGER, *J.* 1850, 617), wenn man nicht die Substanz zuerst mit Vitriolöl befeuchtet und dann das Kaliumdichromat zufügt (VOGEL, *J.* 1853, 686). Zum Nachweise des Strychnins benutzt man am besten ein frisch bereitetes, erkaltetes Gemisch aus 0,01 g $K_2Cr_2O_7$, 5 ccm H_2O und 8,15 ccm H_2SO_4 (spec. Gew. = 1,84) (FLÜCKIGER, *Fr.* 28, 102). Enthält das Strychnin 10 Mal mehr Brucin beigemengt, so bleibt die charakteristische Strychninreaktion aus. Man wäscht dann das feste Alkaloïdengemisch auf dem Filter mit Chlorwasser, so lange dieses noch eine Röthung bewirkt. Hierdurch wird alles Brucin entfernt und es bleibt nur Strychnin auf dem Filter. — Weit empfindlicher als $K_2Cr_2O_7$ ist Ceroxyduloxyd (SONNENSCHEIN, *Fr.* 9, 495). Dasselbe giebt mit Strychnin und Vitriolöl eine viel länger andauernde Blaufärbung, die erst nach einigen Minuten violett und dann dauernd fast kirschroth wird. Für den mikrochemischen Nachweis von Strychnin eignet sich eine frisch bereitete, gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ceroxyd in Schwefelsäure, welche durch Strychnin vorübergehend violettblau gefärbt wird (LINDT, *Privatmittheilung*). [Die zu untersuchenden Pflanzentheile sind zunächst mit Ligroïn (Siedep.: 45°) und dann mit absolutem Alkohol auszukochen.] — Ebenso soll eine Lösung von 1 Thl. $KMnO_4$ in 2000 Thln. Schwefelsäure ein sehr empfindliches Gemisch sein (WENZELL, *Fr.* 10, 226). Dasselbe ist aber nur bei reinem Strychnin verwendbar (SEDGWICK, *Fr.* 20, 421). — Beim Uebergiefsen von Strychnin mit einigen Tropfen einer Lösung von 1 Thl. vanadinsaurem Ammoniak in 1000 Thln. $H_2SO_4.H_2O$ entsteht eine blaue Färbung, die allmählich zinnoberroth wird. Setzt man nun etwas Kalilauge hinzu, so wird die Lösung dauernd rosabis purpurroth. Diese empfindliche Reaktion gelingt auch in Gegenwart anderer Alkaloïde (MANDELIN, *Fr.* 23, 240). — Nachweis von Strychnin in gerichtlich-chemischen Analysen: OTTO, *J.* 1856, 755; RODGERS, GIRDWOOD, *J.* 1357, 603; J. ERDMANN, *A.* 122, 360; JANSSENS, *Fr.* 4, 48. Nachweis von Strychnin in thierischen Stoffen: CLOETTA, *Z.* 1866, 318. Für den Nachweis von Strychnin (im Bier u. s. w.) ist die Thatsache von grofsem Werthe, dass man das freie Strychnin aus seinen Lösungen durch Thierkohle entziehen kann (HOFMANN, GRAHAM, *A.* 83, 39).

Trennung des Strychnins von Morphin: NEUBAUER, *Fr.* 9, 240.

Bestimmung von Strychnin und Brucin (in Krähenaugen u. s. w.). Die Substanz wird dreimal mit 8 Thln. sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 80) ausgekocht, die Lösung mit Magnesia neutralisirt, zum Syrup verdampft und erst mit Alkohol von 90% und dann mit Alkohol von 65% ausgekocht. Die auf $^1/_5$ eingeengte Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) neutralisirt und mit Benzol ausgeschüttelt. Man übersättigt nun mit Magnesia, schüttelt wieder mit Benzol aus, verdunstet die Benzollösung und wägt den Rückstand (DRAGENDORFF, *Z.* 1866, 27).

Hydrat (Strychnol) $C_{21}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$) im Vakuum getrocknet. *Bildung.* Man erwärmt 1 Stunde lang auf dem Wasserbade 30 g Strychnin mit 30 g Natriumäthylat und 150 ccm absolutem Alkohol, fügt dann 50 ccm Wasser hinzu und verjagt den Alkohol, wobei sich ein Oel über der Natronlauge abscheidet. Man giefst die Natronlauge ab, löst das Oel in Wasser und sättigt das in Lösung befindliche Natron durch CO_2. Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, mit koncentrirtem wässrigem NH_3 übergossen und Ammoniakgas eingeleitet, bis Lösung erfolgt. Die Lösung fällt man durch Einleiten von Luft (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 7, 83). — Mikroskopische Krystalle. Kann durch Trocknen nicht in Strychnin umgewandelt werden. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether und in kaltem alsolutem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Ammoniaksalzen. Löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und wandelt sich, beim Kochen damit, in Strychnin um. Leicht löslich in Kalilauge und in koncentrirtem wässrigem Ammoniak. Reducirt langsam, in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung. Die Lösung in verdünnter HNO_3 wird auf Zusatz eines Tropfens Vitriolöl karminroth. Giebt mit $H_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ nicht die Strychninreaktion.

Salze: NICHOLSON, ABEL, *A.* 71, 84. St = $C_{21}H_{22}N_2O_2$. — St.4HFl + $2H_2O$. Lange, rhombische Säulen (ELDERHORST, *A.* 74. 77). — St.HCl + $1^1/_2H_2O$. Nadeln (REGNAULT, *A.* 26, 17). Reagirt neutral (N., A.). Wird aus der wässerigen Lösung durch HCl gefällt (HANRIOT, BLAREZ, *J.* 1883, 1340). — $(St.HCl)_2.ZnCl_2$. Quadratische Tafeln, krystallisirt auch mit $1H_2O$ in glasglänzenden Prismen (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 599). — St.HCl. $HgCl_2$. Krystalle; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — St.$HgCl_2$. Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — St.HCl.$2Hg(CN)_2$. Glänzende Tafeln (BRANDIS, *A.* 66, 268). — $(St.HCl)_2.PdCl_2$. Dunkelbraune Nadeln. — $(St.HCl)_2.PtCl_4$. Gelblichweifser Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. Scheidet sich aus der Lösung in heifsem, verdünntem Alkohol in mussivgoldglänzenden Krystallen ab. Hält $1^1/_2$ oder $1H_2O$ (SCHMIDT, *A.* 180, 295). Spec. Gew. = 1,779 bei 13,5° (CLARKE, *B.* 12, 1399). — St.HCl.$AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag. Löst sich in Alkohol und krystallisirt daraus in hellorangefarbenen Krystallen. — St.$HClO_4 + H_2O$. Kleine, rhombische Prismen; wenig löslich in kaltem Wasser (BOEDEKER, *A.* 71, 62). — St.HBr. — St.HJ. Niederschlag; sehr wenig löslich in Wasser. — St.HJ.J_2. Röthlichbraune Prismen (aus Alkohol) (TILDEN, *J.* 1865, 454). Rhombische Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 156). Löslich in 14000 Thln. Wasser bei 15°, ziemlich leicht in heifsem Alkohol (JÖRGENSEN, *J.* 1867, 526). — St.HJ. HgJ_2. Hellgelbe, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser (JÖRGENSEN). — St.HNO_3. Nadeln.

$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.H_2S_6$. *Bildung.* Beim Vermischen einer alkoholischen Strychninlösung mit einer alkoholischen Lösung von Mehrfachschwefelammonium (HOFMANN, *B.* 1, 81; 10, 1087); beim Stehenlassen einer mit H_2S gesättigten alkoholischen Strychninlösung (E. SCHMIDT, *A.* 180, 288). — Orangerothe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2. Scheidet, beim Uebergiefsen mit koncentrirter Salzsäure, flüssigen Schwefelwasserstoff H_2S_2 (?) aus. — $St_2.H_2S_2O_3 + 3H_2O$. Grofse, rhombische Tafeln. Löslich in 114 Thln. kalten Wassers. Verliert bei 100° $2H_2O$ (HOW, *J.* 1855, 571). — $St_2.H_2SO_4$. Grofse, vierseitige Prismen (N., A.). Krystallisirt mit $6H_2O$ in Quadratoktaëdern (RAMMELSBERG, *B.* 14, 1232; vgl. *J.* 1857, 415; DESCLOIZEAUX). Scheidet sich aus heifsen Lösungen mit $5H_2O$ in langen, dünnen, monoklinen Prismen ab (RAMMELSBERG; DESCLOIZEAUX; SCHABUS, *J.* 1854, 516). — St.$H_2SO_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln (RAMMELSBERG). Wird aus der wässerigen Lösung durch H_2SO_4 ausgefällt (HANRIOT, BLAREZ, *J.* 1883, 1340). — $St_2.H_2SO_4 + 2HgCl_2$. — $St_2.H_2CrO_4$ (bei 100°). Orangegelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

St.$H_3PO_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln, löslich in 5—6 Thln. Wasser (ANDERSON, *A.* 66, 56). — $St_2.H_3PO_4 + 9H_2O$. Grofse, rektanguläre Tafeln (ANDERSON). — $St_2.As_2O_3$. Mattweifse Würfel (aus absolutem Alkohol). Löslich in 35 Thln. kalten und in 10 Thln. siedenden Wassers (CERESOLI, *Z.* 1865, 538).

Oxalat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4$. Wasserfrei (N., A.). Hält $4^1/_2H_2O$ (EDLERHORST, *A.* 74, 83). — Dioxalat $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_2H_2O_4$. — Succinat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_4H_6O_4 + 6^1/_2H_2O$ (CRESPI, *G.* 13, 176). — Pyrotartrat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_5H_8O_4 + 3^1/_2H_2O$ (CRESPI). — Malat $(C_{21}H_{22}N_{22}O)_2.C_4H_6O_5 + 3^1/_2H_2O$ (CRESPI). — Tartrat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6$. Wasserfrei (N., A.). Hält $4H_2O$ (ARPPE, *J.* 1851, 471); hält $7H_2O$ (PASTEUR, J. 1853, 421). — Ditartrat $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Etwas schwerer löslich als das neutrale Salz (ARPPE). Bleibt in absolutem Alkohol klar, während das ebenso zusammengesetzte Salz der Linksweinsäure darin undurchsichtig wird (PASTEUR). — $C_{21}H_{22}N_2O_2$. $C_4H_5(SbO)O_6$. *Darstellung.* Durch Kochen von Brechweinstein mit Strychnin (STENHOUSE, *A.* 129, 25. — Nadeln. — $C_{21}H_{22}N_2O_2.Hg(CN)_2$. Kleine Prismen. — $(C_{21}H_{22}N_2O_2$. $HCN)_4.Fe(CN)_2 + 8H_2O$. Blassgelbe, rechtwinklige, vierseitige Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (BRANDIS, *A.* 66, 257). — $C_{21}H_{22}N_2O_2$.HCN.$Fe(CN)_2 + 2^1/_2H_2O$.

Amorpher Niederschlag (BRANDIS). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN)_3.Fe(CN)_3 + 6H_2O$. Kleine, goldgelbe Säulen (BRANDIS). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN)_3.Co(CN)_3 + 4H_2O$ (LEE, *J.* 1871, 309). — $Ni_3(CN)_{12}(C_{21}H_{22}N_2O_2)_6H_6 + 8H_2O$ (LEE). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN)_2.Pt(CN)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol) (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 394). — Cyanurat $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_3H_3N_3O_3 + H_2O$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 295° (CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] 38, 229). Etwas löslich in kochendem Wasser. — Semicyanurat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_3H_3N_3O_3 + H_2O$. Kleine Säulen. Schmilzt unter Zersetzung bei 287° (CL., P.). Ziemlich löslich in Alkohol. — $C_{21}H_{22}N_2O_2.CNSH$. Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser (DOLLFUS, *A.* 65, 221). — $2C_{21}H_{22}N_2O_2.2H_2PtCNS_6$. Rothe Krystalle, erhalten durch Verdunsten der Lösung von Strychninplatinchlorid in KCNS (CLARKE, OWENS, *Am.* 3, 351).

Verbindung mit Jodoform $3C_{21}H_{22}N_2O_2 + CHJ_3$. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Ziemlich unbeständig (LEXTRAIT, *J.* 1881, 961).

Alloxanstrychnindisulfit $C_{21}H_{22}N_2O_2 + H_2SO_3 + C_4H_2N_2O_4 + H_2O$. Kleine Prismen (PELLIZZARI, *A.* 248, 150).

Methylstrychnin $C_{21}H_{22}(CH_3)N_2O_2.OH + 4H_2O$ (STAHLSCHMIDT, *J.* 1859, 395). *Bildung.* Das Jodür entsteht beim Erhitzen von Strychnin mit überschüssigem Methyljodid. — Die freie Base, aus dem Sulfat mit Baryt abgeschieden, bildet rhombische Krystalle, die bei 130° $1H_2O$ zurückhalten. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Stark alkalisch. Bildet mit $K_2Cr_2O_7$ (oder PbO_2) und H_2SO_4 eine braune, in Wasser mit rother Farbe lösliche Masse Schmeckt nicht bitter. Sehr wenig giftig (vgl. BROWN, FRASER, *J.* 1868, 757). — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl + 2H_2O$. Lange Prismen. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl + 2^1/_2HgCl_2$. — $(C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl.AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Br$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.J$. Perlmutterglänzende Blättchen, löslich in 212 Thln. kalten Wassers. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.J.J_2$. Rothbraune, diamantglänzende Tafeln. Schwer löslich in kochendem Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 157). — $C_{22}H_{25}N_2O_2.NO_3$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{22}H_{25}N_2O_2)_2.SO_4 + 5H_2O$. Blättchen. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.HSO_4$. Blättchen. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.H_2PO_4 + 2H_2O$. — $(C_{22}H_{25}N_2O_2.CN)_2.Fe(CN)_2$.

Aethylstrychnin $C_{21}H_{22}(C_2H_5)N_2O_2.OH + 2H_2O$ (HOW, *A.* 92, 338). *Bildung.* Aus dem Jodür mit Ag_2O. — Kleine Prismen. Reagirt stark alkalisch. Zersetzt sich bei 100°. Giebt mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ dieselbe Reaktion wie Strychnin. — $(C_{23}H_{27}N_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{23}H_{27}N_2O_2.J$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Strychnin mit Aethyljodid und Weingeist auf 100°. — Nadeln (aus siedendem Wasser). Löslich bei 15° in 170 Thln. und in 50—60 Thln. siedenden Wassers. Wird durch koncentrirte Kalilauge nicht verändert. — $C_{23}H_{27}N_2O_2.J.J_2$. Gleicht ganz dem Methylstrychninderivat (JÖRGENSEN). — $C_{23}H_{27}N_2O_2.NO_3$. Prismen. — $C_{23}H_{21}N_2O_2.HCrO_4 + H_2O$. Goldgelbe Tafeln. — Carbonat $C_{23}H_{27}N_2O_2.HCO_3$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_2H_5.CN$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 105° (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2748). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Entwickelt mit Säuren, selbst mit CO_2, Blausäure. Wird durch Kalilauge erst bei höherer Temperatur zersetzt.

Isoamylstrychnin $C_{21}H_{22}(C_5H_{11})N_2O_2.OH$ (HOW, *A.* 92, 343). — $C_{26}H_{33}N_2O_2.Cl + 4H_2O$. Dicke schiefrhombische Prismen. Wird nicht durch Kali zerlegt. — $C_{26}H_{33}N_2O_2J.J_2$. Gleicht dem Methylstrychninsalz (JÖRGENSEN). — $C_{26}H_{33}N_2O_2J.J_4$. Fast schwarze, glänzende Prismen und Nadeln. Ziemlich löslich in Weingeist (JÖRGENSEN). — $C_{26}H_{33}N_2O_2.HCrO_4$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag.

Strychnin und Aethylenbromid (MENETRIÈS, *J.* 1861, 542). **Strychninbromäthyliumbromid** $C_{23}H_{26}N_2O_2.Br_2 = C_{21}H_{22}N_2O_2(C_2H_4Br).Br$. *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen von Strychnin mit Aethylenbromid und Alkohol auf 100°. — Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Weingeist. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Strychnin. Tauscht, beim Behandeln mit Silbersalzen, nur ein Bromatom aus. Durch Ag_2O werden aber beide Bromatome eliminirt. Durch Behandeln des Sulfates mit Baryt erhält man die freie, nicht krystallisirbare Base $C_{21}H_{22}(C_2H_4.Br)N_2O_2.OH$. — $(C_{23}H_{26}BrN_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellorangegelber Niederschlag. — $C_{23}H_{26}BrN_2O_2.NO_3$. Feine Nadeln. — $C_{23}H_{26}BrN_2O_2.HSO_4$.

Vinylstrychnin $C_{23}H_{26}N_2O_3 = C_{21}H_{22}(C_2H_3)N_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln des Bromids $C_{21}H_{22}(C_2H_4.Br)N_2O_2.Br$ mit Silberoxyd (MÉNÉTRIÈS, *J.* 1861, 544). — Reagirt stark alkalisch. Chlorgas in die wässerige Lösung von Vinylstrychnin geleitet, fällt pulveriges **Vinyltrichlorstrychnin** $C_{23}H_{21}Cl_3N_2O_2$, das sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst. — Durch Abdampfen mit Salpetersäure liefert Vinylstrychnin einen orangerothen Körper $C_{23}H_{23}(NO_2)N_2O_2.HNO_3$ (?). — $(C_{23}H_{25}N_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellorangegelber Niederschlag. — $C_{23}H_{25}N_2O_2.HCrO_4$. Gelber Niederschlag.

Aethoxylstrychnin $C_{23}H_{28}N_2O_4 + 2^1/_2H_2O = OH.CH_2.CH_2(C_{21}H_{22}N_2O_2).OH + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von (10 Thln.) Strychnin mit (2,4 Thln.)

Glykolchlorhydrin $OH.C_2H_4.Cl$ und Weingeist auf 120—160° (MESSEL, *A.* 157, 7). — Die freie Base, aus dem Sulfat mit Baryt abgeschieden, bildet kleine Krystallbüschel. Leicht löslich in Wasser; reagirt stark alkalisch. — $C_{23}H_{27}N_2O_3.Cl + H_2O$. Seideglänzende Büschel. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Strychnin. — $(C_{23}H_{27}N_2O_3.Cl)_2.PtCl_4$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. — $(C_{23}H_{27}N_2O_3)_2.SO_4 + 2H_2O$. Krystalle, in Wasser äufserst leicht löslich.

Benzylstrychnin. Das Chlorid $C_{21}H_{22}N_2O(C_6H_5.CH_2Cl) + H_2O$ entsteht beim Kochen von Strychnin mit Benzylchlorid und absolutem Alkohol (GARZAROLLI, *Privatmitth.*). Es krystallisirt aus Wasser in kurzen, dicken Prismen oder in kleinen, glänzenden Tafeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 262—263° unter totaler Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Sehr giftig. — Das freie **Benzylstrychnin** $C_{21}H_{22}N_2O.C_7H_7(OH)$, aus dem Chlorid durch Ag_2O abgeschieden, bildet seideglänzende Blättchen. Beim Behandeln des Chlorides mit $KMnO_4$ entsteht viel Benzoësäure. — $(C_{21}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl)_2.PtCl_4$. Fleischrother, amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 215—216°. — $C_{21}H_{22}N_2O.C_7H_7.NO_3$. Glänzende, kleine Prismen oder Tafeln. Schmilzt bei 262—265° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich. — $(C_{21}H_{22}N_2O.C_7H_7)_2.Cr_2O_7$. Orangerothe, mikroskopische Säulen. Sehr schwer löslich, selbst in siedendem Wasser. — Rhodanid $C_{21}H_{22}N_2O.C_7H_7(SCN)$. Nadeln. Schmelzp.: 236—237°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Diacetylstrychnin $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$ (?). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei längerem Kochen von Strychnin mit überschüssigem Essigsäureanhydid (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 655). — Amorph. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit HCl.

Nach LÖBISCH und SCHOOP (*M.* 6, 859) existirt weder ein Diacetylstrychnin, noch ein Benzoylstrychnin (s. u.).

Acetoxylstrychnin $C_{23}H_{24}N_2O_4 = C_{21}H_{22}N_2O_2\left\langle {O \atop CH_2} \right\rangle CO$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 1 Thle. Chloressigsäure mit 3 Thln. Strychnin auf 180° (ROEMER, *Z.* 1871, 435). — Die freie Base, aus dem salzsauren Salz mit NH_3 abgeschieden, bildet Krystallbüschel. — $(C_{23}H_{25}N_2O_4.Cl)_2.PtCl_4$. Unlöslich in Wasser.

Benzoylstrychnin $C_{28}H_{26}N_2O_3 = C_{21}H_{21}(C_7H_5O)N_2O_2$. *Bildung.* Aus Strychnin und Benzoylchlorid (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 353). — Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; unlöslich in Säuren.

Strychninacetylchlorid $C_{23}H_{25}N_2O_3Cl = C_{21}H_{22}N_2O_2.C_2H_3OCl$. *Bildung.* Aus Strychnin und Acetylchlorid (KONRAD, *J.* 1874, 876). — $(C_{23}H_{25}N_2O_3Cl)_2.PtCl_4$.

Strychninchloraceton $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_3H_5ClO$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 10 Thln. Strychnin mit 2½ Thln. Chloraceton und Alkohol auf 130—140° (KONRAD). — Krystallbüschel. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 6,5 Thle. Die wässerige Lösung wird nicht gefällt durch Alkalien. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 die Strychninreaktion. — $(C_{24}H_{27}N_2O_3Cl_2)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Ag_2SO_4 oder verdünnter Schwefelsäure das entsprechende Sulfat, welches durch Behandeln mit überschüssiger Schwefelsäure in Disulfat $C_{25}H_{27}N_2O_3Cl.HSO_4 + 1^1/_2H_2O$ übergeht. Das Sulfat liefert mit Baryt

Strychninoxyaceton $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_3H_6O_2$, das krystallinisch ist.

Chlorstrychnin $C_{21}H_{21}ClN_2O_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von salzsaurem Strychnin (LAURENT, *A.* 69, 14). Man fällt die Lösung mit NH_3 und entzieht dem Niederschlage die gechlorten Strychnine durch Alkohol. Dieselben werden mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei nur Mono- und Dichlorstrychnin in Lösung gehen. Man verdunstet die Lösung und erhält zunächst salzsaures Chlorstrychnin, das man behufs Reinigung in das Sulfat überführt (RICHET, BOUCHARDAT, *J.* 1880, 996). — Krystalle (aus 50-procentigem Alkohol). Leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol und $CHCl_3$. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = -104,6°$, für die Lösung in verdünnten Säuren = — 38,75°. Liefert mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 eine purpurrothe, mit Salpeterschwefelsäure eine dunkelkirschrothe Färbung. Geht, bei einstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge, in Trihydrochlorstrychnin über, das sich mit Salpeterschwefelsäure violett färbt. — Chlorstrychnin verbindet sich mit Säuren, doch werden die Salze durch Wasser theilweise zersetzt. Das Platindoppelsalz ist ein fast weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — Chlorstrychnin besitzt dieselben toxischen Eigenschaften wie Strychnin. — $(C_{21}H_{21}ClN_2O_2)_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Krystallinisch.

Dichlorstrychnin $C_{21}H_{20}Cl_2N_2O_2$. *Darstellung.* Das salzsaure Salz findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des salzsauren Monochlorstrychnins (RICHET, BOUCHARDAT). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Löst sich in verdünnten Säuren, ohne Salze zu bilden. Liefert, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, Trihydrodichlorstrychnin.

Trichlorstrychnin $C_{21}H_{19}Cl_3N_2O_2$. a. α-Derivat. *Bildung.* Wird bei vollständiger Sättigung einer Lösung von salzsaurem Strychnin durch Chlorgas gefällt (RICHET, BOUCHARDAT). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Aether und $CHCl_3$, schwer in Alkohol, nicht in Wasser. Färbt sich mit Salpeterschwefelsäure purpurroth. Liefert, beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung, Trihydrotrichlorstrychnin. Verbindet sich nicht mit Säuren.

b. β-Derivat. *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem Strychnin mit ($CHCl_3$ und) überschüssigem PCl_5 (STÖHR, *B.* 20, 813). — Amorph. Kräftige Base. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$, sowie mit HNO_3 und H_2SO_4 dieselben Reaktionen wie Strychnin. — $C_{21}H_{19}Cl_3N_2O_2.HCl$. Glänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Unlöslich in absolutem Alkohol.

Bromstrychnin $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$. a. α-Derivat. *Bildung.* Beim Eintragen von (2 At.) Bromwasser in eine Lösung von 1 Thl. salzsaurem Strychnin in 50—100 Thln. Wasser (SHENSTONE, *Soc.* 47, 140; BECKURTS, *B.* 18, 1236). — Trimetrische Tafeln (MIERS, *Soc.* 47, 144) (aus Alkohol). Schmelzp.: 222° (B.). Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$. Liefert, beim Behandeln mit koncentrirter Salpetersäure, Pikrinsäure. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 eine schnell verschwindende, hellbraune Färbung.

Salze: BECKURTS, *B.* 18, 1236. — $C_{21}H_{21}BrN_2O_2.HCl$. Trimetrische Krystalle. — $C_{21}H_{21}BrN_2O_2.HBr$. Rhombische Tafeln. — $C_{21}H_{21}BrN_2O_2.Br_2$. Hellgelber, pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, löslich in Alkohol. Verliert leicht Brom. — $C_{21}H_{21}BrN_2O_2.HNO_3$. Seideglänzende, schwerlösliche Nadeln. — $(C_{21}H_{21}BrN_2O_2)_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Lange, glänzende Nadeln.

Jodmethylat $C_{21}H_{21}BrN_2O_2.CH_3J$. Perlmutterglänzende Blättchen (BECKURTS, *B.* 18, 1236). Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn; leicht löslich in verdünntem Alkohol, schwerer in Wasser. Die aus dem Jodmethylat, durch Ag_2O, abgeschiedene freie Base, krystallisirt mit $4H_2O$ in Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen und bei 265° verkohlen, ohne zu schmelzen.

b. β-Derivat. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g Brom, vertheilt in Vitriolöl, in die Lösung von 10 g Strychnin in 100 g Vitriolöl (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 6, 855). Man läfst stehen, giefst die Schwefelsäureschicht in 500 ccm Wasser und neutralisirt die Lösung mit NH_3. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl giebt mit $K_2Cr_2O_7$ eine indigblaue Färbung. Beim Eintragen von Bromstrychninnitrat in Vitriolöl entsteht eine karminrothe Färbung. — $(C_{21}H_{21}BrN_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

Dibromstrychnin $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von Strychninhydobromid mit (3 Mol.) Bromwasser und erwärmt den gebildeten Niederschlag gelinde (BECKURTS, *B.* 18, 1237). — Rhombische Krystalle (aus kaltem Alkohol). Zersetzt sich bei 250°. Leicht löslich in verdünntem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Wasser. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 keine Färbung. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBr und eine Base $C_{21}H_{19}BrN_2O_2$ (?). — $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2.HCl$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Nitrostrychnin $C_{21}H_{21}N_3O_4 = C_{21}H_{21}(NO_2)N_2O_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 25 g wasserfreiem Strychninnitrat in 250 g Vitriolöl (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 6, 845). Man lässt 8 Tage kalt stehen, giefst dann in 2 l Wasser und neutralisirt die Lösung mit NH_3. — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 225° unter Bräunung. Löslich in Benzol und CS_2, leichter in Alkohol und Aether, sehr leicht in Aceton. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 keine Färbung. Mit Zinn und HCl entsteht Amidostrychnin. Sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und in Alkalien. — $C_{21}H_{21}N_3O_4.2KOH$. Rubinrothe, glänzende Nadeln. Zerfliefslich in Wasser. Wenig löslich in kaltem Alkohol. — $Ba(OH)_2.2C_{21}H_{21}N_3O_4 + 2H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Citronengelbe Warzen. — $Ag_2.C_{21}H_{19}N_3O_4$. Rothbrauner, sehr unbeständiger Niederschlag. — $C_{21}H_{21}N_3O_4.HCl$. Haarähnliche Krystalle. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. — $(C_{21}H_{21}N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, feinkörniger Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — Das Nitrat ist fast unlöslich in kaltem Wasser.

Xanthostrychnol $C_{21}H_{21}N_3O_4 + 2H_2O = C_{21}H_{21}(NO_2)N_2O_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Man erhitzt Nitrostrychnin 1 Stunde lang mit verdünnter Kalilauge auf dem Wasserbade und leitet dann CO_2 in die Lösung (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 6, 851; 7, 79). — Kleine, gelbe Säulen (aus essigsäurehaltigem Wasser). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dinitrostrychnin $C_{21}H_{20}N_4O_6 = C_{21}H_{20}(NO_2)_2N_2O_2$. a. α-Derivat. *Bildung.* Man leitet salpetrige Säure in die Lösung von Strychninnitrat in absolutem Alkohol ein und zerlegt das ausgeschiedene Dinitrostrychninnitrat mit NH_3 (CLAUS, GLASSNER, *B.* 14, 774). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 226°. Fast unlöslich in

Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol, löslich in Alkohol. Wird durch Reduktionsmittel in ein Produkt übergeführt, das sich äufserst leicht oxydirt. — $C_{21}H_{20}N_4O_6.HNO_3$. Gelbe Warzen (aus Aceton). Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und in heifsem Aceton.

b. β-Derivat. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. Strychnin in 5 Thln. rauchender Salpetersäure bei —10° (HANRIOT, *Bl.* 41, 235). Man giefst die Lösung in die doppelte Menge Eiswasser, zerlegt das ausgeschiedene Nitrat durch NH_3 und krystallisirt die freie Base aus Alkohol oder Chloroform um. — Gelbe Prismen. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 205°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Wird von Sn + HCl zu Diamidostrychnin reducirt. — $C_{21}H_{20}N_4O_6.HCl$. Krystalle. Wird aus der Lösung in verdünnter HCl durch überschüssige Säure gefällt.

Kakostrychnin $C_{21}H_{22}(NO_2)_3N_2O_4$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben CO_2, beim Kochen von Strychnin mit Salpetersäure (CLAUSS, GLASSNER). — Goldgelbe Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure), gelbe, hexagonale Tafeln (aus koncentrirter Säure). Fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in heifsen Säuren. Löst sich in wässeriger Kalilauge mit rother und in alkoholischer Kalilösung mit violetter Farbe. Liefert mit Reduktionsmitteln ein farbloses, ungemein leicht oxydirbares Reduktionsprodukt. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $(C_{21}H_{22}N_5O_{10}.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Amidostrychnin $C_{21}H_{23}N_3O_2 = C_{21}H_{21}(NH_2)N_2O_2$. *Bildung.* Bei 12stündigem Stehen von 10 g Nitrostrychnin, gelöst in 30 ccm koncentrirter Salzsäure, mit 30 ccm Wasser und 10 g Stanniol (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 6, 848). — Kleine Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 275°; Siedep.: 280° bei 5 mm. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leichter in absolutem Alkohol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und Vitriolöl keine Färbung, versetzt man aber die Lösung in verdünnter H_2SO_4 mit K_2CrO_4, so entsteht eine blaue Lösung und — in koncentrirter Lösung — ein blauer Niederschlag. Auch Eisenchlorid bewirkt Blaufärbung. — $C_{21}H_{23}N_3O_2.2HCl$. Glänzende, lange Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $C_{21}H_{23}N_3O_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Acetamidostrychnin $C_{23}H_{25}N_3O_3 + H_2O = C_{21}H_{21}N_2O_2.NH.C_2H_3O + H_2O$. *Bildung.* Aus Amidostrychnin und Essigsäureanhydrid bei 150—170° (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 7, 77). Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt die Lösung mit NH_3. — Quadratische Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Verbindet sich mit Säuren.

Diamidostrychnin $C_{21}H_{24}N_4O_2 = C_{21}H_{20}N_2O_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen von β-Dinitrostrychnin mit Zinn und Salzsäure (HANRIOT, *Bl.* 41, 236). — Durchsichtige Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 263°. Wird durch Oxydationsmittel violettblau gefärbt. Liefert mit NaClO einen grünen Niederschlag, welcher sich in wenig Salzsäure mit blauer Farbe löst. Durch mehr Salzsäure wird die Lösung violett und durch Zusatz von Wasser farblos. Erneuerter Zusatz von HCl stellt die violette Färbung wieder her. Giebt mit Alkohol und salpetriger Säure α-Dinitrostrychnin (?). — $C_{21}H_{24}N_4O_2.2HCl$. Spitze Prismen (aus Alkohol).

Tetroxystrychnin $C_{21}H_{28}N_2O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Pentoxystrychnin, beim Kochen einer Lösung von Strychninsulfat mit Kaliumnitrit (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 349). Man fällt die Lösung mit NH_3 und löst den Niederschlag in siedendem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt zunächst Tetroxystrychnin. — Orangegelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. — $(C_{21}H_{28}N_2O_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Pentoxystrychnin $C_{21}H_{28}N_2O_7$. *Bildung.* Siehe Tetroxystrychnin (SCHÜTZENBERGER). — Orangerothe Prismen. Unlöslich in Wasser und Aether; in Alkohol leichter löslich als Tetroxystrychnin. Ist wahrscheinlich Dinitrostrychnin. — $(C_{21}H_{28}N_2O_7.HCl)_2.PtCl_4$.

Strychninsulfonsäure $C_{21}H_{21}N_2O_2(SO_3H)$. *Bildung.* Man trägt 20 g wasserfreies Strychninsulfat, allmählich und unter Kühlung, in 120 g rauchender Schwefelsäure (mit 30% SO_3) ein, lässt 14 Tage kalt stehen, giefst dann in kaltes Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$ (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 6, 858). — Spröde Masse. Zerfliefst in Wasser, etwas weniger löslich in Alkohol. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und Vitriolöl keine Färbung. — Nach STÖHR (*B.* 18, 3429) und GUARESCHI (*G.* 17, 109) entsteht die Sulfonsäure durch Erwärmen von Strychnin mit Vitriolöl auf 100°. Man verdünnt mit Wasser und stumpft die meiste Schwefelsäure durch NH_3 ab. — Amorph. Sehr schwer löslich in Wasser und noch weniger in Alkohol. Nicht giftig. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 keine Färbung. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht Oxalsäure. Die Salze sind meist schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen des NH_3-Salzes mit $BaCl_2$ (ST.). Krystallpulver, das $7H_2O$ (?) enthält (G.). Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt.

Strychnindisulfonsäure $C_{21}H_{22}N_2S_2O_8 = C_{21}H_{20}N_2O_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Strychnin mit reinem Vitriolöl und SO_3 auf 150° (STÖHR, *B.* 18, 3430;

GUARESCHI, *G.* 17, 113). Man sättigt das Rohprodukt mit $BaCO_3$, zerlegt das Baryumsalz durch H_2SO_4, dampft ein und fällt mit Alkohol. — Amorph. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. — $Na_2.C_{21}H_{20}N_2S_2O_8 + 6H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (G.). — $K_2.\bar{A}$ (bei 130°). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser (G.). — $Ba(C_{21}H_{21}N_2S_2O_8)_2$. Amorphes Pulver, erhalten durch Fällen des neutralen Baryumsalzes mit HCl (ST.). — $Ba.C_{21}H_{20}N_2S_2O_8$. Krystallisirt aus wässeriger Lösung. Wird daraus, durch Alkohol, amorph ausgefällt (ST.). Hält $7H_2O$ (G.).

Dihydrostrychnin $C_{21}H_{26}N_2O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Trihydrostrychnin, beim Erhitzen von Strychnin mit dem 10fachen Volumen kalt gesättigten Barytwassers, im Rohr, auf 135—140° (GAL, ETARD, *Bl.* 31, 98). Der Röhreninhalt wird in das doppelte Volumen luftfreien Wassers gegossen, mit CO_2 gesättigt und verdunstet. Beim Verdunsten der Lösung, unter Luftabschluss, krystallisirt zunächst Dihydrostrychnin; Trihydrostrychnin bleibt in der Mutterlauge. — Mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Salzsäure. Die wässerige Lösung verändert sich sehr leicht an der Luft. Reducirt, in der Hitze, Silberlösung mit Spiegelbildung. Bromwasser erzeugt zunächst eine Purpurfärbung und dann einen schieferbraunen, flockigen Niederschlag. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 nicht die Strychninreaktion. Wird von koncentrirter Kalilauge leicht zersetzt. Verbindet sich mit Säuren; das salzsaure Salz ist zerfliefslich, das Tartrat bildet Prismen, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind.

Trihydrostrychnin $C_{21}H_{28}N_2O_5$. *Bildnug.* Siehe Dihydrostrychnin (GAL, ETARD). — Gelbliche, glänzende Prismen. Verhält sich ganz wie Dihydrostrychnin, ist nur leichter zersetzbar. Das Ditartrat krystallisirt in Prismen.

Verbindung $C_{21}H_{22}N_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Strychnin mit 10 Thln. Zinkstaub bei Schmelzhitze des Bleis (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 7, 610). — Hellgelbes Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser. Löst sich in koncentrirten Mineralsäuren.

2. **Brucin** $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Strychnin, in den Krähenaugen (PELLETIER, CAVENTOU, *Berz. Jahresb.* 3, 171). In der Rinde von Strychnos nux vomica (falsche Angusturarinde, früher als von Brucea antidyssenterica stammend gehalten). In kleiner Menge in den Ignatiusbohnen und in Upas Tieuté (s. Strychnin). In Caba longa, einem südamerikanischen Pfeilgifte (PALM, *J.* 1862, 373). Im Lignum colubrinum (BERDENIS, *J.* 1866, 70). — *Darstellung.* Bleibt in den Mutterlaugen von der Darstellung des Strychnins. Brucin ist in Alkohol leichter löslich als Strychnin. — Zur Trennung des Strychnins vom Brucin kann man die essigsaure Lösung beider Basen mit Kaliumchromat versetzen, wodurch zunächst nur Strychninchromat ausfällt (HORSLEY, *J.* 1856, 758). Oder man verdampft die essigsaure Lösung der Basen im Wasserbade, wobei Strychninacetat alle Säure verliert. Durch Uebergiefsen mit Wasser wird aus dem Rückstande nur Brucinacetat ausgezogen (FLÜCKIGER, *J.* 1875, 983). — Die zerkleinerten Samen von Nux vomica werden mit Alkohol erschöpft, der alkoholische Auszug mit $^1/_6$ Thl. Wasser versetzt und der Alkohol abdestillirt. Zum Rückstande fügt man Wasser und verdünnte Schwefelsäure und fällt die filtrirte, saure Lösung mit Soda. Der Niederschlag wird in $CHCl_3$ gelöst, die Chloroformlösung mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und die saure Flüssigkeit mit Ammoniakdämpfen, in der Kälte, behandelt. (Im Filtrate vom Niederschlage durch Soda sind noch Alkaloïde enthalten, die man durch Schütteln mit $CHCl_3$ auszieht.) Das gefällte Alkaloïd wird mit wässerigem Alkohol behandelt und das aus dem Alkohol auskrystallisirte Brucin mit soviel verdünnter Schwefelsäure behandelt, dass die Lösung noch deutlich alkalisch bleibt. Nun wird durch KJ das Brucin gefällt, der Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit Soda und $CHCl_3$ behandelt. Aus dem Chloroform führt man das Brucin in verdünnte Säure über und fällt es dann mit NH_3 (SHENSTONE, *Soc.* 39, 453). — Trennung von Strychnin und Brucin: DUNSTAN, SHORT, *J.* 1883, 1615.

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in monoklinen Säulen oder Tafeln (LÜDECKE, *B.* 10, 838). Schmilzt (nach dem Entwässern bei 105°) bei 178° (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 773). Schwer löslich in kaltem Wasser, aber doch erheblich leichter als Strychnin, leicht löslich in kaltem Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether und in Alkalien. Linksdrehend; für die Lösung in Chloroform ist $[\alpha]_D = -119$ bis $-127°$ (je nach der Koncentration) (OUDEMANS, *A.* 166, 69). Das specifische Drehungsvermögen beträgt in den neutralen Salzen etwa $-34°$ (TYKOCINER, *R.* 1, 148). — Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entwickelt Brucin die Hälfte eines Stickstoffes als NH_3 (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 1868, 296). Liefert, bei der Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, Holzgeist und Ameisensäure (BAUMERT, *A.* 70, 337). Bei der Oxydation mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 entsteht eine Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$ (HANSSEN, *B.* 17, 2849)

Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen Methylnitrit, Oxalsäure und Kakothelin (STRECKER, *A.* 91, 76; vgl. SONNENSCHEIN, *B.* 8, 212; COWNLEY, *J.* 1876, 828). In Gegenwart von Alkohol entsteht mit HNO_3 Dinitrobrucin. Beim Kochen mit (5 procentigem) alkoholischem Natron wird **Hydrobrucin** $C_{23}H_{28}N_2O_5$ gebildet, das in mikroskopischen Krystallen anschiefst, sich mit HNO_3 nicht röthet, meist amorphe, unbeständige Salze bildet und, wie es scheint, durch Erwärmen mit Vitriolöl in Brucin zurück verwandelt werden kann (SHENSTONE, *Soc.* 39, 459). Brucin liefert bei der Destillation mit 3 Thln. KOH ähnlich Produkte, wie Cinchonin, nämlich: NH_3, β-Lutidin, α- und β-Collidin, wenig Chinolin (OECHSNER, *A. ch.* [5] 27, 507) und Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$ (OECHSNER, *J.* 1884, 1389). Entwickelt, beim Erhitzen mit 7—15 Thln. rauchender Salzsäure auf 140°, über 1 Mol. Methylchlorid (SHENSTONE, *Soc.* 43, 102), nur ein Molekül CH_3Cl und daneben die Base $C_{22}H_{24}N_2O_4$ (HANSSEN, *B.* 17, 2266). Beim Glühen von Brucin mit Zinkstaub entsteht etwas Carbazol. — Brucin wirkt auf den thierischen Organismus ähnlich wie Strychnin, aber schwächer.

Reaktionen auf Brucin. Brucin löst sich in überschüssiger Salpetersäure mit rother Farbe, die beim Erwärmen gelb wird. Die rothe Färbung ist sehr charakteristisch, und es wird deshalb, umgekehrt, Brucin als ein empfindliches Reagenz zum Nachweise der Salpetersäure benutzt. Beim Versetzen einer wässerigen Brucinlösung mit Quecksilberoxydulnitrat tritt, in der Kälte, keine Färbung ein. Erwärmt man aber gelinde, so tritt eine dauernde Karminfärbung auf (FLÜCKIGER, *Fr.* 15, 342). Auch bei mehrstündigem Stehen, in der Kälte, einer mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein vermischten Lösung tritt eine Rothfärbung der Lösung ein (HAGER, *Fr.* 11, 201), und ähnlich wirken andere Oxydationsmittel (SCHÖNN, *Fr.* 9, 211). — Nach DRAGENDORFF (*Fr.* 18, 108) erzeugt der Zusatz einer kleinen Menge einer sehr verdünnten wässerigen Lösung von $K_2Cr_2O_7$ zu einer Lösung von Brucin in Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 9 Vol. H_2O) eine himbeerrothe Färbung, die bald rothorange und dann braunorange wird. Die Erscheinung dürfte auf der gleichen Ursache beruhen, wie die Reaktion mit HNO_3. — Die gelbe Lösung von (1 Thl.) Brucin in (25 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) wird auf Zusatz von Zinnchlorür violett (PELLETIER, CAVENTOU), ebenso auf Zusatz von $NH_4.SH$ (FRESENIUS) oder NaHS (COTTON, *Z.* 1869, 728). Mit überschüssigem NaHS entsteht eine grüne Färbung. Bleibt die mit überschüssigem Zinnchlorür versetzte Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich violette Krystalle ab, die sich nicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 lösen und nur wenig in Alkohol. Sie lösen sich in Wasser und Salzsäure mit violetter, in Salpetersäure mit gelber, in Kalilauge mit grüngelber Farbe (RÖHRE, *B.* 11, 741). Dieselben Krystalle werden durch Versetzen der gelben, salpetersauren Brucinlösung mit überschüssiger, schwefliger Säure erhalten (LINDO, *J.* 1878, 912), während mit Schwefelammonium ziegelrothe, glänzende Nadeln entstehen. Diese lösen sich wenig in kaltem Wasser, leichter in Kalilauge mit intensiv blauer Farbe (RÖHRE). — Kocht man einige Minuten lang 5 cg Brucin mit 30 ccm Ueberchlorsäurelösung (spec. Gew. = 1,13 bis 1,14), so färbt sich die Lösung intensiv roth und zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum (FRAUDE, *B.* 12, 1559). Strychnin wird langsamer angegriffen, zeigt aber eine ähnliche, schwächere Färbung.

Mikrochemischer Nachweis. Ein Gemisch aus 5 Tropfen Selensäure (spec. Gew. = 1,4) und 1—2 Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) wird durch Brucin hellroth gefärbt (LINDT, *Privatmitth.*).

Salze: REGNAULT, *A.* 26, 30. — Bc = $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — Bc.HCl. Kleine Krystallbüschel; sehr leicht löslich in Wasser. — $Bc.HCl.HgCl_2$. Nadeln (HINTERBERGER, *A.* 82, 313). — $(Bc.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (LIEBIG, *A.* 26, 54). — Bc.HJ. Viereckige Blättchen oder sehr kurze Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (PELLETIER, *A.* 22, 124). — Bc.HJ.J. Sehr dünne, lange, rothgelbe Nadeln oder rhombische Blätter. Schwer löslich in heifsem Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 160). — $Bc.HJ.J_2$. Braunviolette, lange, prismatische Krystalle; schwer löslich in kaltem Alkohol (PELLETIER; REGNAULT, *A.* 29, 61; JÖRGENSEN; BAUER, *J.* 1874, 862). — $Bc.HNO_3 + 2H_2O$. Vierseitige Prismen. Schmilzt unter totaler Zersetzung und starkem Anschwellen bei 230° (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 765). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3.H_2S_6 + 6H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Brucinlösung, unter Luftzutritt (E. SCHMIDT, *A.* 180, 296; *B.* 10, 1288). — Gelbe, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 125°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Scheidet mit koncentrirter Salzsäure H_2S_2 ab. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3.2H_2S_6$. *Darstellung.* Man leitet H_2S in eine 1 procentige alkoholische Lösung von Brucin (SCHMIDT). — Rubinrothe Krystalle. Unlöslich. — $Bc_2.H_2S_2O_3 + 5H_2O$. Prismatische Nadeln, löslich in 105 Thln. kalten Wassers (HOW, *J.* 1855, 571). — $Bc_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Lange Nadeln. — $Bc_2.H_3PO_4 + xH_2O$. Kurze, dicke Prismen; ziemlich löslich in kaltem Wasser (ANDERSON, *A.* 66, 58).

Das Acetat kann, bei freiwilligem Verdunsten, in Krystallen erhalten werden (SHENSTONE, *Soc.* 39, 454). — Rechtsweinsaures Brucin $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2.C_4H_6O_6 + 5^1/_2 H_2O$. Durchsichtige Blättchen, verliert bei 100° $5H_2O_6$. Krystallisirt auch mit $8H_2O$ (PASTEUR, *J.* 1853, 420). — Ditartrat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_4H_6O_6$. Körnig-krystallinische Fällung (P.). — Linksweinsaures Brucin $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2.C_4H_6O_6 + 14H_2O$. — Ditartrat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_4H_6O_6 + 5H_2O$. Feine, seidenartige Nadeln (P.). — Brucinbrechweinstein $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_4H_5(SbO)O_6$. Kurze Krystalle (STENHOUSE, *A.* 129, 26). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.HCN)_4.Fe(CN)_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln (BRANDIS, *A.* 66, 266). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.HCN)_3.Co(CN)_3 + 10H_2O$ (LEE, *J.* 1871, 309). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.HCN)_6.3Ni(CN)_2 + 10H_2O$ (LEE). — $C_{23}H_{26}N_2O_4.CNSH$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser (DOLLFUS, *A.* 65, 219).

Alloxanbrucindisulfit $C_{23}H_{26}N_2O_4 + H_2SO_3 + C_4H_2N_2O_4 + 1^1/_2 H_2O$. Glänzende Nadeln (PELLIZARI, *A.* 248, 150).

Methylbrucin. Das Jodid $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3J$ entsteht leicht aus Brucin und CH_3J (STAHLSCHMIDT, *J.* 1859, 398). Es schmilzt unter totaler Zersetzung und starkem Aufschwellen bei 290° (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 772); bei 270° (HANSSEN, *B.* 17, 2267). Beim Kochen mit Kalilauge wird es zersetzt unter Bildung eines Harzes. — Die freie Base, aus dem Jodid mit Ag_2O abgeschieden, bildet feine Nadeln, die bei 250—251° schmelzen und an der Luft rasch CO_2 anziehen (HANSSEN, *B.* 18, 779). Das Sulfat ist nicht giftig. — $C_{23}H_{26}(CH_3)N_2O_4.Cl + 5H_2O$. Kleine Krystalle. — $(C_{24}H_{29}N_2O_4Cl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag; krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in Nadeln. — $C_{24}H_{29}N_2O_4Cl.AuCl_3$. Orangegelber Niederschlag, schwer löslich in Wasser. — $C_{24}H_{29}N_2O_4Br + 2^1/_2 H_2O$. Kleine Prismen. — $C_{24}H_{29}N_2O_4J + 8H_2O$. Glänzende Blättchen (aus Wasser). — $C_{24}H_{29}N_2O_4J.J_2$. Braune, diamantglänzende Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 162). — $C_{24}H_{29}N_2O_4J.J_4$. Dunkelbraune, glänzende, rektanguläre Prismen (JÖRGENSEN). — $(C_{24}H_{29}N_2O_4)_2.SO_4 + 8H_2O$. Strahlige Krystallmasse. — $C_{24}H_{29}N_2O_4.HSO_4 + 2H_2O$. Undeutliche Krystalle.

Aethylbrucin. Das Jodür $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_5J + {}^1/_2 H_2O$ entsteht aus Brucin und $C_2H_5.J$ (GUNNING, *J.* 1856, 546). Es bildet kleine Krystalle, die sich leicht in heißem Alkohol lösen, aber schwer in kochendem Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 164). Wird von Kali nicht zerlegt. Mit Ag_2O entsteht das stark alkalische, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Aethylbrucin. Es giebt mit HNO_3 dieselbe Färbung wie Brucin. — $[C_{23}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4.Cl]_2.PtCl_4$. Sehr dünne, in Halbkugeln gruppirte, seideglänzende Nadeln (aus kochendem Wasser) (J.). — $C_{23}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4J.J_2$. Kupferfarbene, undeutliche Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heißem Weingeist (JÖRGENSEN); — $C_{23}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4J.J_4 + 2H_2O$. Dunkelgrüne, metallglänzende, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 106—108°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Isoamylbrucin. Das Chlorid $C_{23}H_{26}(C_5H_{11})N_2O_4.Cl + H_2O$ entsteht aus Brucin, Isoamylchlorid und Alkohol bei 100° (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 167). Es löst sich sehr leicht in heißem Alkohol und krystallisirt daraus in Schuppen. Das freie Isoamylbrucin ist stark alkalisch und giebt mit HNO_3 eine rothe Färbung. — $(C_{28}H_{37}N_2O_4Cl)_2.PtCl_4$. Kleine Krystalle (aus heißem Wasser). — $C_{28}H_{37}N_2O_4J.J_2$. Braune, glänzende Blättchen. — $C_{28}H_{37}N_2O_4J.J_5$. Bläulichgrüne, metallglänzende Nadeln.

Allylbrucinjodid $C_{23}H_{26}(C_3H_5)N_2O_4.J + H_2O$. Glänzende Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 171). — $(C_{26}H_{31}N_2O_4.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). — $C_{26}H_{31}N_2O_4J.J_2$. Braune, glänzende Blätter. — $C_{26}H_{31}N_2O_4J.J_4 + H_2O$. Goldgrüne, vierseitige Prismen.

Brucin und Aethylenbromid (SCHAD, *A.* 118, 207). **Brucinbromäthyliumbromid** $C_{23}H_{26}(C_2H_4.Br)N_2O_4.Br + 3H_2O$ entsteht aus Brucin und Aethylenbromid bei 100° und krystallisirt (aus heißem Wasser) in perlmutterglänzenden Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Tauscht gegen Silbersalze nur ein Bromatom aus, beim Kochen mit Wasser und Ag_2O werden aber beide Bromatome eliminirt. — $[C_{23}H_{26}(C_2H_4.Br)N_2O_4.Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Vinylbrucin $C_{23}H_{26}(C_2H_3)N_2O_4.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Brucinbromäthyliumbromid mit Wasser und Silberoxyd (SCHAD). — Undeutlich krystallinischer Firniss. Reagirt stark alkalisch. — $(C_{25}H_{29}N_2O_4.Cl)_2.PtCl_4$. Hellcitronengelber Niederschlag. — $C_{25}H_{29}N_2O_4.HSO_4 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle.

Brombrucin $C_{23}H_{25}BrN_2O_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Brucinsulfat in wässerigem Alkohol mit Brom (LAURENT, *J.* 1847/48, 629). — Kleine, bräunliche Nadeln. Röthet sich nicht mit Salpetersäure.

Tribrombrucin $C_{23}H_{23}Br_3N_2O_4$. *Bildung.* Aus Brucinhydrobromid und Bromwasser (BECKURTS, *B.* 18, 1238).

Nitrobrucin $C_{23}H_{25}N_3O_6 + 4H_2O = C_{23}H_{25}(NO_2)N_2O_4 + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von konc. HNO_3 in eine kochende Lösung von 1 Thl. Brucinmethyljodid in 8—10 Thln. absoluten Alkohol (HANSSEN, *B.* 19, 521). Man lässt 24 Stunden lang stehen, reinigt die

ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus salpetersäurehaltigem Alkohol und zerlegt sie dann durch Soda. — Grofse, rubinrothe, trimetrische Krystalle (aus Wasser). Verkohlt bei 240°. — $(C_{23}H_{25}N_3O_6.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, gelbe Nadeln. — $C_{23}H_{25}N_3O_6.HNO_3$. Feine, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether.

Dinitrobrucin $C_{23}H_{24}N_4O_8 = C_{23}H_{24}(NO_2)_2N_2O_4$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von koncentrirter Salpetersäure in eine kochende Lösung von Brucin in absolutem Alkohol (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 766). — Zinnoberrothes, sammetglänzendes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Säuren, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Basen sehr leicht verändert. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salpetersäure, in Kakothelin, CO_2, Oxalsäure und Methylnitrit. Auch mit Vitriolöl entsteht Kakothelin. Wird von Reduktionsmitteln ($SnCl_2$, Schwefelammonium, Zinkstaub und Essigsäure) in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das sich aber an der Luft äufserst leicht oxydirt und bräunt. — $(C_{23}H_{24}N_4O_8.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Amidobrucin $C_{23}H_{27}N_3O_4 = C_{23}H_{25}(NH_2)N_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrobrucin mit Sn und HCl (HANSSEN, *B.* 19, 523). — Eisenchlorid erzeugt eine grüne, dann braune Färbung. Eine sehr verdünnte Lösung von $K_2Cr_2O_7$ erzeugt eine rasch verschwindende, blauviolette Färbung. — $C_{23}H_{27}N_3O_4.3HCl$. Prismen. Verkohlt bei 250—251°.

Kakothelin $C_{21}H_{22}N_4O_9 + H_2O = C_{21}H_{20}(NO_2)_2N_2O_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von wasserfreiem Brucin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (STRECKER, *A.* 91, 76; vgl. LAURENT, *J.* 1847/48, 631; ROSENGARTEN, *A.* 65, 111). — Orangegelbe Blättchen (aus wässeriger Salzsäure). Leicht löslich in Alkalien und Barytwasser. Verbindet sich mit Säuren und Basen; die Verbindungen mit Säuren werden schon durch Wasser zersetzt. Wird von CrO_3 (und H_2SO_4) in die Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$ umgewandelt. Beim Kochen mit Bromwasser entsteht die Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O_7$ (s. u.). Liefert mit salzsaurer Zinnchlorürlösung die Verbindung $C_{21}H_{25}N_3O_5$ (s. u.). — $(C_{21}H_{22}N_4O_9)_2.BaO + 7H_2O$. Braunes, amorphes Pulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $(C_{21}H_{22}N_4O_9.HCl)_2.PtCl_4$. Voluminöse, gelbe Nadeln.

Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Brucin, Kakothelin oder der Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O_7$ (s. u.) mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 (HANSSEN, *B.* 17, 2849; 18, 777; 20, 453). Entsteht auch bei der Oxydation von Strychnin mit CrO_3 und Schwefelsäure (HANSSEN, *B.* 18, 1917; LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 7, 615). — Glänzende Krystalle (aus Wasser). Wird bei 105° wasserfrei und schmilzt dann bei 263—264° unter Abgabe von CO_2. Verbindet sich nicht mit Basen. — $(C_{16}H_{18}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Verbindung $C_{21}H_{25}N_3O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Kakothelin mit Sn und verdünnter HCl (HANSSEN, *B.* 20, 453). Man zerlegt das auskrystallisirte Zinndoppelsalz durch H_2S, dampft ein, überschichtet die Lösung mit Aether und fällt durch Soda. — Nadeln, die nach einigen Tagen blauschwarz werden. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 231—232°. Unlöslich in Wasser und Alkohol; löst sich in Natronlauge mit rothgelber Farbe. — $C_{21}H_{25}N_3O_5.2HCl$ (bei 150°). Grofse, glänzende Krystalle.

Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O_7$. *Bildung.* Beim Kochen von, in salzsäurehaltigem Wasser vertheiltem, Kakothelin mit Bromwasser (HANSSEN, *B.* 20, 456). Man verdunstet die Lösung auf die Hälfte und erwärmt die ausgeschiedenen Krystalle mit salzaurem $SnCl_2$. Man lässt erkalten, reinigt die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser und zerlegt sie dann durch H_2S. Aus der Lösung wird die Salzsäure durch Ag_2O und das überschüssige Silberoxyd durch H_2S entfernt. — Kleine Prismen oder sehr feine Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird von CrO_3 (und H_2SO_4) in die Verbindung $C_{16}H_{18}N_2O_4$ übergeführt. — $Ag.C_{19}H_{23}N_2O_7$. Seideglänzende, sehr feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{19}H_{24}N_2O_7.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Methylderivate. Beim Erhitzen der Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O_7$ mit Natriummethylat und CH_3J entstehen die Verbindungen $C_{19}H_{23}(CH_3)N_2O_7.CH_3J$ und $C_{19}H_{22}(CH_3)_2N_2O_7.CH_3J$ (HANSSEN, *B.* 20, 458). — $[C_{19}H_{23}(CH_3)N_2O_7.CH_3Cl]_2PtCl_4$. Nadeln. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — $[C_{19}H_{22}(CH_3)_2.N_2O_7.CH_3Cl]_2PtCl_4$. Goldglänzende Schuppen. Ungemein löslich in heifsem Wasser.

79. Taxin. *Vorkommen.* In den Samen und Blättern von Taxus baccata *L.* (LUCAS, *J.* 1856, 550; vgl. HARST, *R.* 3, 279). — *Darstellung.* Die Pflanzentheile werden mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung mit säurehaltigem Wasser geschüttelt und die saure Flüssigkeit mit NH_3 gefällt (MARMÉ, *Bl.* 26, 417). — Krystallinisch. Schmelzp.: 80° (L.). Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol; unlöslich in Ligroïn. Liefert amorphe Salze.

80. Thalictrin. *Vorkommen.* In Thalictrum macrocarpum (DOASSANS, *Bl.* 34, 85). — Krystalle. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; unlöslich in Wasser. Wirkt wie Akonitin, aber viel weniger giftig.

81. Alkaloïde der **Veratrumarten.**

a. Alkaloïde im Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla *Retz.*) (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 338).

1. **Cevadin** $C_{32}H_{49}NO_9$. (Ist das bisher Veratrin genannte Alkaloïd von MERCK, *A.* 95, 200; SCHMIDT, KÖPPEN, *A.* 185, 224; WEIGELIN, *Chem. Centralbl.* 1872, 229.) — *Darstellung.* 100 Thle. Sabadillsamen werden mit 1 Thl. Weinsäure und Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug koncentrirt, durch Zusatz von Wasser von einem Harz befreit und dann mit Soda und Aether behandelt. Die Aetherlösung wird mit wässeriger Weinsäure geschüttelt und die saure Flüssigkeit wieder mit Soda und Aether behandelt. Man vermischt nun die Aetherlösung mit Ligroïn und lässt das Gemisch an der Luft verdunsten. Hierbei scheidet sich erst ein Syrup ab und dann Krystalle von Cevadin, welche man absaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Syrup besteht wesentlich aus Veratrin und Cevadillin (WRIGHT, LUFF). Ausbeute aus 10 kg Samen: 60—70 g Alkaloïde, aus denen 8—9 g reines Cevadin, 5—6 g Veratrin und 2—3 g rohes Cevadillin isolirt werden konnten. Darstellung nach ROSETTI: *J.* 1883, 1351. — Nadeln oder kompakte Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 205° (SCHMIDT, KÖPPEN). Scheidet sich aus ätherischer Lösung firnissartig ab. Die Krystalle verwittern rasch an der Luft und werden undurchsichtig. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Inaktiv (BUIGNET, *J.* 1861, 49). Löst sich in warmer, koncentrirter Salzsäure mit tiefdunkelvioletter Farbe (MERCK), die beim Kochen intensiv roth wird (TRAPP, *J.* 1862, 376). Färbt sich, beim Uebergiefsen mit Vitriolöl, gelb und dann karminroth (s. Veratrin). Zerreibt man Cevadin mit der 2—4fachen Menge Zucker und setzt einige Tropfen Vitriolöl hinzu, so erscheint nach einiger Zeit, infolge von Wasseranziehung, eine dunkelgrüne und dann tiefblaue Färbung (charakteristisch) (WEPPEN, *Fr.* 13, 454). Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Methylcrotonsäure und Cevin. Nach BOSETTI (*J.* 1883, 1351) wird Cevadin durch alkoholische Barytlösung in Angelikasäure und Cevin (Cevidin) $C_{27}H_{45}NO_9$ gespalten. Reagirt alkalisch; die Salze sind, bis auf das Golddoppelsalz, amorph. — Sehr giftig; kleine Mengen wirken äufserst brechenerregend. Die kleinste Menge in die Nase gebracht, bewirkt heftiges Niesen.

Salze: MERK; SCHMIDT, KÖPPEN. — $C_{32}H_{49}NO_9.HCl$. — $C_{32}H_{49}NO_9.HCl.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag; ziemlich löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol. Zersetzt sich theilweise beim Waschen mit Wasser. — $(C_{32}H_{49}NO_9.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, gelber Niederschlag; wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $C_{32}H_{49}NO_9.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (BOSETTI). — $C_{32}H_{49}NO_9.HJ.J_2$. Amorph, rothbraun. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Benzol (BAUER, *J.* 1874, 861). — $(C_{32}H_{49}NO_9)_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Amorph.

Benzoylcevadin $C_{39}H_{53}NO_{10} + 1^1/_2 H_2O = C_{32}H_{48}(C_7H_5O)NO_9$. *Darstellung.* Aus Cevadin und Benzoësäureanhydrid bei 100° (WRIGHT, LUFF). — Braune, körnige Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 170—180°. — $C_{39}H_{53}NO_{10}.HCl.AuCl_3$.

Cevin $C_{27}H_{43}NO_8$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylcrotonsäure, beim Kochen von Cevadin mit alkoholischem Natron (WRIGHT, LUFF). $C_{32}H_{49}NO_9 + H_2O = C_5H_8O_2 + C_{27}H_{43}NO_8$. — Amberfarbener Firniss. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Fuselöl, wenig in Aether. — Die Salze sind amorph. — $C_{27}H_{43}NO_8.HJ.HgJ_2$ (bei 100°). Niederschlag.

2. **Veratrin** $C_{37}H_{53}NO_{11}$. *Darstellung.* Der bei der Darstellung von Cevadin erhaltene Syrup hinterlässt, beim Behandeln mit Aether, Cevadillin, während Veratrin in Lösung geht. Man reinigt dasselbe durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit NH_3, Uebergiefsen des Niederschlages mit verdünnter Salpetersäure, Zerlegen des unlöslichen Nitrates mit Soda und Ausschütteln mit Aether (WRIGHT, LUFF; vgl. COUERBE, *A.* 9, 108). — Firniss. Schmelzp.: 180°. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Natron, in Veratrinsäure und Verin. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die, ebenso wie beim Cevadin, tiefroth wird; nur fluorescirt die Lösung nicht dunkelgrün, wie bei Cevadin. Liefert krystallisirte Salze. Das salzsaure Salz bildet undeutliche Krystalle; das Nitrat ist fast unlöslich in siedendem Wasser. — $C_{37}H_{53}NO_{11}.HCl.AuCl_3$. Gelber, gelatinöser Niederschlag, der hornartig eintrocknet. — $C_{37}H_{53}NO_{11}.H_2SO_4 + 10H_2O$ (?). Sehr feine Nadeln, die beim Trocknen eine hornartige Masse bilden.

Verin $C_{28}H_{45}NO_8$ *Bildung.* Entsteht, neben Veratrinsäure, beim Kochen von Veratrin mit alkoholischem Natron (WRIGHT, LUFF). $C_{37}H_{53}NO_{11} + H_2O = C_7H_4(CH_3)_2O_4$

+ $C_{28}H_{45}NO_8$. — Amberfarbener Firniss. Erweicht bei 95°, wird dann zähe und bei 130° völlig flüssig. Gleicht ganz dem Cevin. Bildet amorphe Salze.

Nach BOSETTI (*J.* 1883, 1351) ist Veratrin isomer mit Cevadin, und zerfällt durch alkoholische Barytlösung in Veratrumsäure und Verin (Veratroïn) $C_{55}H_{92}N_2O_{16}$. Durch kurzes Erhitzen mit Wasser auf 100° geht Veratrin zunächst in veratrumsaures Verin $C_{55}H_{92}N_2O_{16}.C_9H_{10}O_4 + 2H_2O$ über, das bei 130° wasserfrei wird und bei 165—170° schmilzt. Veratrin schmilzt bei 150—155°. Löslich in 34 Thln. Wasser bei 15°; schwer löslich in Aether.

Verin (Veratroïn) $C_{55}H_{92}N_2O_{16}$ ist ein Pulver, das bei 143—148° schmilzt, sich schwer in Wasser, aber leicht in CS_2, Aether u. s. w. löst.

3. **Cevadillin** $C_{34}H_{53}NO_8$. *Darstellung.* Das unlöslich abgeschiedene Cevadillin (s. Darstellung von Cevadin) wird in Weinsäure gelöst, die Lösung mit Soda gefällt und mit Aether geschüttelt, wobei das Cevadillin zurückbleibt (WRIGHT, LUFF). — Firniss. Fast unlöslich in Aether, wenig löslich in kochendem Benzol, leicht in Fuselöl. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Natron, Methylcrotonsäure (?). — Die Salze $C_{34}H_{53}NO_8.HCl.AuCl_3$ und $C_{34}H_{53}NO_8.HJ.HgJ_2$ sind gelatinöse Niederschläge.

b. Alkaloïde in den Wurzeln von Veratrum album (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 35, 405). Die Wurzeln enthalten wesentlich Jervin (vgl. SIMON, *A.* 24, 214), neben drei anderen Basen, die sämmtlich kein Niesen bewirken. Daneben halten sie noch eine kleine Menge eines Niesen bewirkenden Alkaloïds (Cevadin ?).

1. **Jervin** $C_{26}H_{37}NO_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Die getrockneten Wurzeln werden mit (½ %) Weinsäure und Alkohol ausgezogen, wobei der alkoholische Auszug immer wieder auf frische Wurzeln gegossen wird, um eine möglichst koncentrirte Lösung zu erzielen. Dann wird der Auszug abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt und die filtrirte Lösung mit Natron und Aether behandelt, wobei Pseudojervin ungelöst zurückbleibt. Die Aetherlösung schüttelt man mit Weinsäure und behandelt die saure Flüssigkeit mit Natron und wenig Aether, wodurch Veratralbin, gemengt mit Jervin, etwas Pseudojervin und Rubijervin, unlöslich abgeschieden wird. Aus der Aetherlösung krystallisirt nun, bei freiwilligem Verdunsten, Jervin, gemengt mit Rubijervin. Dasselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure digerirt und das unlösliche Sulfat durch Soda zerlegt. Im Filtrat von Jervinsulfat befindet sich Rubijervin. — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 231—237°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (WILL, *A.* 35, 116). Sehr schwer löslich in Aether; löst sich, bei Gegenwart von den anderen, amorphen Basen, sehr viel leichter in Aether. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit gelber Farbe; durch Wasseranziehung geht die Färbung in braun, olivengrün und smaragdgrün über. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. — Die Salze (mit HCl, HNO_3, H_2SO_4) sind sehr schwer löslich, selbst in kochendem Wasser. — $(C_{26}H_{37}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, flockiger Niederschlag (WILL). — $C_{26}H_{37}NO_3.HCl.AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag.

2. **Rubijervin** $C_{26}H_{43}NO_2$. *Darstellung.* Das Filtrat vom Jervinsulfat wird mit Soda gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 236° (kor.). Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe; die Lösung wird durch Wasseranziehung bräunlich-blutroth und zuletzt purpurbraun. Das salzsaure und schwefelsaure Salz krystallisiren und lösen sich leicht in Wasser. — $C_{26}H_{43}NO_2.HCl.AuCl_3$. Gelber, undeutlich krystallinischer, unlöslicher Niederschlag.

3. **Pseudojervin** $C_{29}H_{43}NO_7$. *Darstellung.* Siehe Jervin. Das ausgeschiedene Pseudojervin wird durch Auflösen in warmer, stark verdünnter Schwefelsäure von einem Gehalte an Jervin befreit, dann durch Soda in Freiheit gesetzt, an HCl gebunden und das schwer lösliche salzsaure Salz durch Soda zerlegt. — Krystalle, sehr ähnlich dem Jervin. Schmilzt bei 209° unter Bräunung. Sehr schwer löslich in Aether. Giebt mit H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Jervin. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. — Das salzsaure Salz $C_{29}H_{43}NO_7.HCl + 2H_2O$ krystallisirt; ist wenig löslich selbst in heifsem Wasser, leichter in schwach salzsäurehaltigem. — Das Sulfat krystallisirt; löst sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser. — $C_{29}H_{43}NO_7.HCl.AuCl_3$.

4. **Veratralbin** $C_{28}H_{43}NO_5$ (?). *Darstellung.* Das rohe Veratralbin (s. Darstellung von Jervin) wird mit warmer, verdünnter Schwefelsäure behandelt, nach dem Erkalten das Jervinsulfat abfiltrirt, das Filtrat mit Natron gefällt und der Niederschlag in heifsem Alkohol gelöst. Beim Stehen der Lösung scheidet sich etwas Pseudojervin aus, gelöst bleibt Veratralbin. — Firnissartig. Giebt mit Vitriolöl dieselbe Färbung und stark grün fluorescirende Lösung wie Cevadin. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Die Salze sind amorph.

c. Alkaloïde in den Wurzeln von Veratrum viride. Die Wurzeln enthalten

Jervin, Pseudojervin, Cevadin, sehr wenig Rubijervin und nur Spuren von Veratrin und Veratralbin (WRIGHT, *Soc.* 35, 421).

81. Vernin $C_{16}H_{20}N_8O_8 + 3H_2O$. *Vorkommen.* In jungen Pflanzen der Futterwicke (Vicia sativa), des Rothklees (Trifolium pratense), in den Cotyledonen der Kürbiskeimlinge, im Mutterkorn (SCHULZE, BOSSHARD, *H.* 10, 80). Im Blüthenstaube von Corylus avellana und von Pinus sylvestris (SCHULZE, PLANTA, *H.* 10, 326). — *Darstellung.* Die jungen Wicken- oder Kleepflanzen werden getrocknet, zerrieben, dann mit heifsem Wasser ausgezogen, der wässerige Auszug mit (schwach überschüssigem) Bleiessig und dann mit Quecksilberoxydnitrat gefällt. Den Quecksilberniederschlag vertheilt man in Wasser, behandelt ihn mit H_2S und verdunstet die quecksilberfreie, mit NH_3 neutralisirte Lösung. Die ausgeschiedene feste Masse wäscht man mit kaltem Wasser und schlemmt sie dann, wobei Asparagin zurückbleibt. Die abgegossene feste Masse krystallisirt man wiederholt aus heifsem Wasser um und filtrirt jedes Mal rasch ab, damit das Asparagin in Lösung bleibt. — Feine, glänzende, mikroskopische Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in verdünntem NH_3 und in verdünnten Mineralsäuren. Liefert, beim Kochen mit HCl, Guanin. — $Ag_2.C_{16}H_{18}N_8O_8$. Wird, beim Fällen einer koncentrirten, wässerigen Verninlösung mit $AgNO_3$, als gallertartiger, durchsichtiger Niederschlag erhalten. Löslich in Ammoniak.

82. Vicin $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$. *Vorkommen.* In den Wickensamen (von Vicia sativa) zu 0,3% (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 202); in den Samen von Vicia Faba und V. Faba minor (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 29, 359). — *Darstellung.* Man lässt Wickenpulver 12 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure (20 g H_2SO_4 auf 1 l H_2O) stehen, versetzt dann die abgezogene Lösung mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion, verdampft die filtrirte Flüssigkeit und kocht den Rückstand mit Alkohol (von 85%) aus. — Oder: Man erschöpft Wickenpulver mit verdünnter Salzsäure, neutralisirt mit Kalk und fällt mit $HgCl_2$ und Kalk, so lange noch ein weifser Niederschlag erfolgt. Diesen zersetzt man, nach Zusatz von etwas Baryt, heifs mit H_2S, entfernt den gelösten Baryt durch CO_2 und dampft ein. Das auskrystallisirte Vicin wird aus heifsem Wasser oder Alkohol (von 80—85%) wiederholt umkrystallisirt. — Fächerartige Büschel feiner Nadeln. Verliert erst bei 120° $2H_2O$. 1 Thl. löst sich bei 22,5° in 108 Thln. Wasser; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (von 25%), fast unlöslich in absolutem Alkohol, selbst bei Siedehitze. Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, Kalk- oder Barytwasser, weniger in NH_3. Bleibt beim Kochen mit Baryt unverändert. Beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) entsteht Divicin, mit Kalilauge vom spec. Gew. = 1,27 wird aber ein anderer Körper gebildet und gleichzeitig nur wenig NH_3. Beim Schmelzen mit Kali erhält man einen krystallisirten Körper und viel KCN. Vicin löst sich leicht in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure; kocht man die Lösung, so entstehen Divicin, NH_3 und andere Körper. In Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) quillt Vicin kleisterartig auf; beim Erwärmen tritt Lösung ein, und nach dem Verdampfen hinterbleibt ein Rückstand, dessen Ränder tief violett gefärbt sind. Verbindet sich mit Säuren. Giebt mit HgO eine in Wasser unlösliche Verbindung. — $(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21})_4.11HCl$. Wird aus der Lösung von Vicin in überschüssiger Salzsäure, durch Alkohol, in feinen Nadeln gefällt. — $(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21})_3.4H_2SO_4$. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol vollständig ausgefällt als feinstrahligkrystallinische Masse.

Divicin $C_{31}H_{50}N_{30}O_{16}$. *Bildung.* Beim Kochen von Vicin mit verdünnter Kalilauge oder besser mit verdünnter Schwefelsäure (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 212). — *Darstellung.* Man erwärmt eine Lösung von Vicin in verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 5 Thle. H_2O) ½ Stunde im Wasserbade und kühlt dann unter 0° ab. Es scheidet sich Divicinsulfat ab, das man mit der berechneten Menge Kali zerlegt. Das freie Divicin wird aus Wasser umkrystallisirt. — Flache Prismen, die sich an der Luft bald röthlich oder bräunlichgelb färben. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Verdampfen. Reducirt sofort Silberlösung. Versetzt man die Lösung mit sehr wenig Eisenchlorid und dann mit viel NH_3, so entsteht eine tiefblaue Lösung. Barytwasser erzeugt keine Färbung. Unzersetzt löslich in kalter Kalilauge (spec. Gew. = 1,1); beim Kochen entweicht NH_3. Beim Schmelzen mit Kali werden NH_3 und KCN gebildet. — $C_{31}H_{50}N_{30}O_{16}.8HNO_3$. Wetzsteinförmige Krystalle; sehr schwer löslich in Wasser (charakteristisch). Dem beim Kochen von Vicin mit verdünnter H_2SO_4 direkt erhaltenen Divicinsulfat (?) giebt R. die Formel $(C_{22}H_{38}N_{20}O_9)_2(SO_4)_4$. Dasselbe bildet prismatische Krystalle und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser; die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen. Gegen $AgNO_3$ und Eisenchlorid verhält sich das Sulfat wie das freie Divicin, aber mit überschüssigem Barytwasser giebt es einen violettblauen, beim Kochen sich entfärbenden Niederschlag. Das aus dem Sulfat abgeschiedene „Divicin" ist daher offenbar bereits ein Zersetzungsprodukt der im Sulfat enthaltenen Base.

Convicin $C_{10}H_{14}N_3O_7 + H_2O$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in kleinen Mengen in den Wickensamen und scheidet sich aus den syrupartigen Mutterlaugen von der Darstellung des Vicins aus (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 218). Ist demselben Vicin beigemengt, so behandelt man es mit verdünnter H_2SO_4, wobei sich nur das Vicin leicht und schnell löst. — Sehr dünne, glänzende, rhombische Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) unverändert. Beim Schmelzen mit Kali wird NH_3, aber kein KCN gebildet. Unlöslich in kalter, verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Die wässerige Lösung wird durch Quecksilberoxydnitrat völlig ausgefällt; der Niederschlag ist weifs und flockig.

83. Xanthin $C_5H_4N_4O_2 = \begin{matrix} NH.CH:C.NH \\ CO.NH.C:\ N \end{matrix}\!\!>\!CO$ (E. FISCHER, *A.* 215, 319). *Vorkommen.* In einigen seltenen Harnsteinen (MARCET; LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 340). Im Harn des Menschen (600 Pfund Harn liefern 1 g Xanthin). Mehr Xanthin tritt im Harn auf beim Gebrauche von Schwefelbädern (DÜRR, *A.* 134, 45). In der Milz, Pankreasdrüse, dem Harne und der Leber des Ochsen; in der Thymusdrüse des Kalbes; im Muskelfleische des Pferdes, des Ochsen und der Fische (SCHERER, *A.* 112, 257). Im Guano (?) (STRECKER, *A.* 118, 152), im Guano von der Insel Jarvis (PHIPSON, *J.* 1863, 534). In Lupinen- und besonders in Malzkeimlingen (SALOMON, *J.* 1881, 1012). Im Thee und im frischen Pankreas (zu 0,0455%), im nephritischen, albuminhaltigen Harn bei Kindern (BAGINSKY, *H.* 8, 396). — *Bildung.* Beim Behandeln von Guanin mit salpetriger Säure. Hierbei entsteht gleichzeitig eine Nitroverbindung, welche beim Behandeln mit Ammoniak und Eisenvitriol ebenfalls in Xanthin übergeht (STRECKER, *A.* 108, 141; 118, 166). Entsteht, in kleiner Menge, neben Methylxanthin u. a. Körpern, beim Erhitzen von wässeriger Blausäure mit etwas Essigsäure auf 100° (GAUTIER, *Bl.* 42, 142). $11CNH + 4H_2O = C_5H_4N_4O_2 + C_6H_6N_4O_2 + 3NH_3$. — *Darstellung.* Aus Guanin. Man löst 10 g reines Guanin in einem heifsen Gemisch von 150 g H_2O und 20 g H_2SO_4, kühlt auf 70—80° ab und setzt allmählich eine Lösung von 8 g $NaNO_2$ (mit 90% $NaNO_2$) hinzu. Man läfst erkalten und filtrirt nach 1—2 Stunden das gefällte Xanthin ab (E. FISCHER, *A.* 215, 309). Aus Fleisch siehe Sarkin. — Pulver, aus mikroskopischen Kugeln bestehend. Hinterbleibt beim Verdunsten der kaltgesättigten, wässerigen Lösung in Schuppen oder als eine sich abblätternde Haut. — 1 Thl. löst sich in 1156 Thln. kochendem Wasser (SCH.). Das aus einer ammoniakalischen Lösung durch Essigsäure gefällte Xanthin ist etwas leichter löslich in Wasser (STRECKER; SCHERER). Löslich in 14151—14583 Thln. Wasser von 16°, in 1336—1498 Thln. Wasser von 100° (ALMÉN, *J.* 1862, 534). Unlöslich in Alkohol. Sehr leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Säuren, sogar durch CO_2, fällbar, aber nicht durch Salmiak. In NH_3 leichter löslich als Harnsäure. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure, wird aber daraus nicht durch Wasser gefällt. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von CO_2, NH_3, HCN und Cyan. Liefert, beim Behandeln mit HCl und $KClO_3$ oder beim Kochen mit Chlorwasser, Alloxan und Harnstoff (FISCHER). Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 220°, in CO_2, NH_3, Glycin und Ameisensäure (E. SCHMIDT, *A.* 217, 311). $C_5H_4N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + 3NH_3 + C_2H_5NO_2 + CH_2O_2$. Zersetzt sich äufserst langsam beim Kochen mit Barytwasser. Aus dem Bleisalz entsteht, bei der Einwirkung von Methyljodid, Theobromin. — Sehr schwache Base. Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure.

Reaktionen auf Xanthin. Trägt man in ein Gemisch von Chorkalk und Natronlauge, das sich in einem Uhrglase befindet, etwas Xanthin ein, so bildet sich um das Xanthin ein dunkelgrüner, bald ins Braune übergehender Hof, der schliefslich wieder verschwindet. — Man erwärmt Xanthin mit frischem Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure, bis die Gasentwickelung aufhört, verdunstet dann vorsichtig zur Trockne und setzt den Rückstand, unter einer Glasglocke, Ammoniakdämpfen aus. Der Rückstand färbt sich dann rosenroth (WEIDEL, *A.* 158, 365; KOSSEL, *H.* 6, 426). — Xanthin, mit mäfsig koncentrirter Salpetersäure abgedampft, hinterlässt einen gelben Rückstand, der auf Zusatz von Kali (aber nicht von Ammoniak) gelbroth wird und sich beim Erwärmen violettroth färbt (STRECKER, *A.* 108, 146). — Die wässerige Xanthinlösung giebt, selbst in grofser Verdünnung, mit $HgCl_2$ einen weifsen Niederschlag (DÜRR). — Eine ammoniakalische Xanthinlösung giebt mit $AgNO_3$ einen gelatinösen Niederschlag. — Kupferacetat erzeugt in schwach alkalischer Lösung, in der Siedehitze, einen hellgrünen Niederschlag.

Salze: STRECKER, *A.* 108, 146. — $C_5H_4N_4O_2.HCl$. Warzige Krystallmassen. Giebt mit $PtCl_4$ keinen Niederschlag, verbindet sich aber mit Platinchlorid. — $C_5H_4N_4O_2.H_2SO_4 + H_2O$. Krystallschuppen. Verliert beim Waschen mit Wasser alle Schwefelsäure. — $C_5H_4N_4O_2.Ba(OH)_2$. Beim Kochen von Xanthin mit Barytwasser löst sich nur wenig Xanthin. Es bildet sich hierbei das schwer lösliche Barytsalz. — $Pb.C_5H_2N_4O_2$ (?). *Dar-*

stellung. Durch Fällen einer mit (2 Mol.) Natron versetzten Xanthinlösung mit Bleizucker (FISCHER). Krystallinischer Niederschlag. — $C_5H_4N_4O_2.Ag_2O$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Xanthinlösung mit $AgNO_3$. — Eine Lösung von Xanthin in verdünnter Salpetersäure giebt mit $AgNO_3$ einen flockigen Niederschlag $C_5H_4N_4O_2.AgNO_3$ (?). Bei Gegenwart von viel Salpetersäure entsteht der Niederschlag erst nach mehreren Tagen. Er zersetzt sich beim Waschen mit Wasser, indem hierbei schliefslich alle Salpetersäure austritt.

Bromxanthin $C_5H_3BrN_4O_2$. Beim Erhitzen von 1 Thl. trocknem Xanthin mit 5 Thln. trocknem Brom auf 100°; beim Versetzen einer heifsen Lösung von Bromguanin in verdünnter H_2SO_4 mit $NaNO_2$ (E. FISCHER, REESE, *A.* 221, 343). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; schwer lösich in heifsem Wasser, leicht in Alkalien.

Pseudoxanthin $C_5H_4N_4O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Glycin und Hydurilsäure, beim Erhitzen von 1 Thl. Harnsäure mit 2 Thln. Vitriolöl auf 110—130° (SCHULTZEN, FILEHNE, *B.* 1, 150). Das Reaktionsprodukt wird in viel Wasser eingetragen und nach 24 Stunden filtrirt. Den Niederschlag kocht man mit Wasser aus, verdampft die Lösung und behandelt den Rückstand, zur Entfernung der Hydurilsäure, mit NH_3. Pseudoxanthin bleibt ungelöst und wird durch wiederholtes Lösen in Kali und partielles Fällen mit HCl gereinigt. Beim Behandeln von Aldenin $C_5H_5N_5$ mit salpetriger Säure (KOSSEL, *H.* 10, 258). — Pulver, wenig löslich in Wasser, Salzsäure und Ammoniak, leicht in Kali und daraus durch Säuren in Flocken fällbar. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Hinterlässt beim Abdampfen mit Salpetersäure einen citronengelben Fleck, der beim Erwärmen mit Kali oder Natron sich orangeroth färbt. — Liefert mit Salzsäure und Salpetersäure keine krystallinischen Verbindungen.

Isoxanthin $C_5H_4N_4O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (identisch mit Pseudoxanthin (?). *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Diazoisonitrosomethyluracil in die Lösung von 3 Thln. $SnCl_2$ in überschüssiger Salzsäure (von 15%) (BEHREND, *A.* 245, 223). $C_5H_5N_5O_4 + H_4 = C_5H_4N_4O_2 + NH_3O + H_2O$. Man lässt die gekühlte Lösung unter öfterem Umrühren einen Tag lang stehen, löst die ausgeschiedenen Krystalle in kalter rauchender Salpetersäure und fällt mit Wasser. — Sehr feine Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Kalilauge. Verbindet sich nicht mit Säuren. Liefert mit Brom $C_5H_3BrN_2O_2$. Beim Abdampfen mit Chlorwasser oder HNO_3 hinterbleibt ein Rückstand, der durch KOH orangeroth gefärbt wird.

Bromisoxanthin $C_5H_3BrN_2O_2 + H_2O$. *Bildung.* Man übergiefst in H_2O vertheiltes Isoxanthin mit (1 Mol.) Brom (BEHREND, *A.* 245, 229). — Glänzende, sechsseitige Täfelchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Natronlauge, schwerer in Sodalösung.

Theobromin (Dimethylxanthin) $C_7H_8N_4O_2 = \begin{matrix}(CH_3)N.CH:C.N(CH_3) \\ CO.NH.C:N\end{matrix}\!\!>CO$. *Vorkommen.* In den Cacaobohnen, den Samen von Theobroma Cacao *L.* (Central-Amerika) (WOSKRESENSKY, *A.* 41, 125). — *Bildung.* Beim Erhitzen von getrocknetem Xanthinblei mit Methyljodid auf 100° (E. FISCHER, *A.* 215, 311). $Pb.C_5H_2N_4O_2 + 2CH_3J = C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2 + PbJ_2$. — *Darstellung.* Man mengt entölte Cacaomasse mit dem halben Gemisch frisch bereiteten Calciumhydroxydes und kocht das Gemisch wiederholt mit Alkohol (von 80%) aus (E. SCHMIDT, PRESSLER, *A.* 217, 288; vgl. DRAGENDORFF, *B.* 11, 1689). — Mikroskopische Krystalle des rhombischen Systems (KELLER, *A.* 92, 73). Sublimirt unzersetzt bei 290—295°. 1 Thl. Theobromin löst sich bei 0° in 1600 Thln., bei 100° in 55 Thln. Wasser (MITSCHERLICH, *J.* 1859, 595); bei 17° in 1600 Thln., bei 100° in 148,5 Thln. Wasser (DRAGENDORFF). 1 Thl. löst sich in 47 Thln. kochendem und in 1460 Thln. kaltem Alkohol (M.); bei 17° in 4284 Thln. und bei Siedehitze in 422,5 Thln. absolutem Alkohol (TREUMANN, *J.* 1878, 872). 1 Thl. löst sich in 600 Thln. kochendem und in 17000 Thln. kaltem Aether (M.), in 105 Thln. siedendem Chloroform (T.). Liefert, bei der Oxydation mit Chlorwasser, Amalinsäure. (Nachweis von Theobromin durch Darstellung von Amalinsäure). Hierbei entstehen noch Methylharnstoff, Methylalloxan und Methylparabansäure. Mit $KClO_3$ und HCl entstehen Apotheobromin, Methylalloxan und Methylharnstoff. Brom erzeugt Bromtheobromin. Mit Chromsäuregemisch erhält man Methylparabansäure, CO_2 und Methylamin. Auch beim Kochen von Theobromin mit koncentrirter Salpetersäure entsteht zunächst Amalinsäure und dann CO_2, Methylamin und Methylparabansäure, aber kein NH_3 (SCHMIDT, PRESSLER). $C_7H_8N_4O_2 + 3H_2O = CO_2 + 2NH_2(CH_3) + C_4H_4N_2O_3$. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 250°, in CO_2, NH_3, Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure (SCHMIDT, PRESSLER). $C_7H_8N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + 2NH_3 + NH_2(CH_3) + C_3H_7NO_2 + CH_2O_2$. Dieselben Produkte entstehen beim Kochen von Theobromin mit Barytlösung. Von Kalilauge wird Theobromin, weder in der Kälte, noch beim Aufkochen verändert (Unterschied vom Kaffeïn).

Theobromin verbindet sich nicht direkt mit Methyljodid. Erhitzt man aber ein Gemenge von Theobromin, Methyljodid, Aetzkali und Alkohol auf 100°, so wird Kaffeïn gebildet. Verhalten von Theobromin gegen ein Gemisch von PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure: Glasson, *A.* 61, 340; Rochleder, *A.* 79, 124; — gegen elektrolytischen Sauerstoff: Rochleder. Schwache Base; die Salze geben an Wasser oder Alkohol einen Theil oder alle Säure ab.

Quantitative Bestimmung des Theobromins. Die Cacaobohnen u. s. w. werden mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung gefällt, das Filtrat mit Natronlauge versetzt und bis auf 50 ccm eingedampft. Man säuert dann mit H_2SO_4 an und fällt die filtrirte Lösung mit phosphorwolframsaurem Natrium (100 g Natriumwolframat, 60—80 g Natriumphosphat, 500 ccm salpetersäurehaltiges Wasser). Man erwärmt, lässt einige Stunden stehen, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit sechs bis acht-procentiger Schwefelsäure und zerlegt ihn dann durch Baryt. Die Lösung wird durch H_2SO_4 (und dann durch etwas $BaCO_3$) von Baryt befreit, eingedampft und der Rückstand gewogen. Durch Glühen bestimmt man die im Rückstande befindliche Menge Asche (Wolfram, *Fr.* 18, 346). — Verfahren von Legler: *Fr.* 23, 89. Die (bei 100°) getrockneten Cacaobohnen halten 1,34—1,66%, die Schalen 0,42—1,11% Theobromin (Wolfram). Trojanowsky (*J*, 1877, 1206) fand in den Bohnen 1,2—4,6%; Dragendorff in den Schalen 0,3% Theobromin.

Theobromin verbindet sich mit Basen. Das Natriumsalz, erhalten durch Verdunsten einer Lösung von Theobromin in Natronlauge, im Vakuum, ist undeutlich krystallinisch, in Wasser äufserst löslich und wird durch CO_2 zerlegt (Maly, Andreasch, *M.* 4, 379). — $Ba(C_7H_7N_4O_2)_2$ (bei 105°). Wird durch Eintragen von Theobromin in Barytwasser dargestellt (M., A.). Nadeln (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch CO_2 zerlegt. — $Ag.C_7H_7N_4O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen einer ammoniakalischen Theobrominlösung mit $AgNO_3$ (Strecker, *A.* 118, 170). — Körnig-krystallinisch. Unlöslich in Wasser. Hält $1^1/_2H_2O$ (E. Schmidt, *A.* 217, 282). Verliert bei 120—130° das Krystallwasser.

Salze: Glasson; E. Schmidt, Pressler, *A.* 217, 289. — $C_7H_8N_4O_2.HCl$. Krystalle. Verliert bei 100° alle Säure (G.). Krystallisirt mit H_2O in Nadeln (Sch., P.). — $(C_7H_8N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Goldgelbe, monokline Prismen (G.; Keller). Krystallisirt auch mit $5H_2O$ (Sch., P.). — $C_7H_8N_4O_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln (Sch., P.). — $C_7H_8N_4O_2.HBr + H_2O$ (Sch., P.). — $C_7H_8N_4O_2..HJ.J_3$. Schwarzbraune, glänzende Prismen. Wird durch Wasser sofort zersetzt (Jörgensen, *J. pr.* [2] 3, 332). — $C_7H_8N_4O_2.HNO_3$. Schiefe, rhombische Säulen. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_7H_8N_4O_2.HNO_3.AgNO_3$. Silberglänzende Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser (charakteristisch). — Acetat $C_7H_8N_4O_2.C_2H_4O_2$. Voluminöser Niederschlag (Sch., P.).

Aethyltheobromin $C_9H_{12}N_4O_2 = C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2$. *Bildung.* Aus Theobrominsilber und Aethyljodid (Philips, *B.* 9, 1308). — Kleine Krystalle; ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Schmilzt oberhalb 270°. Sublimirt unzersetzt. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 dieselbe Reaktion wie Kaffeïn. Schwache Base. — $Ag.C_9H_{11}N_4O_2$. Niederschlag.

Bromtheobromin $C_7H_7BrN_4O_2$. *Darstellung.* Wie bei Bromkaffeïn. Man reinigt das Produkt durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit H_2SO_4 (E. Fischer, *A.* 215, 305). — Krystallpulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. Löslich in koncentrirter Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar. Leicht löslich in Kalilauge, schwer in NH_3. — Das Silbersalz erhält man durch Versetzen einer warmen Lösung von 1 Thl. Bromtheobromin in 7 Thln. verdünntem Ammoniak mit einer ammoniakalischen Lösung von $1^1/_2$ Thln. $AgNO_3$. Man verjagt das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade und kocht den Rückstand mit Wasser, bis der Ammoniakgeruch verschwindet.

Aethylbromtheobromin $C_9H_{11}BrN_4O_2 = C_7H_6(C_2H_5)BrN_4O_2$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Bromtheobrominsilber (bei 130° getrocknet) mit $1^1/_2$ Thln. Aethyljodid 15—20 Stunden lang auf 100°. Der Röhreninhalt wird mit Salzsäure (von 20%) ausgekocht und die Lösung durch Wasser gefällt (E. Fischer, *A.* 215, 306). — Gleicht dem Bromkaffeïn und verhält sich wie dieses.

Hydroxyäthyltheobromin $C_9H_{12}N_4O_3 = C_7H_6(C_2H_5)N_4O_2 . OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Aethoxyäthyltheobromin mit HCl (Fischer). — Gleicht völlig dem Hydroxykaffeïn.

Aethoxyäthylheobromin $C_{11}H_{16}N_4O_3 = C_7H_6(C_2H_5)N_4O_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Aethyltheobromin mit Kali und Alkohol, wie bei Aethoxykaffeïn (Fischer). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 153°.

Diäthoxyhydroxyäthyltheobromin $C_{13}H_{22}N_4O_5 = C_7H_7(C_2H_5)N_4O_3(OC_2H_5)_2$ *Bildung.* Beim Behandeln von Hydroxyäthyltheobromin mit Brom und Alkohol, wie bei

Diäthoxyhydroxykaffeïn (FISCHER). — Schmelzp.: 152°. In Alkohol viel leichter löslich als das entsprechende Kaffeïnderivat.

Apoäthyltheobromin $C_8H_9N_3O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylamin, bei raschem Verdampfen von Diäthoxyhydroxyäthyltheobromin mit HCl (von 20%) auf dem Wasserbade (FISCHER). — Langsam krystallinisch erstarrendes Harz. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird bei mehrstündigem Kochen mit Wasser völlig zersetzt.

Hypoäthyltheobromin $C_7H_9N_3O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Apoäthyltheobromin, beim Einleiten von Chlor in eine auf —10° abgekühlte Lösung von Hydroxyäthyltheobromin in rauchender Salzsäure (FISCHER). Man verdampft auf dem Wasserbade zum Syrup, behandelt denselben mit wenig Wasser und kocht die ausgeschiedene, krystallinische Masse mit Wasser, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört. — Krystalle. Schmelzp.: 142°. Destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem.

Apotheobromin $C_6H_5N_3O_5$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Methylalloxan, beim Behandeln von Theobromin mit HCl und $KClO_3$ (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 108). — *Darstellung.* Wie bei Apokaffeïn. — Krystallpulver. Schmelzp.: 185°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Entwickelt, beim Kochen mit Wasser, CO_2. Wird von H_2S zu Dimethylalloxanthin reducirt.

Theophyllin $C_7H_8N_4O_2 + H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).CH : C.NH \\ N(CH_3) \text{———} C:N\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O$. *Vorkommen.* Im Thee (KOSSEL, *H.* 13, 298). — *Darstellung.* Das alkoholische Extrakt der Theeblätter wird zum Syrup verdunstet, wobei das meiste Kaffeïn auskrystallisirt. Das Filtrat davon verdünnt man mit Wasser, säuert mit H_2SO_4 an, filtrirt nach längerem Stehen, übersättigt das Filtrat mit NH_3 und fällt durch $AgNO_3$. Den nach 24 Stunden abfiltrirten Niederschlag erwärmt man mit HNO_3; beim Erkalten krystallisiren die Silbersalze des Adenins und Hypoxanthins. Das saure Filtrat wird mit NH_3 gefällt und der Niederschlag, in Gegenwart von etwas HNO_3, durch H_2S zerlegt. Aus der vom Ag_2S abfiltrirten Lösung krystallisirt, nach dem Eindampfen, erst Xanthin und dann Theophyllin. Die Mutterlauge davon befreit man durch wenig $Hg(NO_3)_2$ von Beimengungen und fällt dann durch mehr $Hg(NO_3)_2$, unter gleichzeitigem Zusatz von Soda, so dass die Lösung noch schwach sauer reagirt. Der Quecksilberniederschlag wird durch H_2S zerlegt. — Dünne, monokline (SCHEIBE, *H.* 13, 301) Tafeln. Schmelzp.: 264°. Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Beim Verdampfen mit Chlorwasser hinterbleibt ein scharlachrother Rückstand, der sich mit NH_3 violett färbt. Bei der Oxydation durch $KClO_3 + HCl$ entsteht Dimethylalloxan, das von H_2S zu Amalinsäure reducirt wird. Aus Theophyllinsilber und CH_3J entsteht Kaffeïn. — $Ag.C_7H_7N_4O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Amorpher Niederschlag. Löst sich langsam beim Kochen mit NH_3 und scheidet sich daraus krystallinisch aus. Wird bei 130° wasserfrei. — Das Natronsalz ist leicht löslich in Wasser.

Methyltheobromin (Kaffeïn, Theïn, Trimethylxanthin) $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = \left.\begin{matrix}(CH_3)N . CH : C.N(CH_3) \\ CO.N(CH_3).C : N\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O$. *Vorkommen.* In den Kaffeebohnen (ROBIQUET, PELLETIER; CAVENTOU, *Berz. Jahresb.* 4, 108); in den Kaffeeblättern (STENHOUSE, *A.* 89, 244; CORPUT, *A.* 93, 127). Im Thee (JOBST, *A.* 25, 63; MULDER, *A.* 28, 319). In der Guarana (brasilianisches Nahrungsmittel aus den Früchten der Paullinia sorbilis bereitet) (BERTHEMOT, DECHASTELUS, *A.* 36, 90). Im Paraguaythee (aus den Blättern von Ilex paraguayensis) (STENHOUSE, *A.* 45, 368; 46, 228). In kleiner Menge im Cacao (E. SCHMIDT, *A.* 217, 306). Die Kolanüsse (Samen des Kolabaumes Cola acuminata *R. Br.*) (ATTFIELD, *J.* 1865, 632) halten 2,3% Kaffeïn und 0,02% Theobromin (HECKEL, SCHLAGDENHAUFFEN, *Bl.* 38, 250). — *Bildung.* Beim Behandeln von Theobrominsilber mit Methyljodid (STRECKER, *A.* 118, 170). $Ag.C_7H_7N_4O_2 + CH_3J = CH_3.C_7H_7N_4O_2 + AgJ$. Beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Theobromin, Kali und Methyljodid mit Alkohol auf 100° (E. SCHMIDT, PRESSLER, *A.* 217, 295). Aus Theophyllinsilber und CH_3J (KOSSEL, *H.* 13, 305). — *Darstellung.* 1 Thl. Thee wird in 4 Thln. heifsem Wasser aufgeweicht, dann 1 Thl. gelöschter Kalk hinzugefügt, die Mischung im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit $CHCl_3$ ausgezogen (CAZENEUVE, CAILLOL, *Bl.* 27, 199). — Für die Darstellung im Grofsen wird der wässerige Auszug des Thees, unter Zusatz von Bleiglätte, zum Syrup koncentrirt und dann mit Pottasche und Alkohol versetzt. Man verdunstet die alkoholische Lösung und krystallisirt das ausgeschiedene Kaffeïn aus Wasser und aus Benzol um (GROSSCHOPFF, *J.* 1866, 470). — Feine, seideglänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 234—235° (STRECKER). Sublimirt unzersetzt. Spec. Gew. = 1,23 bei 19° (PFAFF, *Berz. Jahresb.* 12, 261). Es lösen bei 15—17°, je

100 Thle.: Wasser — 1,35 Thle.; Alkohol (von 85%) — 2,3 Thle., Alkohol (absoluter) — 0,61 Thle.; Aether (absoluter) — 0,044 Thle.; CS_2 — 0,059 Thle.; $CHCl_3$ — 12,97 Thle. wasserfreies Kaffeïn. Bei Siedehitze lösen je 100 Thle.: Alkohol (absoluter) — 3,12 Thle.; Aether (absoluter) — 0,36 Thle.; CS_2 — 0,454 Thle.; $CHCl_3$ — 19,02 Thle. wasserfreies Kaffeïn. 100 Thle. Wasser lösen bei 65° 45,5 Thle. wasserfreies Kaffeïn (COMMAILLE, *B.* 8, 1591). Bei der Einwirkung von Chlor auf, in Wasser vertheiltes, Kaffeïn entsteht zuerst Chlorkaffeïn, dann erfolgt Spaltung in Dimethylalloxan und Methylharnstoff. Das Dimethylalloxan zerfällt weiter in Chlorcyan, Methylamin, Amalinsäure und Cholestrophan. Mit $KClO_3$ und HCl wird aufserdem etwas Apokaffeïn $C_7H_7N_3O_5$ gebildet. Salpetersäure erzeugt zunächst Amalinsäure und dann CO_2, Methylamin und Dimethylparabansäure, aber kein NH_3 (SCHMIDT, PRESSLER). Mit Brom liefert Kaffeïn zunächst ein unbeständiges, orangerothes, amorphes Additionsprodukt $C_8H_{10}N_4O_2.Br_2$, das mit Kali Kaffeïn regenerirt (MALY, HINTEREGGER, *M.* 3, 85). Erhitzt man Kaffeïn mit (3 At.) Brom und (20 Thln.) Wasser auf 100°, so entstehen Bromkaffeïn, Amalinsäure und Cholestrophan. Bei Anwendung von 4 Atomen Brom erhält man Bromkaffeïn, Methylamin und Cholestrophan, und bei 6 Atomen Brom fehlt das Bromkaffeïn ganz (MALY, HINTEREGGER). Mit Chromsäuregemisch entstehen Cholestrophan, CO_2 und Methylamin. $C_8H_{10}N_4O_2 + 3O + 2H_2O = C_5H_6N_2O_3 + 2CO_2 + NH_2(CH_3) + NH_3$ (MALY, HINTEREGGER, *M.* 1, 138). Wird von kalter Kalilauge zunächst in Kaffeïdincarbonsäure $C_8H_{12}N_4O_3$ übergeführt, welche, schon beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Kaffeïdin zerfällt. Beim Kochen mit Baryt (oder alkoholischem Kali) zerfällt Kaffeïn zunächst in CO_2 und Kaffeïdin und dann in CO_2, NH_3, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin. Koncentrirte Salzsäure ist bei 200° ohne Wirkung; bei 240—250° entstehen CO_2, NH_4Cl, Methylamin u. a. Körper (SCHMIDT, *A.* 217, 270). $C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + NH_3 + 2NH_2(CH_3) + CH_2O_2 + C_3H_7NO_2$. Schwache Base; die Salze werden durch Wasser zerlegt. — Schmeckt schwach bitter. Giftig; 0,4—0,5 g tödten Katzen in $^1/_2$—2 Stunden (STRAUCH, *J.* 1867, 808). Künstliche Respiration macht das Gift unschädlich (AUBERT, *J.* 1872, 805).

Reaktionen auf Kaffeïn. Kaffeïn hinterlässt, beim Abdampfen mit koncentrirter Salpetersäure, einen gelben Fleck von Amalinsäure, der sich in Ammoniak mit Purpurfarbe löst (Murexidprobe) (ROCHLEDER, *A.* 69, 120). Kaffeïn, mit etwas Chlorwasser verdampft, hinterlässt einen purpurrothen Rückstand, der bei stärkerem Erhitzen goldgelb, mit NH_3 aber wieder roth wird (SCHWARZENBACH, *J.* 1861, 871).

Quantitative Bestimmung des Kaffeïns (WEYRICH, *Fr.* 12, 104). Man kocht die zu analysirende Substanz wiederholt mit Wasser aus, verdunstet den wässerigen Auszug zum Syrup, giebt dann Magnesia bis zur alkalischen Reaktion hinzu, verdunstet im Wasserbade zur Trockne und zieht mit $CHCl_3$ aus (MULDER; WEYRICH). Ebenso verfährt MARKOWNIKOW (*Ж.* 8, 226), nur zieht er die trockne Masse mit kochendem Benzol aus. Die Lösung des Kaffeïns wird verdunstet, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Er muss sich völlig klar in Wasser lösen. Sind Fetttheile beigemengt, so kocht man das Kaffeïn wiederholt mit Wasser aus, verdunstet die wässerige Lösung zur Trockne und wägt (COMMAILLE, *Bl.* 25, 261). — MARKOWNIKOW fand im Thee 2,08—2,44% Kaffeïn. Die Güte des Thees (sein Wohlgeschmack) hängt nicht vom Kaffeïn ab. — STENHOUSE (*A.* 102, 126) fand in den Kaffeebohnen 0,8—1,0%; in getrockneten Kaffeeblättern 1,26%; im Paraguaythee 1,2%, in der Guarana 5,07% Kaffeïn. Die rohen Kaffeebohnen halten 0,5—1% (GRAHAM, STENHOUSE, CAMPBELL, *J.* 1856, 815), 0,71—0,85% (AUBERT, *J.* 1872, 805) Kaffeïn. Beim Rösten des Kaffees entweicht nur wenig Kaffeïn, denn dunkel gerösteter Kaffee enthält 0,93% Kaffeïn. (Aus stark gebrannten Bohnen wird das Kaffeïn leichter ausgezogen als aus schwach gebrannten) (AUBERT.)

Salze: E. SCHMIDT, *A.* 217, 283; *B.* 14, 814. — $C_8H_{10}N_4O_2.HCl$. Monokline Krystalle (HERZOG, *A.* 26, 344; 29, 171). Hält $2H_2O$ (SCH.). Hinterlässt an der Luft allmählich freies Kaffeïn. Giebt an Wasser oder Alkohol sofort alle Säure ab. — $C_8H_{10}N_4O_2.2HCl$. Wasserfreies Kaffeïn absorbirt 2 Mol. Salzsäuregas (MULDER, *Berz. Jahresb.* 17, 302). — $C_8H_{10}N_4O_2.HgCl_2$. Nadeln; sehr löslich in Wasser und Alkohol (NICHOLSON, *A.* 62, 78; HINTERBERGER, *A.* 82, 316). — $(C_8H_{10}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$, Kleine, orangefarbene Krystalle (STENHOUSE, *A.* 46, 229); löslich in 20 Thln. kalten Wassers und in 50 Thln. kalten Alkohols (STAHLSCHMIDT, *J.* 1861, 773). Scheidet sich zuweilen wasserhaltig aus; verliert bei 100° das Krystallwasser (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.AuCl_3$. Lange, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol) (NICHOLSON). Krystallisirt stets mit $2H_2O$ in goldgelben Blättchen, die sich beim Auswaschen mit Wasser oder Alkohol theilweise zersetzen (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.HBr + 2H_2O$. Krystalle (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.HJ$ und $C_8H_{10}N_4O_2.2HJ$ sind sehr zersetzlich (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.HJ.J_2 + 1^1/_2H_2O$. Lange, metallgrüne Prismen; äufserst leicht löslich in Weingeist (TILDEN, *Z.* 1865, 455). — $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.ClJ$. Prismen (TILDEN, *Z.* 1866, 350). — $C_8H_{10}N_4O_2.HNO_3 + H_2O$. Dicke Nadeln (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.AgNO_3$.

Krystalle; schwer löslich in kaltem Wasser (NICHOLSON). — $C_8H_{10}N_4O_2.H_2SO_4$. Nadeln; krystallisirt auch zuweilen mit $1\,H_2O$ (SCH.).

Acetat $C_8H_{10}N_4O_2.(C_2H_4O_2)_2$. Nadeln (SCH.) — Butyrat $C_8H_{10}N_4O_2.C_4H_8O_2$. Kurze Nadeln (SCH.). — Isovalerianat $C_8H_{10}N_4O_2.C_5H_{10}O_2$. Fettglänzende Nadeln (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.Hg(CN)_2$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (KOHL, SWOBODA, *A.* 83, 341). — Cyanurat $C_8H_{10}N_4O_2.C_3H_3N_3O_3 + 4H_2O$. Kleine Säulen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] 38, 229). — Dicyanurat $C_8H_{10}N_4O_2(C_2H_3N_3O_3)_2 + 8H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL., P.). — Kaffeesaures Kaffeïn $C_8H_{10}N_4O_2.C_9H_8O_4 + 2H_2O$. Kurze Nadeln (HLASIWETZ, *A.* 142, 226).

Methylkaffeïn. Das Jodid $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3J + H_2O$ entsteht leicht aus Kaffeïn und CH_3J (TILDEN, *Z.* 1865, 456) bei 130° (E. SCHMIDT, *A.* 217, 286). Es bildet grofse trikline Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen, aber wenig in Alkohol, und fast gar nicht in Aether. Wird bei 100° wasserfrei und zerfällt bei 190° glatt in Kaffeïn und CH_3J (SCHMIDT, SCHILLING, *A.* 228, 142). — $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3J.J_2$.

Die freie Base $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3(OH) + H_2O$, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden (E. SCHMIDT, SCHILLING, *A.* 228, 143), bildet eine strahlig-krystallinische Masse. Schmilzt bei 90—91° und nach dem Entwässern (bei 100°) bei 137—138°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, fast unlöslich in Aether und Ligroïn. Reagirt neutral. Nicht giftig. Zersetzt sich wenig bei 170°, zerfällt aber bei der Destillation in Kaffeïn und Methylamin. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in CO_2, Ameisensäure, Methylamin und Sarkosin. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° werden CO_2, Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure gebildet. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) erzeugt schon bei gewöhnlicher Temperatur CO_2, Methylamin und Cholestrophan. Mit $KClO_3$ und HCl werden Dimethylalloxan, Allokaffeïn, Amalinsäure, Cholestrophan und Methylamin gebildet. Mit Brom entsteht ein äufserst unbeständiges Additionsprodukt, das durch Wasser in HBr, Methylamin, Cholestrophan und Allokaffeïn zerfällt (SCHMIDT, SCHILLING). Mit Chromsäuregemisch werden CO_2, Ameisensäure, Cholestrophan und Methylamin gebildet. Rauchende Salzsäure (oder mäfsig verdünnte Schwefelsäure) bewirkt, schon in der Kälte, theilweise Zerlegung unter Abscheidung von Ameisensäure, Methylamin und Amalinsäure, offenbar unter vorheriger Bildung von Dimethyldialursäure. $2C_9H_{14}N_4O_3 + 6H_2O = 2CH_2O_2 + 4NH_2.CH_3 + 2C_6H_8N_2O_4$. — $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3Cl + H_2O$. Tafeln (aus Aether-Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und zerfällt bei 200° in Kaffeïn und CH_3Cl (SCHMIDT, SCHILLING). — $(C_8H_{10}N_4O_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystallkörner. Sehr schwer löslich in Wasser.

Aethylkaffeïn. Beim Erhitzen von Kaffeïn mit Aethyljodid auf 120° entsteht das Superjodid des Aethylkaffeïns $C_8H_{10}N_4O_2.C_2H_5J.J_2$ (TILDEN). Es bildet glänzende Blätter. — $(C_8H_{10}N_4O_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$.

Chlorkaffeïn $C_8H_9ClN_4O_2 = \begin{matrix}(CH_3)N.CCl = C.N(CH_3) \\ CO.N(CH_3).C : N\end{matrix} \rangle CO$. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in, mit Wasser angerührtes, Kaffeïn (ROCHLEDER, *J.* 1850, 435). — *Darstellung.* Man leitet völlig trocknes Chlor in eine siedende Lösung von 1 Thl. wasserfreiem Kaffeïn in 8 Thle. $CHCl_3$, bis der entstandene Niederschlag sich gelöst hat, und kein HCl mehr entweicht. Man verdunstet das Chloroform und kocht den Rückstand mit Wasser aus (E. FISCHER, *A.* 215, 262; FISCHER, REESE, *A.* 221, 336). — Nadeln. Schmelzp.: 188° (F.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in heifsem Alkohol. Löst sich leicht in koncentrirten Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt. Wird, beim Behandeln mit HCl und Zinkstaub, in Kaffeïn zurück verwandelt. Verhält sich gegen NH_3 und alkoholisches Kali wie Bromkaffeïn.

Bromkaffeïn $C_8H_9BrN_4O_2$. *Darstellung.* Man trägt allmählich 10 g getrocknetes Kaffeïn in 50 g kalten Broms ein, erhitzt nach 12 Stunden die Masse auf 100 und schliefslich auf 150°, entfärbt durch SO_2, löst in koncentrirter Salzsäure und fällt mit Wasser (E. FISCHER, *A.* 215, 264). — Mikroskopische Nadeln (SCHULTZEN, *Z.* 1867, 614). Schmelzp.: 206° (F.). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heifser Essigsäure und Salzsäure. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether (MALY, HINTEREGGER, *M.* 3, 91). Leicht löslich in NH_3 (Unterschied von Amalinsäure). Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130°, Amidokaffeïn; beim Kochen mit alkoholischem Kali wird Aethoxykaffeïn gebildet. Wird beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser nicht verändert; beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser wird aber sehr leicht Kaffeïn regenerirt (M., H.). Giebt mit Chlorwasser die Kaffeïnreaktion.

Nitrokaffeïn $C_8H_9N_5O_4 = C_8H_9(NO_2)N_4O_2$. *Darstellung.* Durch Abdampfen von Kaffeïn mit koncentrirter Salpetersäure (SCHULTZEN). — Das von STENHOUSE (*A.* 46, 229) früher dargestellte Nitrokaffeïn ist Cholestrophan (Dimethylparabansäure) (ROCHLEDER, *A.* 73, 57).

Amidokaffeïn $C_8H_{11}N_5O_2 = C_8H_9(NH_2)N_4O_2$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Bromkaffeïn mit 10 Thln. koncentrirtem alkoholischem Ammmoniak auf 130° (E. FISCHER, *A.* 215, 265). — Feine Krystalle. Schmilzt oberhalb 360° zu einer bräunlichen Flüssigkeit und sublimirt bei stärkerem Erhitzen fast unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löst sich leicht in koncentrirter Salzsäure und wird daraus durch Wasser gefällt.

Hydroxykaffeïn $C_8H_{10}N_4O_3 = CO\langle\begin{matrix}N(CH_3).C(OH):C.N(CH_3)\\N(CH_3).C:N\text{——}CO\end{matrix}$. *Bildung.* Aethoxykaffeïn zerfällt, beim Erwärmen mit 10procentiger Salzsäure, in $C_2H_5.Cl$ und Hydroxykaffeïn (FISCHER). Beim Einleiten von HJ in eine Lösung von Diäthoxyhydroxykaffeïn in $CHCl_3$ (E. FISCHER, REESE, *A.* 221, 337). $C_{12}H_{20}N_4O_5 + 4HJ = C_8H_{10}N_4O_3 + 2C_2H_5J + J_2 + 2H_2O$. — Feine Nadeln. Schmilzt gegen 345° und destillirt zum Theil unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; beträchtlich löslich in koncentrirten Mineralsäuren und daraus durch Wasser fällbar. Wird von koncentrirter Salpetersäure und Brom schon in der Kälte zersetzt. Giebt mit Chlorwasser dieselbe Reaktion (Amalinsäure) wie Kaffeïn. Verbindet sich leicht mit Basen. Entwickelt, bei längerem Kochen mit koncentrirter Natronlauge, NH_3 und Methylamin. Wird von PCl_5 in Chlorkaffeïn übergeführt. Leitet man Chlor in eine stark abgekühlte Lösung von Hydroxykaffeïn in HCl, so entstehen Apokaffeïn und Hypokaffeïn. Erwärmt man aber die Lösung und setzt $KClO_3$ hinzu, so wird wesentlich Dimethylalloxan gebildet, neben etwas Apokaffeïn. — $Na.C_8H_9N_4O_3 + 3H_2O$. Wird aus der Lösung des Hydroxykaffeïns in Natronlauge, durch Alkohol, in feinen, verfilzten Nadeln gefällt. Aeufserst löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_9N_4O_3)_2 + 3H_2O$. Blumenkohlähnliche Aggregate aus sehr feinen Prismen gebildet. — Das Silbersalz ist in Wasser unlöslich; aus der Lösung in NH_3 scheidet es sich, beim Verdunsten, in sehr feinen, verfilzten Nadeln ab.

Bromid $C_8H_{10}N_4O_3.Br_2$. Entsteht durch Zusammenbringen von trockenem Hydroxykaffeïn mit 25 Thln. trockenem Brom und rasches Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade (E. FISCHER). — Feste, rothe Masse. Sehr unbeständig. Giebt mit Alkohol Diäthoxyhydrokaffeïn und Allokaffeïn.

Methoxykaffeïn $C_9H_{12}N_4O_3 = C_8H_9(OCH_3)N_4O_2$. *Bildung.* Aus Chlorkaffeïn, Natron und Holzgeist (E. FISCHER, *B.* 17, 1785). — Nadeln. Schmelzp.: 174°. Wird durch Erwärmen mit Salzsäure sehr leicht in Hydroxykaffeïn umgewandelt.

Aethoxykaffeïn $C_{10}H_{14}N_4O_3 = C_8H_9(OC_2H_5)N_4O_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des Hydroxykaffeïns und Aethyljodid. Man kocht 3 Thle. Bromkaffeïn mit 2 Thln. KOH und 10 Thln. Alkohol (FISCHER). — Nadeln. Schmelzp.: 140°. Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Unzersetzt löslich in verdünnter, kalter Salzsäure; beim Erwärmen tritt Spaltung in C_2H_5Cl und Hydroxykaffeïn ein.

Dimethoxyhydroxykaffeïn $C_{10}H_{16}N_4O_5 = CO\langle\begin{matrix}N(CH_3).C(OH)(OCH_3).C(OCH_3)\\N(CH_3).C:N.CO\quad N(CH_3)\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Hydroxykaffeïnbromid mit 4—5 Thln. kaltem Holzgeist und Fällen der Lösung mit Aether (E. FISCHER). — Krystalle. Schmelzp.: 178—179°. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser oder Alkohol, schwer in der Kälte. Zerfällt, beim Erwärmen mit Salzsäure, in Methylamin, Holzgeist, Hypokaffeïn und Apokaffeïn.

Diäthoxyhydroxykaffeïn $C_{12}H_{20}N_4O_5 = C_8H_9(OH)N_4O_2(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Hydroxykaffeïnbromid mit der zehnfachen Menge kalten Alkohols (E. FISCHER). — *Darstellung.* Man suspendirt 10 Thle. Hydroxykaffeïn in 50 Thln. absolutem Alkohol, kühlt stark ab und fügt 12—15 Thle. Brom hinzu (FISCHER, *A.* 215, 273). — Trikline Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 366) (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 195—205° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, leicht in heifsem Alkohol und in Alkalien. Verhält sich gegen HCl wie die Methylverbindung. Liefert, beim Behandeln mit HJ, Hydroxykaffeïn. Löst sich beim Erwärmen in $POCl_3$; wird die Lösung stark abgekühlt, so scheiden sich Krystalle $OH.C_8H_9N_4O_2(OC_2H_5).Cl$ (?) ab, die in $CHCl_3$ löslich sind. Mit Alkohol liefern diese Krystalle wieder Diäthoxyhydroxykaffeïn und mit Wasser, schon in der Kälte, Dimethylalloxan (E. FISCHER, REESE, *A.* 221, 337).

Apokaffeïn $C_7H_7N_3O_5 = \begin{matrix}CO.O.C(CO_2H).N.CH_3\\N(CH_3).C:N.CO\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kaffeïn mit HCl und $KClO_3$ bei 50° (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 100). $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O + O_2 = C_7H_7N_3O_5 + CH_3.NH_2$. Bei raschem Verdampfen von 1 Thl. Diäthoxyhydroxykaffeïn mit 4 Thln. Salzsäure (von 20%) im Wasserbade (FISCHER, *A.* 215, 277). Entsteht, neben Hypokaffeïn, beim Einleiten von Chlor in eine auf —10° abgekühlte Lösung von Hydroxykaffeïn in rauchender Salzsäure (FISCHER). $C_8H_{10}N_4O + O + H_2O = C_7H_7N_3O_5$

$+ NH_2(CH_3)$. — *Darstellung.* Siehe Kaffursäure (S. 610). — Man übergiefst Kaffeïn mit HCl (spec. Gew. = 1,06) und trägt $KClO_3$ ein, doch so, dafs die Temperatur nicht über 50° steigt. Dann wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand mit etwas Wasser versetzt. Hierbei scheidet sich Apokaffeïn aus (MALY, ANDREASCH). — Scheidet sich aus koncentrirten, heifsen Lösungen als Harz ab, das langsam krystallinisch erstarrt; krystallisirt aus verdünnter wässeriger Lösung allmählich in monoklinen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 365) Prismen. Schmelzp.: 144—145° (M., H.); 147—148° (F.). Schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2 und Benzol; leicht in heifsem, ziemlich in warmem Alkohol und noch leichter in Aether. Wird durch Alkalien sehr leicht zersetzt. Zerfällt, bei mehrstündigem Kochen mit Wasser, glatt in CO_2 und Kaffursäure (M., H.). $C_7H_7N_3O_5 + H_2O = CO_2 + C_5H_9N_3O_4$.

Allokaffeïn (Methylapokaffeïn) $C_8H_9N_3O_5$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, wenn Hydroxykaffeïn, in Gegenwart von 92procentigem Alkohol, bromirt wird (FISCHER, *A.* 215, 275). Bleibt beim Auskochen des Diäthoxyhydroxykaffeïns, mit Alkohol, ungelöst zurück. Ein gröfserer Antheil resultirt beim Verdunsten der bromhaltigen, alkoholischen Mutterlauge. Entsteht in gröfserer Menge beim Zerlegen des Bromadditionsproduktes des Methylkaffeïns $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3(OH)$ durch Wasser (E. SCHMIDT, SCHILLING, *A* 228, 169). — Trimetrische Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter theilweiser Sublimation bei 196—198°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Aether, etwas leichter in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, im CO_2 und Methylkaffursäure.

Hypokaffeïn $C_6H_7N_3O_3 = \begin{matrix} CO\,.\,O\,.\,CH.N(CH_3) \\ N(CH_3).C : N \end{matrix}\rangle CO$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Apokaffeïn, beim Erwärmen von Diäthoxyhydroxykaffeïn mit HCl und beim Einleiten von Chlor in eine salzsaure Lösung von Hydroxykaffeïn (FISCHER, *A.* 215, 288). — *Darstellung.* Siehe Kaffursäure. — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 182°. Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol. Sehr beständig gegen Säuren, Oxydations- und Reduktionsmittel. Wird nicht verändert durch Kochen mit rauchender Salpetersäure und Chromsäuregemisch; auch HJ, Essigsäureanhydrid und PCl_5 wirken nicht ein. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, erst in CO_2 und Kaffolin $C_5H_9N_3O_2$ und dann in CO_2, NH_3, Methylamin, Oxalsäure und wenig Mesoxalsäure (?). Verbindet sich mit Basen. — $Ba(C_6H_6N_3O_3)_2 + C_6H_7N_3O_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine auf 0° abgekühlte Lösung von 1 Thl. Hypokaffeïn in 50 Thln. Wasser mit Baryt bis zur alkalischen Reaktion, fällt den überschüssigen Baryt durch CO_2 und koncentrirt die Lösung auf dem Wasserbade. Die Lösung wird mit so viel Alkohol versetzt, dass sie noch klar bleibt, und dann durch Aufkochen gefällt. — Sehr feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich nicht durch Kochen mit Wasser, wohl aber schon durch kaltes Barytwasser. — Das Silbersalz, durch Versetzen einer Hypokaffeïnlösung mit $AgNO_3$ und NH_3 bereitet, krystallisirt in schiefen Platten.

Kaffolin $C_5H_9N_3O_2 = \begin{matrix} CH_3.NH.C : N \\ OH.CH.N(CH_3) \end{matrix}\rangle CO$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Hypokaffeïn mit Barytwasser oder beim Erhitzen mit Wasser auf 150° (FISCHER, *A.* 215, 292). $C_6H_7N_3O_3 + H_2O = C_5H_9N_3O_2 + CO_2$. — *Darstellung.* Man kocht eine koncentrirte heifse, wässerige Lösung von 1 Thl. Hypokaffeïn 2—3 Stunden lang mit 5 Thln. einer Lösung von Bleiessig (gebildet aus 2 Thln. Bleizucker, 1 Thl. $Pb(OH)_2$ und 3 Thln. heifsem Wasser). Die filtrirte Lösung wird mit Wasser verdünnt, durch H_2S entbleit und auf dem Wasserbade verdunstet. Den Rückstand zieht man mit heifsem Alkohol aus und krystallisirt die sich aus dem Alkohol ausscheidenden Krystalle aus Wasser um. — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 194—196°. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Aeufserst löslich in warmem Wasser, etwas schwerer in kaltem; ziemlich schwer selbst in kochendem, absolutem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren. Verbindet sich mit Basen (Ag_2O); aus einer Lösung in Baryt wird durch CO_2 aller Baryt gefällt. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Salzsäure; wird von salpetriger Säure, schon in der Kälte, völlig zerstört. Wird beim Kochen mit koncentrirtem Barytwasser sehr langsam zerlegt in CO_2, NH_3, Methylamin, Oxalsäure und wenig Mesoxalsäure. Liefert, mit Chromsäuregemisch, Cholestrophan. $C_5H_9N_3O_2 + O = C_5H_6N_2O_3 + NH_3$. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Methylharnstoff $C_2H_6N_2O$ gebildet. Zerfällt, mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz, schon in der Kälte, in Methylharnstoff und Methyloxaminsäure. $C_5H_9N_3O_2 + O + H_2O = NH_2.CO.NH(CH_3) + NH(CH_3).CO.CO_2H$. Mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht, in der Kälte, Dimethyloxamid. $C_5H_9N_3O_2 + O + H_2O = C_2O_2(NH.CH_3)_2 + CO_2 + NH_3$. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Acetylacekaffin.

Acekaffin $C_6H_{11}N_3O_2$. *Bildung.* Beim Abdampfen von Acetylacekaffin mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt salzsaures Acekaffin, das man

durch Ag_2O zerlegt (FISCHER, *A.* 215, 300). — Prismatische Tafeln des rhombischen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 366) Systems (aus Benzol). Schmelzp.: 110—111°. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit concentrirtem Barytwasser, in NH_3, Methylamin und Dimethylharnstoff.

Acetylderivat $C_8H_{13}N_3O_3 = C_6H_{10}(C_2H_3O)N_3O_2$. *Bildung.* Man kocht 12 bis 15 Stunden lang 1 Thl. Kaffolin mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört, verdampft dann wiederholt mit Alkohol zur Trockne, löst den Rückstand in wenig $CHCl_3$ und fällt mit Aether (FISCHER). — Monokline Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1882, 366). Schmelzp.: 106—107°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether. Wird durch Erhitzen mit konc. HCl verseift.

Kaffursäure $C_6H_9N_3O_4 = \begin{matrix} OH.C(CO_2H).N(CH_3) \\ \cdot \quad \diagup \\ CH_3.NH.C:N.CO \end{matrix}$. *Bildung.* Siehe Apokaffeïn (FISCHER, *A.* 215, 280). — *Darstellung.* Man verdampft 20 g Diäthoxyhydroxykaffeïn mit 20 g HCl (spec. Gew. = 1,19) rasch, auf dem Wasserbade, zum Syrup, giebt das gleiche Volumen lauwarmen Wassers hinzu, kühlt dann auf 0° ab und filtrirt das ausgeschiedene Apokaffeïn nach einigen Stunden ab. (Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen noch etwas Apokaffeïn.) Das rohe Apokaffeïn kocht man $1^1/_2$—2 Stunden lang mit 5 Thln. Wasser, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört. Beim Abkühlen krystallisirt das meiste Hypokaffeïn aus. Die Mutterlauge verdampft man auf dem Wasserbad bis zur Krystallisation, kühlt ab und filtrirt das ausgeschiedene Hypokaffeïn ab. Das Filtrat wird verdampft und aus dem Rückstande, durch siedenden Alkohol, die Kaffursäure ausgezogen (FISCHER). — Scheidet sich, beim Stehen der alkoholischen Lösung, in glänzenden, schiefen Tafeln ab, die an der Luft rasch verwittern. Schmilzt unter Aufschäumen bei 210—220°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von HCl oder Chlorwasser nicht verändert; Salpetersäure und Chromsäuregemisch wirken aber rasch oxydirend ein. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, kein Cholestrophan. Wird von HJ leicht zu Hydrokaffursäure $C_6H_9N_3O_3$ reducirt. Zerfällt, beim Kochen mit einer koncentrirten Bleiessiglösung, in Mesoxalsäure, Methylamin und Methylharnstoff. $C_6H_9N_3O_4 + 3H_2O = C_3H_4O_6 + CH_3.NH_2 + C_2H_6N_2O$. Kaffursäure ist eine schwache Säure; das leicht lösliche Baryumsalz wird durch CO_2 zerlegt. — $Ag.C_6H_8N_3O_4$. Scheidet sich, nach einiger Zeit, in Tafeln ab, wenn man eine Kaffursäurelösung mit etwas NH_3 und $AgNO_3$ versetzt.

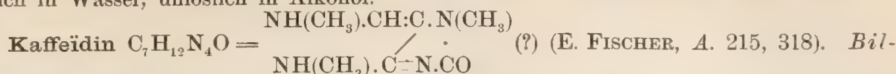
Methylkaffursäure $C_7H_{11}N_3O_4$. *Bildung.* Allokaffeïn (1 Thl.) zerfällt, bei einstündigem Kochen mit (50 Thln.) Wasser, in CO_2 und Methylkaffursäure (E. SCHMIDT, SCHILLING, *A.* 228, 171). $C_8H_9N_3O_5 + H_2O = CO_2 + C_7H_{11}N_3O_4$. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Zerfällt, beim Kochen mit einer Lösung von Bleiessig, in Mesoxalsäure, Methylamin und s-Dimethylharnstoff.

Hydrokaffursäure $C_6H_9N_3O_3 = \begin{matrix} CH(CO_2H).N(CH_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_3.NH.C:N.CO \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Stehen von Kaffursäure mit 3—4 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas PH_4J, in der Kälte (E. FISCHER, *A.* 215, 285). Man sättigt die Lösung mit $Pb(OH)_2$, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdampft bei 100° im Vakuum. — Prismatische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 240—248°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von Chlorwasser zu Kaffursäure oxydirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in Methylamin und Methylhydantoïncarbonsäure, welche durch weiteres Erhitzen mit Barytwasser in CO_2 und Methylhydantoïn $C_4H_6N_2O_2$ gespalten wird.

Kaffeïdincarbonsäure $C_8H_{12}N_4O_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kaffeïn mit kalter Kalilauge (MALY, ANDREASCH, *M.* 4, 370). — *Darstellung.* Man lässt mit Wasser angerührtes Kaffeïn einige Stunden lang mit Kalilauge bei 30° stehen, neutralisirt dann mit Essigsäure und giebt Kupferacetat (nicht im Ueberschuss) hinzu. Das nach einiger Zeit ausgefällte Kupfersalz zerlegt man durch H_2S, löst die (durch Eindampfen gewonnene) Säure in $CHCl_3$ und fällt mit Benzol. Im Filtrat vom Kupferniederschlage befindet sich unzersetztes Kaffeïn (M., A.). — Wenig krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Benzol. Zersetzt sich beim Schmelzen. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, glatt in CO_2 und Kaffeïdin. Reagirt stark sauer.

Salze: MALY, ANDREASCH. — $Ca(C_8H_{11}N_4O_3)_2$. Krystallinische Krusten. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $ZnSO_4$. Trocknet zur schuppigen, mattglänzenden Masse ein. — $Cd.\bar{A}_2$ (bei 105°). Glänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $Hg.\bar{A}_2 + 2HgCl_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Voluminöser Niederschlag, erhalten durch Fällen eines Alkalisalzes mit $HgCl_2$. — $Mn.\bar{A}_2$ (bei 105°). Ziemlich grofse Krystalle. Löst sich, einmal ausgeschieden, sehr

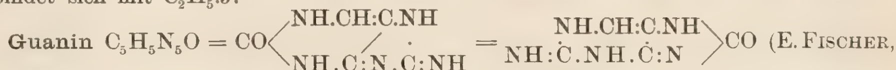
langsam in Wasser. — Cu.$\bar{A}_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Himmelblaues Pulver, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.



Kaffeïdin $C_7H_{12}N_4O$ = NH(CH_3).CH:C.N(CH_3) / NH(CH_3).C—N.CO (?) (E. Fischer, *A.* 215, 318). *Bildung.* Entsteht, neben CO_2, NH_3 und Methylamin, beim Kochen von Kaffeïn mit gesättigtem Barytwasser (Strecker, *A.* 123, 360). $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_7H_{12}N_4O + CO_2$. — *Darstellung.* Man kocht Kaffeïdincarbonsäure (aus dem Kupfersalz durch H_2S abgeschieden) mit Wasser ein, versetzt die Lösung mit H_2SO_4 und krystallisirt das ausgeschiedene Kaffeïdinsulfat aus Alkohol um (Maly, Andreasch, *M.* 4, 375). — Oelig. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Wasser und Weingeist, wenig in Aether. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch: Dimethyloxamid und Methylamin (Maly, Andreasch). $C_7H_{12}N_4O + O_3 + 2H_2O = C_2O_2(NH.CH_3)_2 + NH_2(CH_3) + 2CO_2 + NH_3$. Wird von Ag_2O, schon in der Kälte, oxydirt. Zerfällt, bei mehrtägigem Kochen mit Barytlösung, in Methylamin, CO_2, NH_3, Ameisensäure und Sarkosin (Schultzen, *Z.* 1867, 616; Strecker, Rosengarten, *A.* 157, 1). $C_7H_{12}N_4O + 5H_2O = CO_2 + NH_3 + 2NH_2(CH_3) + CH_2O_2 + C_3H_7NO_2$.

Salze: E. Schmidt, *B.* 14, 816. — $C_7H_{12}N_4O.HCl$. Leicht lösliche Nadeln. — $(C_7H_{12}N_4O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ und $+ 4H_2O$. Grofse, orangegelbe Nadeln. — $C_7H_{12}N_4O.H_2SO_4$. Lange Nadeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist (St.). Hält zuweilen $1H_2O$ (Sch.).

Aethylkaffeïdin. Das Hydrojodid $C_7H_{11}(C_2H_5)N_4O.HJ$ entsteht leicht aus Kaffeïdin und C_2H_5J. Es krystallisirt in feinen Nadeln (E. Schmidt). Das freie Aethylkaffeïdin verbindet sich mit $C_2H_5.J$.



Guanin $C_5H_5N_5O$ = CO<(NH.CH:C.NH)(NH.C:N.C:NH) = (NH.CH:C.NH)(NH:C.NH.C:N)>CO (E. Fischer, *A.* 215, 320). *Vorkommen.* Im Guano (Unger, *A.* 59, 58); in den Exkrementen der Kreuzspinne (Gorup, Will, *A.* 69, 117); in der Pankreasdrüse (Scherer, *A.* 112, 277); in den Schuppen des Weifsfisches (Barreswil, *A.* 122, 128); bei der Guaningicht der Schweine findet es sich als krystallinische Konkretion in der Substanz der Knorpel der Ligamente am Kniegelenk (Virchow, *J.* 1866, 721). In der Haut von Amphibien und Reptilien (Ewald, Krukenberg, *J. Th.* 1882, 336). Findet sich in allen denjenigen Organen, welche reich an Zellkernen sind (Kossel, *H.* 8, 406). — *Bildung.* Entsteht, neben Xanthin, Sarkin u. s. w., bei längerem Stehen von Hefe mit Wasser bei 35° (Schützenberger, *B.* 7, 192). — *Darstellung.* Fein zerriebener Peru-Guano wird in Wasser vertheilt, nach und nach mit Kalkmilch versetzt, zum Kochen erhitzt und die braune Lösung abgeseiht. Man wiederholt diese Behandlung, solange die Flüssigkeit sich noch färbt. Der Rückstand, welcher Harnsäure und fast alles Guanin enthält, wird wiederholt mit Soda ausgekocht, solange die Lösungen noch durch HCl gefällt werden. Die Lösungen werden mit Natriumacetat und dann mit HCl bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Dem Niederschlage entzieht man das Guanin durch Auskochen mit mäfsig verdünnter Salzsäure, zerlegt das auskrystallisirte salzsaure Guanin mit NH_3 und löst das freie Guanin in kochender, starker Salpetersäure, um alle beigemengte Harnsäure zu zerstören. Beim Erkalten krystallisirt salpetersaures Guanin (Strecker, *A.* 118, 152). — Neubauer, Kerner (*A.* 101, 318) rühren 10 Pfund Guano mit Wasser zum dünnen Brei an, geben eine dünne Kalkmilch (aus 3—4 Pfund Kalk) hinzu und erhitzen 3—4 Stunden lang fast zum Sieden. Die nunmehr grünliche Flüssigkeit wird colirt, der Rückstand mit ebenso viel Wasser 1—2 Stunden lang erhitzt und abermals colirt. Die erkalteten und filtrirten Auszüge werden genau mit HCl neutralisirt. Aus dem gefällten Gemenge von Guanin und Harnsäure zieht man, durch Kochen mit Salzsäure, das Guanin aus. Die filtrirte Lösung wird heifs mit alkoholischer Sublimatlösung versetzt und das gebildete Guanindoppelsalz nach 12stündigem Stehen abfiltrirt und durch H_2S versetzt.

Amorphes Pulver; unlöslich in Wasser. Schwer löslich in überschüssigem, koncentrirtem Ammoniak (Unterschied von Xanthin und Sarkin); krystallisirt daraus, bei freiwilligem Verdunsten, in Nadeln und Tafeln (Drechsel, *J. pr.* [2] 24, 44). Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 250° unverändert. Wird von Salzsäure und Kaliumchlorat zu Guanidin und Parabansäure oxydirt. $C_5H_5N_5O + O_3 + H_2O = CO_2 + CH_5N_3 + C_3H_2N_2O_3$. Mit Kaliumpermangauat entstehen CO_2, NH_3, Harnstoff und Oxyguanin. Salpetrige Säure erzeugt Xanthin. Mit wässeriger, salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) entwickelt Guanin genau 1 Atom Stickstoff (Heinrich, *Sachsse, Phytochem. Untersuch., Lpzg.* 1880, S. 105). Reagirt neutral. Verbindet sich mit Basen, Säuren und besonders leicht mit Salzen.

Reaktionen auf Guanin. Beim Verdampfen von Guanin mit rauchender Salpetersäure auf dem Platinblech bleibt ein glänzend gelber Rückstand, der auf Zusatz von Kali roth wird und beim Erhitzen sich purpurroth und blau färbt. — Die Lösung eines Guanidinsalz giebt mit Kaliumchromat einen orangerothen, krystallinischen und mit rothem Blutlaugensalz einen rothbraunen, krystallinischen Niederschlag (Xanthin und Sarkin werden durch diese Reagenzien nicht gefällt). — Gesättigte Pikrinsäurelösung schlägt orangegelbes, seideglänzendes, in kaltem Wasser fast unlösliches Pikrat nieder (CAPRANICA, *H.* 4, 233).

Verbindungen mit Basen. $C_5H_5N_5O.NH_3$ (bei 100°) Niederschlag; entsteht nicht immer (KOSSEL, *H.* 7, 17). — $Na_2O.C_5H_5N_5O + 6H_2O$. Blätter. Verliert oberhalb 100° alles Wasser. Wird durch CO_2 zerlegt (UNGER). — $C_5H_3N_5O.Ba$ (bei 110°). Scheidet sich aus einer Lösung von Guanin in kochendem Barytwasser in nadelförmigen Prismen ab (STRECKER).

Verbindungen mit Säuren. $C_5H_5N_5O.HCl + H_2O$. Feine Nadeln. Verliert bei 100° das Wasser und bei 200° alle Salzsäure (U.); krystallisirt auch mit $2H_2O$ (SCHERER, *A.* 112, 277); — $C_5H_5N_5O.2HCl$ (U.). — $2(C_5H_5N_5O.HCl).ZnCl_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Salzsäure und Natronlauge, schwerer in Wasser (NEUBAUER, KERNER). — $4(C_5H_5N_5O.HCl).5CdCl_2 + 9H_2O$. Blättchen (N., K.). — $2(C_5H_5N_5O.HCl).HgCl_2 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Versetzen von salzsaurem Guanin mit einer heifsen Lösung von Sublimat in Alkohol (N., K.). — $C_5H_5N_5O.HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Pomeranzengelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Sodalösung (U.). — $C_5H_5N_5O.HBr + 2^1/_3H_2O$. Prismatische Nadeln. Schmilzt gegen 180° (KERNER, *A.* 103, 268). — $C_5H_5N_5O.HJ + 2^1/_3H_2O$. Nadeln (KERNER). — $C_5H_5N_5O.HNO_3 + 1^1/_2H_2O$. Entsteht beim Auflösen von Guanin in schwacher Salpetersäure. Haarförmige Krystalle (U.). — $C_5H_5N_5O.2HNO_3 + 2H_2O$. Wird beim Auflösen von Guanin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) erhalten. Kurze Prismen (U.). — $3C_5H_5N_5O.4HNO_3 + 4H_2O$ (U.). — $3C_5H_5N_5O.5HNO_3 + 5^1/_2H_2O$ (U.). — $(C_5H_5N_5O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Scheidet, beim Vermischen mit Wasser, freies Guanin ab (U.). — Oxalat $3C_5H_5N_5O.2C_2H_2O_4$ (UNGER, *Berz. Jahresb.* 26, 924). — Tartrat $3C_5H_5N_5O.2C_4H_6O_6 + H_2O$. Gelbliche Warzen (UNGER). — Guanin löst sich nicht in Ameisensäure oder Essigsäure und verbindet sich auch nicht mit diesen Säuren. Auch in Milchsäure, Citronensäure u. s. w. ist Guanin fast unlöslich (NEUBAUER, KERNER).

Verbindungen mit Salzen. $C_5H_5N_5O.HgCl_2 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von salzsaurem Guanin in salzsäurehaltigem Wasser mit einer koncentrirten, wässerigen Lösung von Sublimat. — Krystallpulver, leicht löslich in Säuren (N., K.). — $C_5H_5N_5O.AgNO_3$. Flockiger Niederschlag. Löst sich in starker Salpetersäure beim Kochen und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig in feinen Nadeln wieder ab (STRECKER).

Bromguanin $C_5H_4BrN_5O$. *Darstellung.* Ein Gemisch aus 1 Thle. trocknem Guanin und 10 Thln. trocknem Brom wird nach 12stündigem Stehen auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand 1 Stunde lang auf 140—150° erhitzt und dann durch SO_2 entfärbt. Man krystallisirt das Produkt aus Wasser um (E. FISCHER, REESE, *A.* 221, 342). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkalien. Wird von salpetriger Säure in Bromxanthin umgewandelt. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid auf 100° entsteht Bromkaffeïn, neben anderen Produkten. — $C_5H_4BrN_5O.HCl$. Prismen. Wird durch Wasser zersetzt. Verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich seine Salzsäure.

Oxyguanin $C_{10}H_{14}N_8O_9$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation einer 70—80° warmen Lösung von Guanin in Kalilauge durch $KMnO_4$ (KERNER, *A.* 103, 251). — Gelatinöser Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Mineralsäuren. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren, selbst durch CO_2, vollständig fällbar. — $Ag.C_5H_7N_4O_5$ oder $Ag_2.C_{10}H_{14}N_8O_{10}$. Fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Oxyguaninlösung mit $AgNO_3$ gallertartig aus.

Sarkin (Hypoxanthin) $C_5H_4N_4O$. *Vorkommen.* Im Fleisch des Pferdes, Ochsen und Hasen (1000 Thle. Ochsenfleisch enthalten 0,222 Thle. Sarkin — STRECKER, *A.* 108, 137); in der Milz und im Herzmuskel des Menschen, in der Ochsenmilz (SCHERER, *J.* 1850, 571). Normal im menschlichen Knochenmark, verschiedenen drüsigen Organen und im Leichenblut (nicht im Aderlassblut); im Leichenblut der Hunde (SALOMON, *H.* 2, 94). Im leukämischen Blute (aber nicht im leukämischen Harn) (SCHERER, *Fr.* 1, 506). In kleiner Menge im Menschenharn (SALOMON, *H.* 11, 410). Verbreitung im Organismus: KOSSEL, *H.* 5, 270; 7, 19; findet sich am meisten in der Niere, Leber und Milz. Frische Milz vom Menschen oder Hunde hält 0,096 %; Hundeleber 0,082 %, Menschenniere

0,068 % Sarkin. — In Lupinen- und besonders in Malzkeimlingen (SALOMON, *J.* 1881, 1012). Im Thee und im frischen Pankreas (zu 0,081 %) (BAGINSKY, *H.* 8, 395). — *Bildung.* Bei längerem Stehen von Hefe mit Wasser (daneben entstehen Guanin, Xanthin u. s. w.) (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1874, 952) und bei der Zersetzung von Nucleïn aus Hefe (KOSSEL, *H.* 3, 291). Bei der Pankreasverdauung des Blutfibrins und auch bei beginnender Fäulniss des Fibrins (SALOMON, *H.* 2, 90), wahrscheinlich infolge eines Nucleïngehaltes im Fibrin (KOSSEL, *H.* 5, 156). Coagulirtes und also nucleïnfreies Fibrin liefert kein Sarkin (CHITTENDEN, *J. Th.* 1879, 61). Bei der Oxydation von Carnin $C_7H_8N_4O_3$ durch Chlorwasser oder Salpetersäure (WEIDEL, *A.* 158, 362). — *Darstellung.* Aus Fleisch (resp. Fleischextrakt). Man löst Fleischextrakt in Wasser und fällt mit nichtüberschüssigem Bleiessig. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit, durch Abdampfen koncentrirt, mit NH_3 versetzt und mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt. Den Niederschlag wäscht man mit ammoniakhaltigem Wasser und löst ihn in der geringsten Menge kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1). Beim Erkalten und nach einigem Stehen krystallisirt Sarkinsilbernitrat aus; im Filtrat wird durch Zusatz von NH_3 Xanthinsilberoxyd gefällt. Das Sarkindoppelsalz behandelt man mit ammoniakalischer Silberlösung (um ihm die Salpetersäure zu entziehen) und zerlegt es schliefslich mit H_2S. Ausbeute: 0,6 % vom Gewichte des Fleischextraktes (NEUBAUER, *Fr.* 6, 41). (Dies Verfahren ist auch zur quantitativen Bestimmung von Sarkin und Xanthin im Fleische u. s. w. geeignet.) 3 Pfd. gut ausgepresstes Blutfibrin werden mit 8 l verdünnter Salzsäure (8 : 1000) 24 Stunden lang in der Wärme digerirt. Ausbeute: 0,141 g Sarkinsilbernitrat (KRAUSE, SALOMON, *B.* 12, 95). Man kocht 1½ Pfd. Presshefe mit 2 l Wasser und 10 ccm Vitriolöl 3—4 Std. lang im Dampfkochtopf, neutralisirt hierauf mit Baryt und fällt mit ammoniakalischer Silberlösung. Das aus dem Silbersalze abgeschiedene Sarkin reinigt man durch Kochen mit Wasser und Zinkstaub (KOSSEL, *H.* 6, 426). — Mikroskopische Krystalle. Löslich in 300 Thln. kaltem und 78 Thln. kochendem Wasser; in 900 Thln. kochendem Alkohol (STRECKER). Leicht löslich in verdünnter Salzsäure, koncentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure und in Alkalien. Wird aus der Lösung in Kali durch Essigsäure und CO_2 gefällt. Reagirt neutral. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von Blausäure und Cyanursäure (?). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° werden CO_2 und NH_3 abgeschieden. Beim Schmelzen mit Kali entstehen NH_3 und viel KCN (KOSSEL). Bei Hühnern, die mit Sarkin gefüttert werden, erfolgt eine Mehrausscheidung von Harnsäure in den Exkrementen (MACH, *J. Th.* 1887, 72). — Verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen. Wird aus der salpetersauren Lösung durch Phosphormolybdänsäure gefällt.

Salze: STRECKER. — $C_5H_4N_4O.Ba(OH)_2$. Krystalle, erhalten durch Versetzen einer Lösung von Sarkin in verdünntem Barytwasser mit kaltgesättigtem Barytwasser. — $C_5H_2N_4O.Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Gallertartiger Niederschlag. — $C_5H_4N_4O.HCl + H_2O$. *Darlung.* Durch Auflösen von Sarkin in kochender, koncentrirter Salzsäure. — Krystalltafeln. — $(C_5H_4N_4O.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $C_5H_4N_4O.HBr$ (WEIDEL). — $C_5H_4N_4O.HNO_3$ (bei 100°) (W.). Grofse Krystalle, die auf Zusatz von Wasser sofort undurchsichtig werden (weil sie Salpetersäure verlieren?). — $C_5H_4N_4O.AgNO_3$ (charakteristisch). Flockiger Niederschlag; krystallisirt aus kochender Salpetersäure in kleinen Schuppen. 1 Thl. löst sich in 4960 Thln. kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1); bei Gegenwart von Silbernitrat ist die Löslichkeit eine noch geringere (NEUBAUER). Geht beim Behandeln mit NH_3 in die Verbindung $C_5H_2N_4O.Ag_2$ über. — Das in Nadeln krystallisirende Sulfat wird durch Wasser gröfstentheils zersetzt.

Paraxanthin $C_7H_8N_4O_2$. *Vorkommen.* Im menschlichen Harn (G. SALOMON, *B.* 16, 195; 18, 3406; THUDICHUM, *H.* 11, 415). — *Darstellung.* Man versetzt den Harn mit NH_3 und fällt, nach 24stündigem Stehen, die decantirte Flüssigkeit mit $AgNO_3$ (0,5—0,6 g pro l). Der gut gewaschene Niederschlag wird durch H_2S zerlegt und die erhaltene Flüssigkeit eingedampft. Hierbei krystallisirt zunächst Harnsäure aus. Man filtrirt und fällt den Rest an Harnsäure durch verdünntes NH_3 und, nach 24 Stunden, das Filtrat vom harnsauren Ammoniak durch $AgNO_3$. Den Silberniederschlag löst man in heifser Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1), filtrirt nach 24 Stunden das Hypoxanthinsilber ab, fällt das Filtrat von diesem mit NH_3 und zerlegt den Niederschlag mit H_2S. Aus der vom Ag_2S abfiltrirten wässerigen Lösung krystallisirt, beim Eindampfen, erst Xanthin und dann Paraxanthin. — Scheidet sich bei raschem Krystallisiren in langen, seideglänzenden Nadeln aus, bei langsamerem Krystallisiren in monoklinen Tafeln. Schmilzt gegen 284° (KOSSEL, *H.* 13, 302). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser (aber doch leichter als Xanthin), viel leichter in heifsem. Löslich in NH_3, Salzsäure und Salpetersäure. Wird von $AgNO_3$ in salpetersaurer oder ammoniakalischer Lösung gelatinös oder flockig gefällt. In der salzsauren Lösung erzeugt Pikrinsäure einen Niederschlag, der aus gelben Krystall-

flittern besteht. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 dieselbe Reaktion wie Xanthin; zeigt aber nicht die Xanthinprobe mit HNO_3 und Kali. In einer koncentrirten Paraxanthinlösung entsteht durch Natron (oder Kalilauge) ein aus langen, glänzenden Krystallflittern bestehender Niederschlag des Natrium- (oder Kalium-) salzes. Paraxanthin wird durch Kupferacetat, Phosphorwolframsäure und Bleiessig + NH_3 gefällt, aber nicht durch $Hg(NO_3)_2$. Bildet mit $HgCl_2$ eine ziemlich schwer lösliche Verbindung. Wirkt auf den Organismus ganz ebenso giftig wie Xanthin oder Theobromin (SALOMON, *J. Th.* 1887, 49).

Heteroxanthin $C_6H_6N_4O_2$. *Vorkommen.* Im menschlichen Harn (SALOMON, *B.* 18, 3407); im Hundeharn (S., *H.* 11, 412). — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Xanthin und löst das Rohprodukt in wenig heifsem Wasser, unter Zusatz von Natronlauge. Das auskrystallisirte Heteroxanthinnatrium wird abgepresst, mit HCl neutralisirt und das freie Heteroxanthin in HCl gelöst. Es krystallisirt nach 2 Tagen salzsaures Heteroxanthin aus, das man durch NH_3 zerlegt. — Amorphes Pulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in NH_3, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird gefällt durch $HgCl_2$, $AgNO_3$, Kupferacetat, Bleiessig + NH_3. Die salzsaure Lösung wird nicht gefällt durch Pikrinsäure. Verdampft man Heteroxanthin mit Chlorwasser und Salpetersäure und leitet auf den Rückstand Ammoniakgas, so entsteht eine rothe, durch Natronlauge in blau übergehende Färbung. — Das Natronsalz bildet Tafeln, die sich leicht in Wasser, aber schwer in Natronlauge lösen. — Das salzsaure Salz bildet schwer lösliche Büschel, welche an Wasser die Säure abgeben.

85. Alkaloïde der **Arecanüsse** (Samen der Arecapalme — Areca Catechu — Sundainseln, Vorder- und Hinterindien, Philippinen) (JAHNS, *B.* 21, 3404).

1. **Arecaïn** $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man zieht je 1 kg der gepulverten Nüsse dreimal mit kaltem Wasser, dem 2 g Vitriolöl zugesetzt ist, aus, dampft die vereinigten und filtrirtem Auszüge auf 1 l ein und fällt mit Kaliumwismuthjodid genau aus. Den Niederschlag kocht man mit $BaCO_3$ und Wasser, filtrirt, dampft stark ein, versetzt mit Barythydrat und schüttelt mit Aether, wodurch Arecolin entzogen wird. Den Rückstand neutralisirt man mit H_2SO_4, behandelt nach einandert mit $AgSO_4$, Barythydrat und CO_2, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne und behandelt mit kaltem, absolutem Alkohol (oder $CHCl_3$). Ungelöst bleibt Arecaïn, in Lösung geht ein amorphes, stark basisches Alkaloïd (JAHNS). — Krystalle (aus Alkohol von 60%). Schmilzt bei 213° unter Schäumen. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die wässerige Lösung reagirt neutral. In der mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung bewirkt Kaliumwismuthjodid einen amorphen, rothen Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Nicht giftig. Die Salze reagiren sauer. — $C_7H_{11}NO_2.HCl$ (bei 100°). — $(C_7H_{11}NO_2.HCl)_2 + PtCl_4$. Orangegelbe Oktaëder (aus Wasser). Schmilzt bei 213—214° unter Aufschäumen. — $C_7H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3$. Prismen (aus verdünnter, heifser Salzsäure). Schmelzp.: 186—187°.

2. **Arecolin** $C_8H_{13}NO_2$. *Darstellung.* Siehe Arecaïn (JAHNS). — Oel. Destillirt unzersetzt gegen 220°. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Reagirt stark alkalisch. Sehr giftig. Die Salze geben mit Kaliumwismuthjodid einen granatrothen, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Niederschlag. — $(C_8H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, rhombische Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 176° unter Aufschäumen. — $C_8H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$. Gelbes Oel. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_8H_{13}NO_2.HBr$. Feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 167—168°.

XXVI. Basen mit einem Atom Stickstoff.

Nomenklatur der Stickstoffverbindungen. WIDMAN (*J. pr.* [2] 38, 189) schlägt vor, als Azine solche Verbindungen zu bezeichnen, welche einen sechsgliedrigen, aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Kern mit 9 Bindungen enthalten. Verbindungen mit 2, 3 u. s. w. Stickstoffatomen heifsen dann Diazine, Triazine u. s. w. Je nachdem sich die Stickstoffatome in o-, m- oder p-Stellung zu einander befinden, bezeichnet man sie als Oiazine, Miazine, Piazine. Verbindungen des Stickstoffkernes mit einem Benzolkerne werden Phenazine (resp. Phenoiazin u. s. w.) benannt. Azol heifst jede Verbindung, die einen fünfgliedrigen, aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Kern mit 7 Bindungen enthält. Azoxine heifsen Verbindungen, die einen sechsgliedrigen, aus einem Stickstoffatom, einem Sauerstoffatom und C_4 bestehenden Kern enthalten. Azthine sind dann die analogen Schwefelverbindungen. Azoxol bedeutet Verbindungen, die einen Kern mit N_1, O_1 und C_3 enthalten.

A. Basen $C_nH_{2n+1}N$.

Die hier beschriebenen Basen sind isomer mit den Basen Bd. I, S. 915. Basen $C_nH_{2n+1}N$ entstehen beim Eintragen von Natrium in eine heiſse Lösung der Basen $C_nH_{2n-5}N$ in absolutem Alkohol (LADENBURG, *A.* 247, 62).

1. Pyrrolidin $C_4H_9N = NH\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}$. *Bildung.* Bei 6—7stündigem Erhitzen von je 2 g Pyrrolin C_4H_7N mit 10 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 g rothem Phosphor auf 240—250° (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* 15, 483). Man verdünnt das Produkt mit Wasser und koncentrirt die filtrirte Lösung. Man lässt erkalten, filtrirt ein ausgeschiedenes Harz ab, übersättigt das Filtrat mit festem Kali und destillirt. Das vor dem Wasser übergegangene Destillat wird über KOH entwässert und destillirt. Entsteht auch, neben Tetramethylendiamin $C_4H_8(NH_2)_2$, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Aethylencyanid mit Natrium (LADENBURG, *B.* 19, 782). $C_2H_4(CN)_2 + H_8 = C_4H_9N + NH_3$. Bei der Destillation von salzsaurem Tetramethylendiamin (LADENBURG, *B.* 20, 442). Beim Eintragen von überschüssigem Natrium in eine erwärmte Lösung von Succinimid in absolutem Alkohol (LADENBURG, *B.* 20, 2215). — Siedep.: 86,5—88°; spec. Gew. = 0,879 bei 0°; = 0,871 bei 10° (PETERSEN, *B.* 21, 291). Riecht intensiv nach Piperidin. Mit Wasser mischbar. — $(C_4H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus verdünntem Alkohol) (L., *B.* 20, 443). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_4H_9N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Schüppchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 206° (L.). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser. — $(C_4H_9N.HJ)_2.CdJ_2$. Tafelförmige Blättchen. Schmelzp.: 200—202° (PETERSEN). — $3(C_4H_9N.HJ) + 2BiJ_3$. Rother Niederschlag, der sich beim Stehen in Prismen verwandelt. Fast unlöslich in Wasser (L., *B.* 20, 443).

Nitrosoderivat $C_7H_8N_2O = C_4H_8N(NO)$. Gelbes Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 214° (PETERSEN, *B.* 21, 292).

Methylpyrrolidin $C_5H_{11}N = C_4H_8.N.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von je 2 g Methylpyrrolin mit 10 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 g rothem Phosphor auf 240—250° (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* 15, 493). — Flüssig. Siedep.: 81—83°. Mit Wasser mischbar. — $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Flitter.

Dimethylpyrrolidin. Das Jodid $C_4H_8.N(CH_3)_2J$ entsteht aus Methylpyrrolidin und CH_3J und beim Kochen von Pyrrolidin mit CH_3J und Holzgeist (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* 15, 485). Man destillirt das überschüssige Methyljodid ab und kocht den Rückstand mit Kalilauge, um Methylpyrrolidin u. s. w. zu entfernen. — Das Jodid krystallisirt aus absolutem Alkohol in Nadeln. Es ist zerflieſslich, sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Kalilauge. Zerfällt, bei der Destillation mit festem Kali, in HJ und Dimethylpyrrolidin. Die freie Base $C_4H_8.N(CH_3)_2.OH$, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, zerfällt bei der Destillation wesentlich in Holzgeist und Methylpyrrolidin.

Das Dimethylpyrrolidin $C_4H_7.N(CH_3)_2$ ist flüssig. Siedep.: 89—92°. Mit Wasser mischbar. Das Hydrochlorid ist zerflieſslich.

Trimethylpyrrolidin. Das Jodid $C_7H_{16}NJ = C_4H_7.N(CH_3)_3J$ entsteht durch Kochen von Dimethylpyrrolidin mit CH_3J und Holzgeist (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* 15, 500). — Das Jodid krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und wird daraus durch KOH gefällt. Zerfällt, bei der Destillation mit festem Kali, in Trimethylamin und Vinyläthylen C_4H_6.

2. Basen $C_5H_{11}N$.

1. **Piperidin** $CH_2\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Piperin mit Natronkalk (CAHOURS, *A. ch.* [3] 38, 76; vgl. ANDERSON, *A.* 84, 345). Entsteht spurenweise beim Behandeln von Pyridin C_5H_5N mit Zinn und Salzsäure (KÖNIGS, *B.* 14, 1856). Beim Eintragen von 75 g Natrium in eine heiſse Lösung von 20 g Pyridin in 150 g absolutem Alkohol (LADENBURG, ROTH, *B.* 17, 388, 513; *A.* 247, 51). Beim Eintragen von 4 Thln. Natrium in eine heiſse Lösung von 1 Thl. Trimethylencyanid $CN.CH_2.CH_2.CH_2.CN$ in 8 Thln. absolutem Alkohol (LADENBURG, *A.* 247, 53). Bei der trocknen Destillation von salzsaurem Pentamethylendiamin (LADENBURG, *B.* 18, 3101). $C_5H_{14}N_2 = C_5H_{11}N + NH_3$. Beim Erhitzen von Pikolinsäure $C_5H_4N.CO_2H$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250—270° (SEYFFERTH, *J. pr.* [2] 34, 242). — *Darstellung.* Der alkoholische Auszug des Pfeffers wird mit festem Kali destillirt, zuletzt unter Zusatz von Wasser. Das Destillat neutralisirt man mit HCl oder H_2SO_4, verdunstet zur Trockne und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, wodurch Ammoniaksalz ungelöst bleibt. Die alkoholische Lösung des Piperidinsalzes wird verdunstet und das trockene Salz

mit Kali zerlegt (WERTHEIM, *A.* 127, 75). — Flüssig; riecht nach Ammoniak und Pfeffer. Siedep.: 17,2° bei 19,08 mm; 36,7° bei 69,5 mm; 52,6° bei 170,28 mm; 106° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 91). Siedep.: 104,5—105° bei 755,7 mm; spec. Gew. = 0,7801 bei 105°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 566). Spec. Gew. = 0,8810 bei 0° (LADENBURG, ROTH, *B.* 17, 514). Verbrennungswärme (als Dampf) bei 18° = 833,790 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 4, 145). In allen Verhältnissen in Wasser löslich. Reagirt stark alkalisch. Liefert, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, Pyrrol (L. HOFFMANN, KÖNIGS, *B.* 16, 739). Verhält sich wie eine Imidbase. Giebt mit salpetriger Säure Nitrosopiperidin. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 300°, in Pyridin C_5H_5N um. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 300° nicht angegriffen. Chlorkalklösung erzeugt Chlorpiperidin $C_5H_{10}.NCl$. Beim Einleiten von Chlor in Acetylpiperidin entsteht Trichloracetpyridin (?), das von Wasser in HCl und Dichloroxyacetpiperidin zerlegt wird. Benzoylpiperidin wird von $KMnO_4$ zu Benzoyl-δ-Amidovaleriansäure oxydirt. Salzsaures Piperidin bildet mit Brom ein krystallisirtes, unbeständiges Additionsprodukt. Erhitzt man Piperidin mit Brom und Wasser auf 200—220°, so werden Dibromoxypyridin, Bromoform u. a. Körper gebildet (HOFMANN, *B.* 12, 985). Beim Erhitzen von trockenem, salzsaurem Piperidin mit (10 Atomen) Brom auf 180° entsteht Dibrompyridin (SCHOTTEN, *B.* 15, 427). Mit Brom und Natronlauge entsteht der krystallisirte Körper $C_5H_7Br_2NO$ (HOFMANN, *B.* 16, 560). Acetylpiperidin und Brom: s. Acetpiperidin S. 620. Piperidin verbindet sich mit Chinonen zu Farbstoffen. Reaktionen des Piperidins: OECHSNER, *Bl.* 43, 177.

Salze: CAHOURS. — $C_5H_{11}N.HCl$. Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 237° (LADENBURG, *A.* 247, 55). — $C_5H_{11}N + ZnCl_2 + ZnO$. Amorpher Niederschlag, erhalten aus Piperidin und einer wässerigen Chlorzinklösung (LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* 9, 517). Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $(C_5H_{11}N)_2.PtCl_2$. Gelbes Pulver (WILLIAMS, *J.* 1858, 357). — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, orangefarbene Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 198—200° (WALLACH, LEHMANN). Krystallisirt aus siedendem Alkohol mit $1C_2H_6O$ in orangegelben Nädelchen (WALLACH, LEHMANN, *A.* 237, 241) und schmilzt dann unter starker Zersetzung bei 191°. — $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 204—206° (LADENBURG). — $C_5H_{11}N.HJ$. Lange Nadeln. — $3C_5H_{11}N.HJ + 2BiJ_3$. Zinnoberrothe, metallglänzende Blättchen (aus Alkohol) (KRAUT, *A.* 210, 319). — $C_5H_{11}N.HNO_3$. Kleine Nadeln, leicht löslich in Weingeist. — Oxalat $(C_5H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. — $(C_5H_{11}N.HCN)_4.Fe(CN)_2 + 3H_2O$. Hellgelbe, trikline (HJORTDAHL, *J.* 1886, 512) Krystalle. Leicht löslich. — Piperinsaures Salz $C_5H_{11}N.C_{12}H_{10}O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 120° (BABO, KELLER, *J.* 1857, 414).

Alloxanpiperidindisulfit $C_5H_{11}N + H_2SO_3 + C_4H_2N_2O_4$. Grofse, cholesterinähnliche Tafeln (PELLIZZARI, *A.* 248, 150).

Chlorpiperidin $C_5H_{10}ClN = C_5H_{10}.NCl$. *Bildung.* Durch Vermischen der klaren, wässerigen Lösungen von Piperidin und Chlorkalk (BALLY, *B.* 21, 1775; LELLMANN, GELLER, *B.* 19, 1922). — Stechend riechendes Oel. Wandelt sich, nach einigem Stehen, und beim Erhitzen explosionsartig, in salzsaures Piperidin um. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 52° bei 25 mm (L., G.). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht Piperidin. Beim Erwärmen mit konc. HCl entweicht Chlor (L., *B.* 21, 1924).

Nitrosopiperidin $C_5H_{10}N_2O = C_5H_{10}.N(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in abgekühltes Piperidin (WERTHEIM, *A.* 127, 75). — *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von 1 Thl. Piperidin in 1 Thl. Wasser und 3 Thln. H_2SO_4 (von 30%) allmählich mit einer kalten Lösung von 2 Thln. $NaNO_2$ und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit wenig koncentrirtem Kali gewaschen und dann verdunstet (KNORR, *A.* 222, 298; vgl. SCHOTTEN, *B.* 15, 425). — Blassweingelbe Flüssigkeit. Siedep.: 218° (SCH.). Spec. Gew. = 1,0659 bei 16,5° (W.). Ziemlich löslich in Wasser und viel leichter in verdünnten Mineralsäuren, äufserst leicht in koncentrirter Salzsäure. Zerfällt, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in NH_3 und Piperidin. Auch beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 100° wird Piperidin regenerirt. Beim Behandeln mit Natriumamalgam werden Piperylhydrazin, Piperidin und wenig des Tetrazons $C_{10}H_{20}N_4$ (s. u.) gebildet. Wird von P_2O_5 oder $ZnCl_2$ verharzt. Absorbirt in der Kälte 2 Mol. Salzsäuregas unter Bildung einer syrupartigen Verbindung $C_5H_{10}N_2O.2HCl$. Beim Einleiten des Gases entstehen anfangs Krystalle, wahrscheinlich $C_5H_{10}N_2O.HCl$. — Bildet kein Platindoppelsalz.

Methylpiperidin $C_6H_{13}N = C_5H_{10}.N(CH_3)$. *Bildung.* Piperidin verbindet sich heftig mit Methyljodid (CAHOURS). Durch Kali wird aus dem Jodid das freie Methylpiperidin abgeschieden. Entsteht, neben Dimethylpiperidin, bei 3—4stündigem Erhitzen von 10 Thln. salzsaurem Piperidin mit 7,5 Thln. Holzgeist auf 200° (LADENBURG, *B.* 16, 2057; *A.* 247, 56). — Flüssig. Siedep.: 107° (HOFMANN, *B.* 14, 659). — $C_6H_{13}N.HCl$.

Nadeln. — $(C_6H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol) (C.). Sehr löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol (H.).

Dimethylpiperidin $C_7H_{15}N = C_5H_9N(CH_3)_2 = CH_2:CH.C_2H_4.CH_2.N(CH_3)_2$. Das Jodid $C_5H_{10}N(CH_3)_2J$ entsteht aus Methylpiperidin und Methyljodid bei 100° (CAHOURS). Wird leichter erhalten durch Digestion von Piperidin mit CH_3J (HOFMANN, *B.* 14, 660; LADENBURG, *A.* 247, 56). — Das Jodid krystallisirt. Es ist mäfsig löslich in heifsem, absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit festem Kali, in Dimethylpiperidin und HJ. Das freie Dimethylpiperidin ist flüssig und siedet bei 118°. Es zieht äufserst begierig CO_2 an (H.). Das salzsaure Salz zerfällt bei der trockenen Destillation in CH_3Cl und Methylpiperidin (H.). Dieselbe Zerlegung erfolgt schon beim Einleiten von Salzsäuregas in Dimethylpiperidin (LADENBURG, *B.* 16, 2058). Nimmt direkt 2 Atome Brom oder Jod auf (s. das Bromid $C_7H_{15}NBr_2$). — $C_7H_{15}N.HCl$. Krystallmasse (H.). — Das Platindoppelsalz krystallisirt monoklin (HJORTDAHL, *A.* 247, 57). — $C_7H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der rasch zu goldgelben Nadeln erstarrt. Scheidet bei gelindem Erwärmen Gold ab. — Jodid $C_7H_{15}N.J_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen der Lösungen in $CHCl_3$ von 3 Thln. Dimethylpiperidin und 6,7 Thln. Jod (LADENBURG, *A.* 247, 58). — Prismen (aus Wasser). Liefert, beim Behandeln mit Ag_2O, Dimethylpiperidin $C_7H_{15}N$. — Chlorojodid $C_7H_{15}N.ClJ$. Wird durch Schütteln des Jodids mit AgCl erhalten (L.). — $C_7H_{15}N.ClJ.AuCl_3$. Gelbe, glänzende Blättchen (L.).

Dimethylbrompiperidinbromid $C_7H_{15}Br_2N = CH_2\left\langle\begin{matrix}CHBr.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle N(CH_3)_2Br$. *Bildung.* Entsteht, neben einer isomeren Verbindung (s. u.) und einer Base $C_5H_7N(CH_3)_2$ (?), beim Eintröpfeln einer Lösung von (2 Atomen) Brom in CS_2 in eine Lösung von Dimethylpiperidin in CS_2 (MERLING, *B.* 17, 2139; 19, 2628). Man verdunstet den Schwefelkohlenstoff und erwärmt den Rückstand mit absolutem Alkohol, wobei das Bromid $C_7H_{15}NBr_2$ zurück bleibt. — Krystalle; unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Versetzt man die wässerige Lösung mit (½ Mol.) Ag_2O, so resultirt eine alkalische Lösung, die aber beim Kochen schnell neutral wird und jetzt das Salz $C_5H_8.N(CH_3)_2.Br$ enthält. [Aus demselben kann das Salz $(C_7H_{14}NCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ dargestellt werden.] Wird das Salz $C_5H_8.N(CH_3)_2Br$ mit (½ Mol.) Ag_2O behandelt, so entsteht eine nicht flüchtige Ammoniumbase $C_5H_8N(CH_3)_2.OH$, welche bei der trockenen Destillation in H_2O und Dimethylpiperideïn zerfällt. — $[C_5H_9Br.N(CH_3)_2.Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelber, fein pulveriger Niederschlag.

Dibromdimethylpiperidin $C_7H_{15}Br_2N = CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Bromid $C_7H_{15}N.Br_2$, aus Dimethylpiperidin und Brom (MERLING, *B.* 17, 2139; 19, 2629). — Oel. Reagirt stark alkalisch. Die alkoholische Lösung zersetzt sich, beim Erwärmen, unter Bildung von Dimethylbrompiperidinsalz.

$$CH_2Br.CHBr.C_3H_6.N(CH_3)_2 = CH_2\left\langle\begin{matrix}CHBr.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle N(CH_3)_2.Br.$$

Dimethylpiperideïn $C_7H_{13}N = CH\left\langle\!\!\left\langle\begin{matrix}CH.CH_2\\CH_2.\dot{C}H.N(CH_3)_2\end{matrix}\right.\right.$ (?). *Bildung.* Beim Schütteln von Dimethylpiperidinjodid $C_7H_{15}NJ_2$ mit Ag_2O (LADENBURG, *A.* 247, 59; MERLING, *B.* 17, 2142). Man neutralisirt die abfiltrirte Lösung mit HCl, dampft ein und destillirt den Rückstand mit Kali. — Flüssig. Siedep.: 137—140°. — $(C_7H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe, leicht lösliche Prismen. — $C_7H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Gelber Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, langen Nadeln.

Jodmethylat $C_8H_{16}NJ = C_7H_{13}N.CH_3J$. *Bildung.* Dimethylpiperideïn verbindet sich explosionsartig mit Methyljodid (LADENBURG, *A.* 247, 60). — Das Jodid zerfällt, bei der Destillation über Natronkalk, in HJ, Trimethylamin und Pirylen C_5H_6.

Trimethylpiperidiniumjodid $C_8H_{18}NJ = C_5H_9(CH_3).N(CH_3)_2J$. *Bildung.* Aus Dimethylpiperidin und CH_3J (HOFMANN). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 200°. Wird aus der wässerigen Lösung durch Natron gefällt. Liefert mit Ag_2O die freie Base, welche bei der Destillation wesentlich in Piperylen und Trimethylamin zerfällt und daneben in Holzgeist und Dimethylpiperidin. $C_5H_9N(CH_3)_3.OH = N(CH_3)_3 + C_5H_8 + H_2O$. Bei der Destillation mit Eisessig liefert die freie Base Essigsäuremethylester und essigsaures Dimethylpiperidin.

Dimethylpiperidinmethylenjodid $C_8H_{17}NJ_2 = C_7H_{15}N.CH_2J_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen gleicher Moleküle Dimethylpiperidin und Methylenjodid auf 55° (LADENBURG, *B.* 14, 1347). — Prismen; schmilzt unter heifsem Wasser. Leicht löslich in heifsem Wasser. Giebt beim Schütteln mit Ag_2O nur einen Theil des Jods ab. — $(C_8H_{17}JN.Cl)_2.PtCl_4$. Lange, orangerothe Nadeln (aus heifsem Wasser). — $C_8H_{17}JNCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der bald zu kleinen, hellgelben Krystallen erstarrt. Löst sich in heifsem Wasser unter Abscheidung von Gold.

Aethylpiperidin $C_7H_{15}N = C_5H_{10}.N(C_2H_5)$. Flüssig. Siedep.: 128° (CAHOURS). — $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Leicht löslich in Wasser (LADENBURG, *B.* 17, 155). Monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 1085).

Diäthylpiperidin. Das Jodid $C_5H_{10}.N(C_2H_5)_2J$ ist amorph. Es liefert mit Silberoxyd zerfliefsliche Krystalle von Diäthylpiperidin, die beim Erhitzen, unter Abspaltung von Aethylpiperidin, zerfallen (CAHOURS). — $(C_9H_{20}NCl)_2.PtCl_4$. Kleine, orangefarbene Krystalle.

Methyläthylpiperidin. *Bildung.* Das Jodür $C_8H_{18}NJ = C_5H_{10}(C_2H_5)N.CH_3J$ entsteht aus Aethylpiperidin und CH_3J (HOFMANN, *B.* 14, 660). — Die, aus dem Jodür durch Ag_2O abgeschiedene, freie Base zerfällt bei der Destillation in Methylpiperidin, Aethylen und Wasser.

Aethylpiperidinmethylenjodid $C_8H_{17}NJ_2 = C_7H_{15}N.CH_2J_2$. *Bildung.* Aus Aethylpiperidin und Methylenjodid bei 80—100° (LADENBURG, *B.* 14, 1343). — Gelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Schmilzt unter heifsem Wasser. Tauscht beim Behandeln mit Ag_2O, AgCl u. s. w. ein Jodatom aus. — $(C_8H_{17}JN.Cl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle. — $C_8H_{17}JNCl.AuCl_3$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, hellgelben Krystallen.

Propylpiperidin $C_8H_{17}N = C_5H_{10}.N(C_3H_7)$. *Bildung.* Aus Piperidin und Propyljodid (LADENBURG, *B.* 14, 1348). — Flüssig. Siedep.: 149—150°. — $(C_8H_{17}N.HCl)_2.SnCl_4$. Monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 1085).

Isopropylpiperidin $C_8H_{17}N$. Gleicht ganz dem Propylpiperidin (LADENBURG, *B.* 14, 1348). — $(C_8H_{17}N.HCl)_2.SnCl_4$. Monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 1085). — $(C_8H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (HJORTDAHL).

Brompropylpiperidin $C_8H_{16}BrN = C_5H_{10}.N.C_3H_6Br$. *Bildung.* Das Hydrobromid dieser Base entsteht beim Erhitzen von Piperpropylalkin mit koncentrirtem HBr auf 100—120° und auch von Piperpropylalkinhydrobromid mit Brom auf 100—120° (LAUN, *B.* 17, 682). — $C_8H_{16}BrN.HBr$. Rechtwinkelige Tafeln und Nadeln.

Isobutylpiperidin $C_9H_{19}N = C_5H_{10}N(C_4H_9)$. — $(C_9H_{19}N.HCl)_2.SnCl_4$. Tetragonale Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 1086). — $(C_9H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Tetragonale Krystalle.

Isoamylpiperidin $C_{10}H_{21}N = C_5H_{10}.N(C_5H_{11})$. Flüssig. Siedep.: 186° (CAHOURS), 188° (SCHOTTEN, *B.* 15, 421). Leichter als Wasser und darin kaum löslich. — $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Säulen. — $C_{10}H_{21}N.HJ$. Blätter.

Methylisoamylpiperidin $C_{11}H_{23}N = C_5H_9.N(C_5H_{11}).CH_3$. *Bildung.* Das Jodür $C_5H_{10}N(C_5H_{11}).CH_3J$ entsteht leicht durch Zusammenbringen von Isoamylpiperidin mit Methyljodid (SCHOTTEN, *B.* 15, 422). — Die freie Base $C_{11}H_{24}N.OH$, aus dem Jodür durch Ag_2O abgeschieden, zerfällt bei der Destillation in Wasser und Methylisoamylpiperidin. Dieses ist flüssig, leichter als Wasser und darin wenig löslich. Siedep.: 190—193°. Zerfällt beim Erhitzen im Salzsäurestrome zum Theil in Methylpiperidin und etwas Piperidin. Liefert mit Methyljodid ein krystallinisches Additionsprodukt. — $C_{11}H_{23}N.HCl$. Sehr hygroskopisch; leicht schmelzbar. — $(C_{11}H_{23}N.HCl)_2.PtCl_4$. Wird bei 100° weich und schmilzt bei 140°. — $C_{11}H_{23}N.HJ$. Derbe Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Aether.

Bromvinylpiperidin $C_7H_{12}BrN = C_5H_{10}.N(C_2H_2Br)$. *Bildung.* Das Hydrobromid entsteht bei 6stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Piperäthylalkinhydrobromid (wasserfrei) mit (1 Mol.) Brom auf 100° und dann auf 120° (LADENBURG, *B.* 17, 154). Man verdampft das Produkt wiederholt mit Wasser und krystallisirt es hierauf aus Alkohol um. — Das Hydrobromid $C_7H_{12}BrN.HBr$ bildet glänzende, dünne Prismen (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem Wasser. Giebt an Silberoxyd alles Brom ab. Liefert, beim Behandeln mit Natriumamalgam, Aethylpiperidin und Aethylendipiperyldiamin. — $C_7H_{12}BrN.HCl$. Krystalle, erhalten aus dem Hydrobromid mit AgCl. — $(C_7H_{12}BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. — $C_7H_{12}BrN.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, schmilzt in heifsem Wasser.

Allylpiperidin (LADENBURG, *B.* 14, 233).

Phenylpiperidin $C_{11}H_{15}N = C_5H_{10}N.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 24stündigem Erhitzen auf 250—260° von 2 Mol. Piperidin auf 3 Mol. Brombenzol (LELLMANN, GELLER, *B.* 21, 2279). Aus p-Amidophenylpiperidin $C_5H_{10}.N.C_6H_4.NH_2$ durch Elimination der NH_2-Gruppe (L., G.). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 248—250°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert (ganz wie Dimethylanilin), bei der Oxydation, Farbstoffe (L., G., *B.* 21, 2287). — $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine Blättchen oder Nädelchen.

Nitrophenylpiperidin $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_5H_{10}.N.C_6H_4(NO_2)$. 1. o-Nitroderivat. Bei 1½stündigem Erhitzen auf 100° von 26 g Piperidin mit 20 g o-Bromnitrobenzol (LELLMANN, GELLER, *B.* 21, 2281). — Grofse, rubinrothe Prismen (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. — $(C_{11}H_{14}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzende Blättchen.

2. p-Nitroderivat. *Bildung.* Aus Piperidin und p-Chlornitrobenzol (LELLMANN, GELLER). — Grofse, gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 105,5°. — $C_{11}H_{14}N_2O_2.HCl$. Grofse Krystalle. — $(C_{11}H_{14}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe Krystalle.

op-Dinitrophenylpiperidin $C_{11}H_{13}N_3O_4 = C_5H_{10}.N.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Piperidin und 1—2,4 Chlordinitrobenzol (LELLMANN, GELLER, *B.* 21, 2283). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

p-Chlor-o-Nitrophenylpiperidin $C_{11}H_{13}ClN_2O_2 = C_5H_{10}.N.C_6H_3Cl(NO_2)$. *Bildung.* Aus Piperidin und Nitro-p-Dichlorbenzol (LELLMANN, GELLER, *B.* 21, 2283). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 51°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

p-Amidophenylpiperidin $C_{11}H_{16}N_2 = C_5H_{10}.N.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenylpiperidin mit salzsaurem Zinnchlorür (LELLMANN, GELLER, *B.* 21, 2284). — Schmelzp.: 40°. Sehr leicht löslich in Lösungsmitteln, aufser in Wasser. — $C_{11}H_{16}N_2.2HCl + H_2O$. Kurze, dicke, trimetrische (LEPPLA, *B.* 21, 2285) Prismen. Leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv roth gefärbt.

Acetylderivat $C_{13}H_{18}N_2O = C_5H_{10}.N.C_6H_4.NHC_2H_3O$. *Bildung.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem p-Amidophenylpiperidin und Essigsäureanhydrid (L., G.). Man zerlegt das Salz durch NH_3. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und $CHCl_3$. — $C_{13}H_{18}N_2O.HCl$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Chlornitroamidophenylpiperidin $C_{11}H_{14}ClN_3O_2 = C_5H_{10}N.C_6H_2Cl(NO_2).NH_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen einer salzsauren Lösung von 12,4 g $SnCl_2$ in eine kochende Lösung von 5 g op-Dinitrophenylpiperidin in überschüssiger, koncentrirter Salzsäure (LELLMANN, GELLER, *B.* 21, 2284). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 111,5°.

Benzylpiperidin. Benzylchlorid wirkt heftig auf Piperidin ein. Versetzt man das Reaktionsprodukt mit Wasser, so scheidet sich öliges Benzylpiperidin ab (SCHOTTEN, *B.* 15, 423). — Siedep.: 245°. Leichter als Wasser und darin fast unlöslich. — $[C_5H_{10}.N(C_7H_7).HCl]_2.PtCl_4$. Schwer löslich.

Methylbenzylpiperidin $C_{13}H_{19}N = C_5H_9N(C_7H_7).CH_3$. Benzylpiperidin verbindet sich lebhaft mit Methyljodid zu $C_5H_{10}N(C_7H_7).CH_3J$ (SCHOTTEN). Die aus diesem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene Base zerfällt bei der Destillation in Wasser und Methylbenzylpiperidin. — Siedep.: 245°. — $[C_5H_{10}N(C_7H_7).CH_3.Cl]_2.PtCl_4$. Krystalle. — $C_5H_{10}N(C_7H_7).CH_3J$. Derbe Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 145°. Entwickelt in höherer Temperatur Benzyljodid.

Jodmethylat $C_{14}H_{22}NJ = C_5H_{10}.N(C_7H_7)(CH_3).CH_3J$. *Bildung.* Aus Methylbenzylpiperidin und Methyljodid (SCHOTTEN, *B.* 14, 423). — Krystalle. Schmelzp.: 145°. Entwickelt beim Erhitzen Benzyljodid. Die aus dem Jodmethylat durch Ag_2O in Freiheit gesetzte Base liefert bei der Destillation Dimethylbenzylamin, Methylbenzylpiperidin, Piperylen C_5H_8 und wenig Benzylalkohol.

Dipiperidylmethan $C_{11}H_{22}N_2 = CH_2(N.C_5H_{10})_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 6 g Trioxymethylen mit 34 g Piperidin (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 36, 126). — Flüssig. Siedep.: 230°. Riecht pfefferartig. Wird von Säuren sofort in Piperidin und Trioxymethylen zerlegt.

Verbindung mit Schwefelkohlenstoff $C_{11}H_{20}N_2.CS_2$. Schmelzp.: 58° (EHRENBERG). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Aethylendipiperidyldiamin. *Bildung.* Das Bromid $C_{12}H_{26}N_2Br_2 = C_2H_4(C_5H_{10}N)_2.2HBr$ entsteht sehr leicht beim Zusammenbringen von Piperidin mit Aethylenbromid (BRÜHL, *B.* 4, 739). Beim Behandeln von Bromvinylpiperidin mit Natriumamalgam (LADENBURG, *B.* 17, 155). $2C_5H_{10}.N.C_2H_2Br + 6H = C_{12}H_{24}N_2 + 2HBr + C_2H_4$. — Die freie Base, aus dem Bromid durch Kali abgeschieden, ist flüssig. Erstarrt im Kältegemisch strahlig-krystallinisch und schmilzt dann bei 4°. Siedep.: 263°. — $C_{12}H_{24}N_2.2HCl$. Salpeterähnliche Krystalle. — $C_{12}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4$. Blätter (L.). — $C_{12}H_{24}N_2.2HBr$. Kleine Schuppen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

Diäthylendipiperidyliumbromid $C_{14}H_{28}N_2Br_2 = (C_5H_{10}N)_2(C_2H_4)_2.Br_2$. *Bildung.* Aus der Monäthylenbase und Aethylenbromid (BRÜHL). — Die freie Base, aus dem Bromid mit Ag_2O bereitet, liefert bei der Destillation Monoäthylendipiperidyldiamin. — $C_{14}H_{28}N_2Cl_2.PtCl_4$. Orangegelbes Pulver. — $C_{14}H_{28}N_2Br_2$. Seideglänzende Blätter, leicht löslich in Wasser.

Orthoameisenpiperid $C_{16}H_{33}N_3O = CH(C_5H_{10}.N)_3 + H_2O$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von Piperidin mit $CHCl_3$ (BUSZ, KEKULÉ, *B.* 20, 3247). — Flüssig. Siedep.: 98° bei 15 mm.

Aethenylpiperid $C_{17}H_{33}N_3 = CH_3.C(C_5H_{10}.N)_3$. *Bildung.* Bei 4—5stündigem Kochen von ω-Tichloräthan $CH_3.CCl_3$ mit überschüssigem Piperidin (BUSZ, KEKULÉ, *B.* 20, 3247). — Flüssig. Siedep.: 261—263°; 133—134° bei 15 mm. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4. — $C_{17}H_{33}N_3.3HCl$. Unlöslich in Aether.

Formylpiperidin $C_6H_{11}NO = C_5H_{10}.N.CHO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Piperidylcarbaminsäure (WALLACH, LEHMANN, *A.* 237, 252). Beim Erwärmen von Formamid mit Piperidin (LACHOWICZ, *M.* 9, 700). — Flüssig. Siedep.: 222°; 108° bei 14 bis 12 mm; spec. Gew. = 1,0193 bei 23°/4°. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Liefert mit PCl_5 eine Base $C_{11}H_{20}N_2$ (s. u.). — $C_6H_{11}NO.HCl$. Fällt beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Formylpiperidin in absolutem Aether in sehr zerfliefslichen Nadeln aus. — $(C_6H_{11}NO)_2 + (C_6H_{11}NO.HCl)_2 + PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag. Schmelzp.: 171—172°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, schwerer in Wasser. Krystallisirt daraus in Tafeln. — $C_6H_{11}NO.HgCl_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in Alkohol.

Base $C_{11}H_{20}N_2$ (?). *Bildung.* Beim Vermischen von Formylpiperidin mit 1 Mol. PCl_5 (WALLACH, LEHMANN, *A.* 237, 254). — Die freie Base scheint nicht zu existiren. Versetzt man das Reaktionsprodukt mit Natron, so erhält man Piperidin und Formylpiperidin. — $(C_{11}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Eigelber, amorpher Niederschlag.

Acetylpiperidin $C_7H_{13}NO = C_5H_{10}.N.C_2H_3O$. *Darstellung.* Aus Piperidin und Acetylchlorid (SCHOTTEN, *B.* 15, 426). — Flüssig. Siedep.: 226—227°; spec. Gew. = 1,01106 bei 9° (WALLACH, *A.* 214, 238). Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Liefert mit PCl_5 ein in Nadeln krystallisirendes Chlorid $CH_3.CCl_2.N.C_5H_{10}$ (?), das mit Wasser Piperidin regenerirt, in der Wärme aber HCl abgiebt (W.). Liefert, beim Erwärmen mit 2 Mol. Brom, Acetylbromid, Bromacetylbromid, Brompyridin und Dibrompyridin (HOFMANN, *B.* 16, 588).

Dichloroxyacetylpiperidin $C_7H_{11}Cl_2NO_2 = N(C_2H_3O)\langle{CH(OH).CHCl \atop CH_2.CHCl}\rangle CH_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Acetylpiperidin entsteht ein Körper (Trichloracetylpiperidin ?), welcher, beim Erwärmen mit Wasser, Dichloroxyacetylpiperidin liefert (BALLY, *B.* 21, 1775). — Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in heifsem Wasser.

Piperidylcarbaminsäurechlorid $C_6H_{10}ClNO = N(C_5H_{10}).COCl$. *Bildung.* Beim Destilliren von Piperidyloxaminsäure mit (1 Mol.) PCl_5 (WALLACH, LEHMANN, *A.* 237, 249). — Flüssig. Siedep.: 237—238°: 112—114° bei 13—14 mm. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zerlegt in Piperidin, CO_2 und HCl.

Piperylmethylurethan $C_7H_{13}NO_2 = C_5H_{10}N.CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 6 g KOH in wenig Wasser mit 10 g Piperidin und fügt langsam 12 g Chlorameisensäuremethylester hinzu. Man erwärmt das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade, hebt dann das gebildete Oel ab, trocket es über KOH und destillirt (SCHOTTEN, *B.* 16, 647). — Schwach riechende Flüssigkeit. Siedep.: 201°. Schwerer als Wasser und darin fast unlöslich.

Nitrodehydropiperylmethylurethan $C_7H_{10}N_2O_4 = C_5H_7(NO_2)N.CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus Piperylmethylurethan wie das homologe Nitrodehydropiperylurethan (SCHOTTEN). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 102—103°. Die eisessigsaure Lösung giebt mit Brom einen bei 130° schmelzenden Körper $C_7H_{11}BrN_2O_5$ (?), der aus Alkohol krystallisirt.

Piperylurethan $C_8H_{15}NO_2 = C_5H_{10}.N.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Piperidin und Chlorameisensäureester (SCHOTTEN, *B.* 15, 425). — Flüssig. Siedep.: 211°. Schwerer als Wasser und darin fast unlöslich. Wird durch Kochen mit koncentrirter Salzsäure oder Kalilauge nicht verseift. Verharzt beim Behandeln mit P_2O_5. Wird von NHO_3 zu Piperidinsäure $C_4H_9NO_2$ (s. u.) oxydirt, während mit Salpeteräure und Harnstoff Nitrodehydropiperylurethan entsteht. Brom (1 Mol.) erzeugt ein Additionsprodukt des Bromdehydropiperylurethans; mit überschüssigem Brom werden Piperidin, Pyridin und Dibrompyridin gebildet.

Piperidinsäure $C_4H_9NO_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Piperylurethan $C_5H_{10}.N.CO_2.C_2H_5$ in abgekühlte, rauchende Salpetersäure entsteht ein Säureester $C_4H_8O_2.N.CO_2.C_2H_5$ (?), welcher aus der sauren Lösung durch Wasser ausgefällt werden kann. Durch Erhitzen mit konc. HCl oberhalb 100° zerfällt dieser Ester in C_2H_5Cl, CO_2 und Piperindinsäure (SCHOTTEN, *B.* 16, 644). — $C_4H_9NO_2.HCl$ (bei 100°). Derbe Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_4H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Grofse, glänzende Prismen.

Bromdehydropiperylurethan. Verbindung $C_8H_{13}Br_2NO_3 = C_5H_7BrN.(HOBr).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Piperylurethan mit (1 Mol.) Brom (SCHOTTEN, *B.* 16, 648). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus heifsem Alkohol um. — Kurze, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr wenig in kaltem. Giebt schon an kalte Natronlauge Brom ab.

Nitrodehydropiperylurethan $C_8H_{12}N_2O_4 = C_5H_7(NO_2)N.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* In 20 g, durch Aufkochen von NO_2 befreiter, koncentrirter Salpetersäure löst man 5 g Harnstoff und giebt tropfenweise 5 g Piperylurethan hinzu. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus heifsem Wasser oder Alkohol um (SCHOTTEN, *B.* 16, 644). — Gelbliche Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 51,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol. Sehr beständig gegen Säuren; bleibt beim Erhitzen mit Eisessig oder mit verdünnter Salzsäure auf 160° unverändert. Rauchende Salzsäure bewirkt oberhalb 100° totale Zersetzung unter Abscheidung von CO_2, C_2H_5Cl und NH_3. Wird von Alkalien, schon in der Kälte, zersetzt. Mit Sn + HCl wird NH_3 abgespalten. Mit Brom entsteht ein Additionsprodukt $C_8H_{13}BrNO_5$.

Bromhydroxylderivat $C_8H_{13}BrNO_5 = C_5H_7(NO_2)N(HOBr).CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man versetzt eine eiskalte, essigsaure Lösung von Nitrodehydropiperylurethan mit Brom, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (SCHOTTEN). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Reichlich löslich in heifsem Alkohol. Giebt schon an kalte Alkalien fast alles Brom ab.

Piperidinharnstoff $C_6H_{12}N_2O = NH_2.CO.N.C_5H_{10}$. *Darstellung.* Aus Kaliumcyanat und Piperindinsulfat (CAHOURS, *A. ch.* [3] 38, 84). — Lange Nadeln (aus Alkohol).

Methylpiperidinharnstoff $C_7H_{14}N_2O = NH(CH_3).CO.N(C_5H_{10})$. *Bildung* Aus Piperidin und Methylisocyanat (CAHOURS). — Lange Nadeln.

Aethylpiperidinharnstoff $C_8H_{16}N_2O = NH(C_2H_5).CO.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Aus Piperidin und Aethylisocyanat (CAHOURS). — Lange, glänzende Nadeln.

Piperidinphenylharnstoff $C_{12}H_{16}N_2O = N(C_5H_{10}).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Piperidin und Phenylcarbimid (GEBHARDT, *B.* 17, 3040). Aus Piperidylcarbaminsäurechlorid und (2 Mol.) Anilin (WALLACH, LEHMANN, *A.* 237, 250). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168° (G.); 171—172° (W., L.). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol, schwer in Ligroïn.

Dipiperidylcarbamid $C_{11}H_{20}N_2 = CO(N.C_5H_{10})_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Piperidylcarbaminsäurechlorid in die Lösung von (2 Mol.) Piperidin in absolutem Alkohol (WALLACH, LEHMANN, *A.* 237, 250). — Krystallinisch. Schmelzp.: 42—43°; Siedep.: 296 bis 298°; 160° bei 15 mm. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in Säuren.

Piperidyldithiocarbaminsaures Piperidin $C_{11}H_{22}N_2S_2 = N(C_5H_{10}).CS.S.NH_2(C_5H_{10})$. *Darstellung.* Durch Vermischen von Piperidin mit CS_2 (CAHOURS). — Feine Nadeln oder monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172° (LADENBURG, ROTH, *B.* 17, 514); 174° (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 36, 128). Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Piperidylthiuramdisulfid $C_{22}H_{20}N_2S_4 = (C.S.N.C_5H_{10})_2S_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von piperidyldithiocarbaminsaurem Piperidin mit einer alkoholischen Jodlösung (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 36, 129). — Schmelzp.: 130°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Piperidinthioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = NH_2.CS.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Beim Verdunsten von Piperidinsulfat mit Rhodankaliumlösung (GEBHARDT, *B.* 17, 3041). — Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in warmem Aceton und in $CHCl_3$, schwer löslich in heifsem Benzol.

Methylpiperidinthioharnstoff $C_7H_{14}N_2S = NH(CH_3).CS.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Aus Piperidin und Methylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3040). — Dicke, rhombische Prismen. Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Piperidinphenylthioharnstoff $C_{12}H_{16}N_2S = N(C_5H_{10}).CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Piperidin und Phenylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3039). — Lange, dicke, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98° (G.); 103—104° (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 53, 558). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Anilin, Piperidin und Thiocarbanilid.

Piperidin-o-Tolylthioharnstoff $C_{13}H_{18}N_2S = N(C_5H_{10}).CS.NH.C_7H_7$. *Bildung.* Aus Piperidin und o-Tolylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3040). — Lange, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°.

Piperidin-p-Tolylthioharnstoff $C_{13}H_{18}N_2S = N(C_5H_{10}).CS.NH.C_7H_7$. *Bildung.* Aus Piperidin und p-Tolylsenföl (GEBHARDT. *B.* 17, 3040). — Dicke Prismen oder lange Nadeln. Schmelzp.: 132°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

Thiodipiperidinammelinmethyläther $C_{14}H_{23}N_5S = (CN)_3(N.C_5H_{10})_2.SCH_3$. *Bildung.* Aus Trithiocyanursäuretrimethylester und Piperidin bei 200° (HOFMANN, *B.* 18, 2779). Man verdunstet das Produkt, kocht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. — Krystalle. Schmelzp: 106—107°. Leicht löslich in HCl. — $(C_{14}H_{23}N_5S.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich.

Tripiperidinmelamin $C_{18}H_{30}N_6 = (CN.N.C_5H_{10})_3$. *Bildung.* Aus Trithiocyanursäuretrimethylester und Piperidin bei 250° (HOFMANN, *B.* 18, 2779). — Kleine Nadeln

(aus Alkohol). Schmelzp.: 213°. Leicht löslich in Säuren. — $(C_{18}H_{30}N_6.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag.

Piperidyloxaminsäure $C_7H_{11}NO_3 = N(C_5H_{10}).C_2O_2.OH$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Kochen von Oxaläther mit 1 Mol. Piperidin (WALLACH, LEHMANN, *A.* 237, 247). Man vermischt den Ester, in einer Schale, mit der kalten, möglichst koncentrirten Lösung von (1 Mol.) $C_2H_5O.Na$, saugt das ausgeschiedene Salz ab, löst es in dem doppelten Volumen Wasser und fällt durch konc. HCl. — Feine Nadeln. Schmilzt bei 128—129°, dabei in CO_2 und Formylpiperidid zerfallend. Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, weniger in Wasser und Aether, unlöslich in Ligroïn. Liefert mit PCl_5 ein Chlorid $C_7H_{10}NO_2.Cl$, das, bei der Destillation, in CO und Piperidylcarbaminsäurechlorid zerfällt.

Aethylester $C_9H_{15}NO_3 = C_7H_{10}NO_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 288—290°; 158—159° bei 11 mm; 162—163° bei 12—13 mm (WALLACH, LEHMANN).

Piperidyloxamid $C_7H_{12}N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Beim Schütteln von Piperidyloxaminester mit konc. NH_3 (WALLACH, LEHMANN, *A.* 237, 246). — Monokline (HINTZE, *A.* 237, 246) Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 126—127°. Löslich in heifsem Wasser und Alkohol.

Piperidyloxaminsäurenitril $C_7H_{10}N_2O = N(C_5H_{10}).CO.CN$. *Bildung.* Aus Piperidyloxamid und überschüssigem P_2O_5 (WALLACH, LEHMANN). — Flüssig. Siedep.: 264°.

Oxalylpiperidin $C_{12}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2(N.C_5H_{10})_2$. *Darstellung.* Durch Destillation von Piperidin mit Oxalsäureester (SCHOTTEN, *B.* 15, 427). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 90° (SCH.); Schmelzp.: 88—89°; siedet oberhalb 360° (KAMENSKY, *A.* 214, 278). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$. Unlöslich in koncentrirter Natronlauge.

Benzoylpiperidin $C_{12}H_{15}NO = C_5H_{10}.N(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Piperidin, Benzoylchlorid und (1 Mol.) Natronlauge (SCHOTTEN, *B.* 17, 2545; 21, 2238; CAHOURS, *A. ch.* [3] 38, 76). Man schüttelt das Rohprodukt mit Aether und wäscht die Aetherlösung mit verdünnter Natronlauge und dann mit verdünnter H_2SO_4. — Trikline, lange Prismen. Schmelzp.: 48°. Siedet fast unzersetzt oberhalb 360°. Wird von $KMnO_4$ zu Benzoyl-δ-Amidovaleriansäure oxydirt.

Brombenzoylpiperidin $C_{12}H_{14}BrNO = C_5H_{10}.N.C_7H_4BrO$. a. o-Derivat. *Bildung.* Aus Piperidin, o-Brombenzoylchlorid und (1 Mol.) Natronlauge (SCHOTTEN, *B.* 21, 2251). — Dickflüssig. Wird von $KMnO_4$ zu o-Brombenzoyl-δ-Amidovaleriansäure oxydirt.

b. p-Derivat. Grofse, monokline (TENNE, *B.* 21, 2249) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95° (SCHOTTEN). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether. Löst sich in etwas mehr als 4 Thln. kalten Alkohols.

m-Nitrobenzoylpiperidin $C_{12}H_{14}N_2O_3 = C_5H_{10}.N.C_7H_4(NO_2)O$. Monokline (TENNE, *B.* 21, 2245) Prismen (aus Alkohol). Krystallisirt aus Wasser mit bis zu $5H_2O$ in Blättchen, die über H_2SO_4 das Krystallwasser verlieren und dann bei 83—84° schmelzen (SCHOTTEN). Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in 3 Thln. kalten Alkohols. Ziemlich schwer löslich in absolutem Aether, viel leichter in Essigäther.

m-Amidobenzoylpiperidin $C_{12}H_{16}N_2O = C_5H_{10}.N.C_7H_4(NH_2)O$. *Bildung.* Durch Reduktion von m-Nitrobenzoylpiperidin mit $(NH_4)_2S$ (SCHOTTEN, *B.* 21, 2247). — Lange Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Fast unlöslich in Aether. — $(C_{12}H_{16}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Stark glänzende Nadeln. Fast unlöslich in Wasser.

Cuminylpiperidin $C_{15}H_{21}NO = C_5H_{10}.N(C_{10}H_{11}O)$. Tafeln (CAHOURS).

Oxybenzoylpiperidin $C_{12}H_{15}NO_2 = C_5H_{10}.N.CO.C_6H_4.OH$. a. o-Derivat. *Bildung.* Bei 1—2stündigem Kochen von Piperidin mit Salicylsäureester (SCHOTTEN, *B.* 21, 2252). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Unzersetzt flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser und in verdünnten Säuren. Schwer löslich in Aether, mäfsig in Alkohol, leicht in Natronlauge. Wird von $KMnO_4$ total verbrannt.

b. p-Derivat. Entsteht nicht aus p-Oxybenzoësäureester und Piperidin; bildet sich beim Versetzen von p-oxybenzoësaurem Piperidin mit PCl_3, unter Abkühlen (SCHOTTEN). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 210°.

Phtalylpiperidin (Piperylenaminphtaleïn) $C_{18}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4(CO.N.C_5H_{10})_2$ $= \begin{matrix} C_6H_4.C(N.C_5H_{10})_2 \\ CO—O \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem phtalsauren Piperidin auf 210° (PIUTTI, *A.* 227, 197). Man löst das Produkt in koncentrirter Kalilauge, kühlt die Lösung auf 0° und löst das ausgefällte Phtalylpiperidin in Aether. — Oelig. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Piperidin und Phtalsäure. Nimmt, in Aether gelöst, 2 Atome Brom auf unter Bildung des in glänzenden Prismen krystallisirenden Additionsproduktes $C_{18}H_{24}N_2O_2.Br_2$.

Piperylenphtalaminsäure $C_{13}H_{15}NO_3 = N(C_5H_{10}).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Phtalsäureanhydrid verbindet sich mit (2 Mol.) Piperidin zu piperylenphtalaminsaurem Piperidin (PIUTTI, *A.* 227, 194; vgl. R. SCHIFF, *G.* 9, 333). — Schweres Oel. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $Cu(C_{13}H_{14}NO_3)_2$ (bei 95°). Hellblauer Niederschlag. Schmilzt beim Kochen mit Wasser zu einem grünen Harz. — Ag.Ā. Weifser Niederschlag. Löst sich etwas in Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Warzen oder Krusten. — Piperidinsalz $C_{13}H_{15}NO_3.C_5H_{11}N$. *Darstellung.* Durch Abdampfen einer alkoholischen Piperidinlösung mit Phtalsäureanhydrid (R. SCHIFF, *G.* 9, 333). — Grofse, durchsichtige Krystalle. Unlöslich in Aether. Schmilzt gegen 150° (P.). Zerfällt beim Erhitzen theilweise in Piperidin und Piperylenphtalaminsäure. Nimmt leicht direkt 4 Atome Brom auf. — Das Bromid $C_{18}H_{26}N_2O_3.Br_4$ bildet lange Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und giebt mit KHO oder Ag_2O wieder piperylenphtalaminsaures Piperin.

Piperidoalkohole. **Aethoxylpiperidin** (Piperäthylalkin) $C_7H_{15}NO = C_5H_{10}.N.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht durch Zusammenbringen von Piperidin mit salzsaurem Glykol $CH_2Cl.CH_2.OH$ (LADENBURG, *B.* 14, 1877). — Das freie Aethoxylpiperidin ist eine schwach riechende Flüssigkeit. Siedep.: 199°. Mischt sich mit Wasser. Beim Erhitzen des Hydrobromids mit Brom entsteht Bromvinylpiperidin. — — $C_7H_{15}NO.HCl$. Blätter, mäfsig leicht löslich in kaltem Wasser. Schmelzp.: 129—130°. — Das Platindoppelsalz ist zerfliefslich.

Piperäthylalkinjodid $C_7H_{15}NJ_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Piperäthylalkin mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150° (LADENBURG, *B.* 15, 1146). — Glänzende Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem. Tauscht, beim Schütteln mit AgCl, nur ein Jodatom gegen Chlor aus. — $(C_7H_{15}NJCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe, verfilzte Nadeln (aus Wasser).

Benzoat (Benzoylpiperäthylalkeïn) $C_{14}H_{19}NO_2 = C_5H_{10}.N.C_2H_4O.C_7H_5O$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Eintröpfeln von Benzoylchlorid in eine ätherische Lösung von Piperäthylalkin (LADENBURG, *B.* 15, 1143). — $(C_{14}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag, der aus heifsem Wasser in seideglänzenden, verfilzten Nadeln krystallisirt. — $C_{14}H_{19}NO_2.HJ$. Blätterig-krystallinischer Niederschlag.

Phenylacetat $C_{15}H_{21}NO_2 = C_5H_{10}.N.CH_2.CH_2.O.CO.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Aethoxylpiperidin mit α-Toluylsäure und verdünnter Salzsäure (LADENBURG). — Oelig. Das salzsaure Salz zerfällt rasch beim Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure. Sehr giftig. — $C_{15}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 100°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem. — $C_{15}H_{21}NO_2.HJ$. Kleine Prismen. — $C_{15}H_{21}NO_2.HJ.J_2$. Braune, grauglänzende Nädelchen.

Propoxylpiperidin (Piperpropylalkin) $C_8H_{17}NO = C_5H_{10}.N.C_3H_6.OH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei 4stündigem Erhitzen äquivalenter Mengen von Piperidin und Propylenglykolchlorhydrin (LADENBURG, *B.* 14, 1880) im Wasserbade (LAUN, *B.* 17, 680). — Flüssig. Siedep.: 194°. Spec. Gew. = 0,9456 bei 0° = 0,9363 bei 10° (L.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 180°, in Propylpiperidin über (LADENBURG, *B.* 15, 1147).

Salze: LADENBURG, *B.* 14, 2407. — $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, in Wasser sehr lösliche Prismen. — $C_8H_{17}NO.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Krystalle.

Piperpropylalkinjodür $C_8H_{17}NJ_2$ (?). *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von (4 Thln.) Piperpropylalkin mit (14—15 Thln.) bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und (1 Thl.) rothem Phosphor auf 140—145° (LADENBURG, *B.* 15, 1145). — Lange Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Liefert, bei der Destillation mit Kali, die Base $C_{13}H_{26}N_2$. — $C_8H_{17}NCl_2.AuCl_3$. Scheidet sich als ein Oel aus, das bald zu langen Blättern erstarrt.

Base $C_{13}H_{26}N_2 = (C_5H_{10})_2N_2(C_3H_6)$ (?). *Bildung.* Bei der Destillation von Piperpropylalkinjodür mit koncentrirter Kalilösung (LADENBURG, *B.* 15, 1148). $2C_8H_{17}NJ_2 = C_{13}H_{26}N_2 + C_3H_6 + 2HJ + J_2$. — Flüssig. Siedep.: 300—315°. — $C_{13}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in Wasser. — $C_{13}H_{26}N_2.(HCl.AuCl_3)_2$. Amorpher Niederschlag, schwer löslich in Wasser. Scheidet sich aus heifsem Wasser krystallinisch aus.

Propoxylpiperidinjodmethylat $C_8H_{17}NO.CH_3J$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 142° (LAUN, *B.* 17, 680). Liefert mit Silberoxyd eine Base $C_8H_{17}NO.CH_3(OH)$, welche beim Destilliren Wasser abgiebt und in Methylpiperpropylalkin $C_8H_{16}NO(CH_3)$ übergeht. Dieses wird schon durch Kali zersetzt in Methylpiperidin und Propylenglykol (?). Die Zusammensetzung des Methylpiperpropylalkins ergab sich aus der Analyse des Platinsalzes $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (LAUN).

Acetylderivat (Acetylpiperpropylalkeïn) $C_{10}H_{19}NO_2 = C_8H_{16}(C_2H_3O)NO$. *Bildung.* Das salzsaure Salz dieses Derivates entsteht aus Propoxylpiperidin und Acetyl-

chlorid (LADENBURG, *B.* 14, 2409; 15, 1144). — $C_{10}H_{19}NO_2.HCl.AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich.

Benzoat $C_{15}H_{21}NO_2 = C_5H_{10}.N.C_3H_6.O.C_7H_5O$. *Bildung.* Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Piperpropylalkin mit Benzoylchlorid (LAUN, *B.* 17, 681). — $C_{15}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Kanariengelbes Krystallpulver. — **Pikrat** $C_{15}H_{21}NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Citronengelb, glänzend.

Phenylacetat $C_{16}H_{23}NO_3 = C_5H_{10}.N.C_3H_6O.C_8H_7O_2$. *Bildung.* Durch häufiges Eindampfen der wässerigen, mit wenig HCl versetzten Lösung von mandelsaurem Piperpropylalkin (LADENBURG, *B.* 15, 1143). — $C_{16}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der allmählich krystallinisch erstarrt.

Oxallyldipiperidin (Dipiperallylalkin) $C_{13}H_{26}N_2O = CH(OH)(CH_2.N.C_5H_{10})_2$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Dichlorhydrin $CH(OH)(CH_2Cl)_2$ und Piperidin (LADENBURG, *B.* 14, 1879). — Siedet nicht unzersetzt bei 280—290°. — $C_{13}H_{26}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Schöne Krystalle.

Piperpropylglykolin $C_8H_{17}NO_2 = C_5H_{10}.N.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Piperidin mit Monochlorhydrin auf 100° (ROTH, *B.* 15, 1150). Das salzsaure Salz wird durch Kali zerlegt und die freie Base in Chloroform aufgenommen. — Seideglänzende Blättchen. Siedep.: 223—227° bei 195 mm. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, sehr schwer in absolutem Aether. — $C_8H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln, mäßsig schwer löslich in Wasser. — $C_8H_{17}NO_2.HBr$. Dicke, ziemlich grofse, schiefe Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

Verbindung aus **Epichlorhydrin** und **Piperidin**: LADENBURG, *B.* 14, 234.

Piperidosäuren. **Essigpiperidiniumhydrat** (Piperidylglycin, Piperidoessigsäure) $C_7H_{15}NO_3 = C_5H_{10}.NH(OH).CH_2.CO_2H = C_5H_{10}.NCH_2.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Das Chlorid entsteht bei mehrtägigem Stehen von 2 Mol. Piperidin mit 1 Mol. Chloressigsäure (KRAUT, *A.* 157, 66). — Die freie Base, aus dem Chlorid mit Ag_2O abgeschieden, krystallisirt (aus Alkohol) in glasglänzenden, rhombischen (hemiëdrischen) Säulen. Reagirt neutral. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. Verbindet sich mit Basen und Säuren. — $Cu(C_7H_{12}NO_2)_2 + 4H_2O$. Glänzende, blaue Blätter. — $C_7H_{14}NO_2.Cl$. Strahlige Krystallmasse. — $C_7H_{13}NO_2.BaCl_2$. Leicht löslich in Wasser; daraus durch Alkohol fällbar. — $(C_7H_{13}NO_2)_4.(HCl.AuCl_3)_3$. Drusen. — $C_7H_{13}NO_2.HJ.BiJ_3$. Karminrothe Krystalle, leicht löslich in warmem Alkohol. Wird durch Wasser sofort zersetzt (KRAUT, *A.* 210, 320).

Piperidylalanin $C_8H_{15}NO_2 = C_5H_{10}.N.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Piperidin und α-Chlorpropionsäureester (BRÜHL, *B.* 9, 41). — Das freie Piperidylalanin krystallisirt in Säulen. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{16}NO_2.Cl.AuCl_3$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Benzaldipiperyl $C_{17}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH(N.C_5H_{10})_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Digeriren von Benzaldehyd mit (2 Mol.) Piperidin (LAUN, *B.* 17, 678; EHRENBERG, *J. pr.* [2] 36, 130). Beim Erwärmen von Hydrobenzamid mit Piperidin (LACHOWICZ, *M.* 9, 698). — Durchsichtige, stark glänzende Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 80—81°. Nicht destillirbar. Aeufserst löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser. Wird durch Säuren sofort in seine Komponenten zerlegt.

Piperidomethylisopropylketon $C_{10}H_{19}NO = (CH_3)_2.C(N.C_5H_{10}).CO.CH_3$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von 10 g Amylennitrolpiperidid (s. u.) mit 10 ccm H_2SO_4 und 30 ccm H_2O (WALLACH, *A.* 248, 173). Man übersättigt mit Kali und destillirt sofort im Dampfstrome. — Flüssig. Siedep.: 219—220°, spec. Gew. = 0,9340 bei 20°. — $(C_{10}H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Amylennitrolpiperidid $C_{10}H_{20}N_2O = (CH_3)_2.C(N.C_5H_{10}).C(N.OH).CH_3$. *Bildung.* Man erwärmt 8 g Amylennitrosat $(CH_3)_2.C(NO_3).C(N.OH).CH_3$ mit 11 ccm Piperidin (von 80%) und 40 ccm Alkohol (WALLACH, *A.* 241, 303; 248, 172). Man fällt mit Wasser. — Glasglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 95—96°. Unlöslich in Wasser und Natronlauge. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Piperidomethylisopropylketon und NH_3O. — $(C_{10}H_{20}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr lösliche Prismen.

Terpennitrolpiperidin $C_{15}H_{26}N_2O = OH.N:C_{10}H_{15}.N.C_5H_{10}$. a. Terpinennitrolpiperidin. *Bildung.* Aus Terpinennitrosit $NO.C_{10}H_{16}.ONO$ und Piperidin (WALLACH, *A.* 241, 320). — Krystalle. Schmelzp.: 153—154°. Unlöslich in Alkalien.

b. Pinennitrolpiperidin. *Bildung.* Beim Erwärmen von Pinennitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$ mit überschüssigem Piperidin (WALLACH, *A.* 245, 253). — Krystallinisch. Schmelzp.: 118—119°. — $C_{15}H_{26}N_2O.HCl$. Sehr schwer löslich in Wasser.

c. Dipentennitrolpiperidin. *Bildung.* Aus Dipentennitrosochlorid und Piperidin (WALLACH, *A.* 245, 269). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154°.

Dipiperilbenzochinon $C_{16}H_{22}N_2O_2 = C_6H_2O_2(N.C_5H_{10})_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrochinon, beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Chinon mit überschüssigem

Piperidin (LACHOWICZ, *M.* 9, 506). Lässt sich bequemer darstellen durch 12stündiges Stehen einer mit Piperidin versetzten, alkoholischen Lösung von Hydrochinon (L.). — Violettrothe Krystalle, mit blauem Metallglanz (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, leicht in konc. HCl. Wird von kalter koncentrirter Salzsäure allmählich zersetzt, unter Abscheidung von Piperidin. Die neutrale, alkoholische Lösung ist blutroth, die sauren Lösungen sind karminroth gefärbt.

Piperidobromindon $C_{14}H_{14}BrNO = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO.CBr \\ \| \\ C.N.C_5H_{10}\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Dibromindon $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO \\ CBr\end{matrix}\rangle CBr$ und Piperidin (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 149). — Hellrothe Tafeln. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Piperylhydrazin $C_5H_{12}N_2 = C_5H_{10}.N.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrosopiperidin (KNORR, *A.* 221, 299). — *Darstellung.* Einem Gemisch von 50 g Nitrosopiperidin, 500 g H_2O und 225 g Zinkstaub werden, in der Kälte, allmählich 235 g Essigsäure (von 50%) zugesetzt. Man lässt 1—2 Stunden stehen, erwärmt dann auf dem Wasserbade, bis der Geruch des Nitrosopiperidins verschwunden ist, klärt die Lösung mit etwas HCl, filtrirt heifs, übersättigt hierauf mit Kali und destillirt. Aus dem Destillat scheidet sich Dipiperyltetrazon ab; das Filtrat davon neutralisirt man mit HCl und dampft ein. Das aus Alkohol umkrystallisirte Hydrochlorid zerlegt man mit etwas mehr als der theoretischen Menge mäfsig koncentrirter Natronlauge, trocknet die freie Base über K_2CO_3, dann bei 100° über BaO und destillirt. — Oel. Erstarrt nicht bei —21°. Siedep.: 146° bei 728 mm. Spec. Gew. = 0,9283 bei 14,6°. Riecht stark ammoniakalisch. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Liefert mit $CHCl_3$ und Kali die Isonitrilreaktion. Wird von HgO, $KMnO_4$ oder Bromwasser, schon in der Kälte, zu Dipiperyltetrazon oxydirt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, FEHLING'sche Lösung aber erst in der Wärme. Starke Base; treibt, in der Wärme, das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Wird von salpetriger Säure in Piperidin umgewandelt. $C_5H_{12}N_2 + 3HNO_2 = C_5H_{11}N + 4NO + 2H_2O$. — $C_5H_{12}N_2.HCl$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Wasser, heifsem Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

Jodmethylat $C_5H_{12}N_2.CH_3J$. *Darstellung.* Man vermischt Piperylhydrazin und (1 Mol.) Methyljodid in sehr verdünnter, ätherischer Lösung, unter guter Kühlung, verjagt den Aether und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Alkohol um (KNORR, *A.* 221, 309). — Nadeln. Fängt bei 150° an sich zu zersetzen und schmilzt bei 215° unter heftiger Gasentwickelung. Leicht löslich in Wasser, heifsem Alkohol und $CHCl_3$; unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol. Die freie Base, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, zerfällt beim Destilliren in NH_3, Piperidin und eine neue Hydrazinbase.

Piperylsemicarbazid $C_6H_{13}N_2O = C_5H_{10}N_2H.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Piperylhydrazin mit Kaliumcyanat (KNORR, *A.* 221, 304). — Lange, trimetrische Spiefse (aus verdünnter, wässeriger Lösung). Schmelzp.: 135,5—136,5°. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, schwer in Aether und in kaltem Wasser. Reducirt weder HgO noch FEHLING'sche Lösung.

Piperylthiosemicarbazid $C_6H_{13}N_2S = C_5H_{10}N_2H.CS.NH_2$. *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. salzsaures Piperylhydrazin mit 1 Thl. Rhodanammonium und $2^1/_2$ Thln. Alkohol am Kühler, filtrirt vom NH_4Cl ab, verdunstet das Filtrat und erhitzt das zurückbleibende Piperylhydrazinrhodanid 2—3 Stunden lang auf 145—150°, bis der Geruch nach CNH und NH_3 auftritt. Dann lässt man erkalten und krystallisirt das Produkt aus viel heifsem Wasser um (KNORR, *A.* 221, 305). — Lange Prismen. Schmelzp.: 167°. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, löslich in Alkohol.

Piperylthiocarbazid $C_{11}H_{22}N_4S = (C_5H_{10}N_2H)_2.CS$. *Darstellung.* Man erhitzt 2 Thle. reines Piperylhydrazin mit 1 Thl. CS_2, in koncentrirter, alkoholischer Lösung, 2 Stunden lang auf 100° und wäscht das ausgeschiedene Produkt mit Alkohol und Aether. — Durchsichtige, trimetrische Platten. Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Dipiperylthiosemicarbazid $C_{11}H_{21}N_3S = C_5H_{10}N_2H.CS.NC_5H_{10}$. *Bildung.* Wurde erhalten beim Erhitzen von längere Zeit aufbewahrtem Piperylhydrazin mit CS_2 und Alkohol auf 100° (KNORR). — Trikline Prismen. Schmelzp.: 85,5°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Wasser, Ligroïn und Aether.

Benzoylpiperylhydrazin $C_{12}H_{16}N_2O = C_5H_{10}N_2H.C_7H_5O$. *Darstellung.* Man versetzt eine gut gekühlte Lösung von 1 Thl. (2 Mol.) Piperylhydrazin in 5 Thln. Aether mit einer ätherischen Lösung von (1 Mol.) Benzoylchlorid, saugt den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Alkohol und Wasser und krystallisirt ihn aus heifsem

Alkohol um (KNORR, *A.* 221, 303). — Perlmutterglänzende Schuppen. Schmelzp.: 195 bis 195,5°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Aether, Benzol, heifsem Ligroïn und heifsem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Dipiperyltetrazon $C_{10}H_{20}N_4$. *Bildung.* Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Piperylhydrazin mit gelbem Quecksilberoxyd (KNORR, *A.* 221, 311). — Krystalle. Schmelzp.: 45°. Destillirt unzersetzt; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Löst sich in kalten Säuren und wird daraus durch Alkalien gefällt. Sehr beständig in neutraler oder alkalischer Lösung. Zerfällt, beim Erwärmen mit Säuren, in Stickstoff und Piperidin. — $(C_{10}H_{20}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Wird durch Fällen des salzsauren Salzes mit alkoholischer Platinchloridlösung und Aether als dunkelgelber, amorpher Niederschlag erhalten, der oberhalb 70° verpufft.

2. **α-Methylpyrrolidin** $NH\langle{}^{CH_2—CH_2}_{CH(CH_3).CH_2}$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von Natrium in eine kochende Lösung von 1 Thl. Oxymethylpyrrolidin C_5H_9NO (TAFEL, *B.* 19, 2414) in (25 Thln.) Fuselöl (TAFEL, *B.* 20, 250). — Flüssig. Siedep.: 96—97° bei 737 mm. Riecht äufserst durchdringend, betäubend.

3. **β-Methylpyrrolidin.** *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von salzsaurem β-Methyltetramethylendiamin (OLDACH, *B.* 20, 1657). $CH_3.CH(CH_2.NH_2).CH_2.CH_2.NH_2.2HCl = C_5H_{11}N.HCl + NH_4Cl$. Man stellt aus der Base das Nitrosoderivat dar und zerlegt dieses durch trockenes Salzsäuregas. — Flüssig. Siedep.: 103—105°; spec. Gew. = 0,8654 bei 0°/4°. Raucht stark an der Luft. Riecht nach Piperidin. — Das Hydrochlorid ist äufserst zerfliefslich. — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Lange Prismen, die sich bei 194° zersetzen. — $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Wasser. — $3C_5H_{11}N + 2HJ + 2BiJ_3$. Rothe Krystalle. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in Alkohol. — Pikrat $C_5H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Schmelzp.: 105°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

3. Basen $C_6H_{13}N$.

1. **Methylpiperidin** (α-Pipekolin) $CH_3.C_5H_9.NH$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von α-Pikolin C_6H_7N in siedendem, absolutem Alkohol mit Natrium (LADENBURG, *A.* 247, 62). Zur Reinigung wird das Produkt mit CS_2 behandelt, die erhaltene Verbindung $(C_6H_{13}N)_2.CS_2$ aus Aether umkrystallisirt und durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 zerlegt. — Flüssig. Siedep.: 118—119°; spec. Gew. = 0,8600 bei 0°. Riecht durchdringend nach Piperidin. Leicht löslich in Wasser, daraus durch KOH fällbar. Inaktiv. Kann durch Krystallisation der Bitartrates in Rechts- und Linksmethylpiperidin zerlegt werden. — $C_6H_{13}N.HCl$. Leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 189°. Bildet mit $HgCl_2$ ein schwer lösliches, mit $PtCl_4$ ein sehr leicht lösliches Doppelsalz. — $C_6H_{13}N.HBr$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 182°. Schwerer löslich als das Hydrochlorid.

Methylpiperylthiocarbaminsäure $C_7H_{13}NS_2 = N(C_6H_{12}).CS\,SH$. *Bildung.* Das Methylpiperidinsalz dieser Säure $C_7H_{13}NS_2.C_6H_{13}N$ entsteht beim Eintröpfeln von CS_2 in α-Methylpiperidin (LADENBURG, *A.* 247, 63). — Das Salz krystallisirt. Schmelzp.: 118°. Sublimirt unzersetzt. In Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aceton ist das Salz sehr leicht löslich; in kaltem Aether löst es sich schwer.

2. **γ-Pipekolin.** *Bildung.* Beim Eintragen von stark überschüssigem Natrium in eine kochende Lösung von p-Methylpyridin in absolutem Alkohol (LADENBURG, *A.* 247, 69). — Flüssig. Siedep.: 126,5—129° (kor.); spec. Gew. = 0,8674 bei 0°. Raucht an der Luft. Leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{13}N.2HCl.PtCl_4$. Glänzende Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 203°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 125—127°; das Jodcadmiumdoppelsalz schmilzt bei 135°. — Das sehr schwer lösliche Jodwismuthdoppelsalz fällt ölig aus, erstarrt aber rasch zu rothen Tafeln.

4. Basen $C_7H_{15}N$.

1. **α-Aethylpiperidin.** *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von α-Aethylpyridin C_7H_9N oder von α-Vinylpyridin mit Natrium (LADENBURG, *A.* 247, 70). — Flüssig. Siedep.: 142—145°; spec. Gew. = 0,8674 bei 0°. Schwer löslich in Wasser. Kann in eine rechts- und eine linksdrehende Base zerlegt werden. — $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse Tafeln. Schmelzp.: 178°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Methylderivat $C_8H_{17}N = C_7H_{14}N.CH_3$. *Bildung.* Aus α-Aethylpiperidin und CH_3J (LADENBURG, *A.* 247, 71). — Flüssig. Siedep.: 147—151°; spec. Gew. = 0,8495 bei 0°.

2. γ-**Aethylpiperidin.** *Bildung.* Beim Behandeln von γ-Aethylpyridin mit Natrium und absolutem Alkohol (LADENBURG, *A.* 247, 72). — Flüssig. Riecht unangenehm, piperidinartig. Siedep.: 156—158°; spec. Gew. = 0,8759 bei 0°. — $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. Schmelzp.: 173—174°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_7H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

3. **op-Dimethylpiperidin** $(CH_3)_2.C_5H_8.NH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine heifse, absolut-alkoholische Lösung von $\alpha\gamma$-Lutidin (LADENBURG, ROTH, *A.* 247, 88). — Flüssig. Siedep.: 140—142°; spec. Gew. = 0,8615 bei 0°. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $C_7H_{15}N.HCl$ (bei 100°). Lange Nadeln. Schmelzp.: 235°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelbe Nadeln. Nicht leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{15}N.HBr$. Kurze Nadeln. Schmelzp.: 142°.

4. **oo-Dimethylpiperidin** $(CH_3)_2.C_5H_8.NH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von oo-Dimethylpyridin C_7H_9N in heifsem, absolutem Alkohol (LADENBURG, ROTH, *A.* 247, 87). — Flüssig. Siedep.: 127—130°; spec. Gew. = 0,8492 bei 0°. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. — $C_7H_{15}N.HCl$. Nadeln. — $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, orangerothe Krystalle. — $C_7H_{15}N.HBr$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

5. **Trimethylpyrrolidin** $NH\langle\begin{matrix}CH_2\text{——}CH.CH_3\\C(CH_3)_2.CH_2\end{matrix}$ (?) (WEIL, *A.* 232, 213).

6. **Hexahydrolutidin** s. Lutidin C_7H_9N.

5. Basen $C_8H_{17}N$.

1. **Coniin** $\begin{matrix}CH_2.CH_2.NH\\CH_2.CH_2.CH.C_3H_7\end{matrix}$. *Vorkommen.* In allen Theilen von Conium maculatum (Schierling), besonders in den Samen (GEIGER, *Berz. Jahresb.* 12, 220), neben homologen Basen $C_7H_{15}N$ und besonders $C_9H_{19}N$ (KEKULÉ, PLANTA, *A.* 89, 153). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Conyrin $C_8H_{11}N$ mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280—300° (HOFMANN, *B.* 17, 831). Beim Erhitzen von α-Coniceïn mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° (HOFMANN, *B.* 18, 12). Beim Kochen von α-Allylpyridin $C_3H_5.C_5H_4N$ mit Alkohol und Natrium entsteht inaktives Coniin (S. 628) (LADENBURG). — *Darstellung.* Man zieht Schierlingssamen mit essigsäurehaltigem Wasser aus, verdunstet den Auszug im Vakuum zum Syrup und behandelt diesen mit Magnesia und Aether (SCHORM, *B.* 14, 1766). Die ätherische Lösung, über K_2CO_3 entwässert, liefert bei der Destillation erst Coniin, dann Conhydrin (WERTHEIM, *A.* 100, 328). — Höchst durchdringend, stechend riechende Flüssigkeit. Erstarrt und schmilzt bei —2,5° (HOFMANN, *B.* 18, 10). Siedep.: 163,5° bei 739 mm (WERTHEIM, *A.* 123, 157). Siedep.: 170°; spec. Gew. = 0,846 bei 12,5° (PETIT, *B.* 10, 896). Siedep.: 166—166,5°; spec. Gew. = 0,8625 bei 0° (LADENBURG, *B.* 17, 1679). Löslich in 100 Thln. kalten Wassers (GEIGER), die Lösung trübt sich beim Erhitzen. Löslich in 90 Thln. Wassers und nimmt selbst bis zu 25% Wasser auf (SCHORM). Leicht löslich in Aether, in jedem Verhältniss in absolutem Alkohol, wenig in CS_2 (BLYTH, *A.* 70, 77). Feuchtes Coniin reagirt stark alkalisch. Leicht flüchtig. Sehr giftig (vgl. CHRISTISON, *A*, 17, 348; 19, 58). Oxydirt sich sehr leicht; verharzt an der Luft; bei der Oxydation mit HNO_3, CrO_3 oder Bromwasser entsteht Normalbuttersäure (GRÜNZWEIG, *A.* 162, 217; vgl. BLYTH). Auch eine Monocarbopyridinsäure scheint aus Coniin gebildet zu werden (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2316). Liefert, mit Brom und Natronlauge, Bromconiin $C_8H_{16}.NBr$. Beim Erhitzen von salzsaurem Coniin mit Zinkstaub oder von Coniin mit $ZnCl_2$ entsteht Conyrin $C_8H_{11}N$. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300°, glatt in NH_3 und Oktan C_8H_{18} (Siedep.: 118—120°) (HOFMANN, *B.* 18, 13). Verbindet sich direkt mit N_2O_3 zu einem Körper, der durch Wasser in Salpetersäure und Azoconhydrin zerlegt wird. — $C_8H_{17}N.HCl$. Rhombische Krystalle (PETERS, *A.* 100, 335; ZEPHAROWICH, *J.* 1863, 434). Schmelzp.: 202—203° (L.). Sehr leicht löslich in Alkohol (HOFMANN, *B.* 14, 707). Löslich in 2 Thln. Wasser (PETIT, *J.* 1878, 898). — $C_8H_{17}N.2HgCl_2$. Hellcitronengelber Niederschlag, der an der Luft fest wird. Unlöslich in Wasser (BLYTH). — $(C_8H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Unlöslich in kaltem Alkohol (ORTIGOSA, *A.* 42, 314), leicht in siedendem Alkohol (BLYTH). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 5 Thle. des Doppelsalzes (HOFMANN, *B.* 18, 112). — $C_8H_{17}N.HBr$. Rhombische Krystalle (SCHORM). Schmelzp.: 207° (LADENBURG). Löslich in 3 Thln. Alkohol (PETIT). — $C_8H_{17}N.HJ$. Grofse, flache, monokline Säulen (SCHORM). — $C_8H_{17}N.HJ.J_3$. Grofse Oktaëder; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ (BAUER, *J.* 1874, 860). — $(C_8H_{17}N.HJ)_2.CdJ_2$. Krystalle. Schmelzp.: 117—118° (LADENBURG, *A.* 247, 82). — Oxalat $(C_8H_{17}N)_2.C_2H_2O_4$. Warzen (SCHORM). — Ditartrat $C_8H_{17}N.C_4H_6O_6 + 2H_2O$.

Grofse, rhombische Krystalle (SCHORM). — Das Pikrat ist ölig; leicht löslich in Alkohol (HOFMANN, *B.* 18, 8).

Aktives und inaktives Coniin. Das natürliche Coniin ist rechtsdrehend; $[\alpha]_D =$ 10,63° (PETIT, *B.* 10, 896); 13,79° (LADENBURG, *A.* 247, 86). Das künstlich dargestellte Coniin (α-Propylpiperidin) ist inaktiv. Durch Eintragen von Coniinbitartrat (aus natürlichem Coniin bereitet) in eine rasch eingedampfte, sehr koncentrirte Lösung von α-Propylpiperidinbitartrat, scheidet sich allmählich Coniinbitartrat aus, identisch mit dem Salz aus natürlichem Coniin (LADENBURG). In der Mutterlauge bleibt linksdrehendes Coniin.

Das inaktive Coniin (α-Propylpiperidin) verhält sich chemisch und physiologisch ganz wie das natürliche.

Chlorconiin $C_8H_{16}ClN$. *Bildung.* Beim Kochen von Jodconiinhydrojodid mit AgCl (HOFMANN, *B.* 18, 21). — $C_8H_{16}ClN.HCl$. Blätter. — $(C_8H_{16}ClN.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelbe, ziemlich leicht lösliche Nadeln.

Bromconiin $C_8H_{16}BrN = C_3H_7.C_5H_9.NBr$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Mol. Coniin in ein stark abgekühltes Gemisch aus 1 Mol. Brom und 1 Mol. Natron (in fünfprocentriger Lösung) (HOFMANN, *B.* 18, 110). — Schweres, durchdringend riechendes Oel. Zersetzt sich rasch und sehr heftig. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, α-Coniceïn $C_8H_{15}N$, während mit Natronlauge γ-Coniceïn $C_8H_{15}N$ und Tribromoxyconiin entstehen.

Jodconiin $C_8H_{16}JN$. *Bildung.* Bei 3—4stündigem Erhitzen von 1 Thl. Conhydrin mit 4 Thln. koncentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 150° (HOFMANN, *B.* 18, 21). — Flüssig. Zerfällt beim Erhitzen in HJ und α- und β-Coniceïn. Destillirt man Jodconiinhydrojodid mit Natronlauge, so geht wesentlich α-Coniceïn über, während bei der Destillation des trockenen Hydrojodids mit CaO α- und β-Coniceïn entstehen. — $C_8H_{16}JN.HCl$. Blätter. — $(C_8H_{16}JN.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelbe, ziemlich leicht lösliche Nadeln. — $C_8H_{16}JN.HJ$ (bei 100°). Prismen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Nitrosoconiin (Azoconhydrin) $C_8H_{16}N_2O = C_8H_{16}.N(NO)$. *Bildung.* Coniin absorbirt salpetrige Säure unter Bildung einer sehr unbeständigen Verbindung $C_8H_{17}N.N_2O_3$, welche durch Wasser sofort zerlegt wird in salpetrige Säure (?) und Azoconhydrin (WERTHEIM, *A.* 123, 157; 130, 269). $C_8H_{17}N.N_2O_3 = C_8H_{16}N_2O + HNO_2$. — Hellweingelbes, aromatisch riechendes Oel. Destillirt bei 150—160°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giftig. Salzsäuregas, in eine ätherische Lösung von Azoconhydrin geleitet, regenerirt Coniin. $C_8H_{16}N_2O + HCl = C_8H_{17}N + NOCl$. Auch beim Erhitzen mit Natrium wird Coniin gebildet. Beim Behandeln einer alkoholischen Azoconhydrinlösung mit Zink und Salzsäure entstehen NH_3 und Coniin. $C_8H_{16}N_2O + 6H = C_8H_{17}N + NH_3 + H_2O$. Wird von P_2O_5 in Wasser, Stickstoff und Conylen C_8H_{14} gespalten.

Methylconiin $C_9H_{19}N = C_8H_{16}(CH_3)N$. *Bildung.* Bei der Destillation von Methyläthylconiin (KEKULÉ, PLANTA, *A.* 89, 143). $C_8H_{16}(C_2H_5)(CH_3)N.OH = C_8H_{16}(CH_3)N + C_2H_4 + H_2O$. Findet sich zuweilen im käuflichen Coniin (K., P.). — Flüssig; riecht wie Coniin. Wenig löslich in Wasser, in kaltem mehr als in warmem.

Dimethylconiin $C_{10}H_{21}N = C_8H_{15}N(CH_3)_2$. *Bildung.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht aus Coniin und überschüssigem Methyljodid (HOFMANN, *B.* 14, 708). — Die freie Base, durch Behandeln des jodwasserstoffsauren Salzes mit Natron oder Ag_2O abgeschieden, ist flüssig und siedet bei 182°. — $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche Nadeln; schmilzt bei 100° zu einer tieforangerothen Flüssigkeit. — $C_{10}H_{21}N.HJ$. Krystalle.

Trimethylconyliumjodid $C_{11}H_{24}NJ = C_8H_{15}N(CH_3)_3J$. *Darstellung.* Aus Dimethylconiin und CH_3J (HOFMANN). — Die freie Base, aus dem Jodür mit Ag_2O abgeschieden, zerfällt bei der Destillation in Dimethylconiin, Trimethylamin, Conylen C_8H_{14} und Holzgeist. — $(C_{11}H_{24}NCl)_2.PtCl_4$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Weingeist. — $C_{11}H_{24}NJ$. Aeufserst leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

Aethylconiin $C_{10}H_{21}N = C_8H_{16}(C_2H_5)N$. *Bildung.* Das Jodid $C_8H_{17}N.C_2H_5J$ entsteht leicht beim Erhitzen von Coniin mit C_2H_5J auf 100° (PLANTA, KEKULÉ). — Das freie Aethylconiin, aus dem Jodür mit Kalilauge abgeschieden, ist flüssig, in Wasser wenig löslich (in kaltem mehr als in warmem). — $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, als gelbes Krystallpulver gefällt.

Methyläthylconiin $C_{11}H_{25}NO = C_8H_{16}(C_2H_5)(CH_3)N.OH$. *Bildung.* Das Jodid entsteht bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Methylconiin (PLANTA, KEKULÉ). Es krystallisirt unverändert aus Kalilauge. Beim Behandeln mit Silberoxyd liefert es das freie Methyläthylconiin, — Die freie Base reagirt stark alkalisch und schmeckt äufserst bitter. Zerfällt bei der Destillation in Methylconiin, Aethylen und Wasser. Giebt, beim Erhitzen mit C_2H_5J, wieder das Jodid $C_{11}H_{24}NJ$. — $C_{11}H_{24}NCl + 3HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag; ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Aus der Lösung in kochendem

Wasser scheiden sich, beim Stehen, grofse Krystalle der Verbindung $C_{11}H_{24}NCl + 2^1/_2 HgCl_2$ aus. — $(C_{11}H_{24}NCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Oktaëder; wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_{11}H_{24}NCl.AuCl_3$. Schwefelgelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $C_{11}H_{24}NJ$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Kalilauge.

Diäthylconiin $C_{12}H_{27}NO = C_8H_{16}(C_2H_5)_2N.OH$. *Bildung.* Das Jodür entsteht aus Aethylconiin und C_2H_5J (PLANTA, KEKULÉ). — $(C_{12}H_{26}NCl)_2.PtCl_4$. — Krystallinisch. — Das Jodid bildet kleine Krystalle; es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol.

Conylurethan $C_{11}H_{21}NO_2 = C_8H_{16}N.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man tröpfelt in gut gekühltes Coniin ($^1/_2$ Mol.) Chlorameisensäureester und behandelt das Produkt mit Wasser (SCHOTTEN, *B.* 15, 1947). — Flüssig. Siedep.: 245°. Leichter als Wasser und darin nicht löslich. Sehr beständig; wird nicht zersetzt beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge oder beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 200°. Koncentrirte Salzsäure bewirkt, beim Erhitzen im Rohr auf 100°, Spaltung in CO_2, C_2H_5Cl und Coniin. Bei der Destillation über P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff. Wird von rauchender Salpetersäure in den Ester $C_7H_{14}O_2N.CO_2.C_2H_5$ übergeführt.

Aethylester $C_{10}H_{19}NO_4 = C_7H_{14}O_2N.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Conylurethan in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (SCHOTTEN). Man lässt die Lösung kurze Zeit stehen und fällt dann die gebildete Säure durch Wasser. — Oel. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Einbasische Säure; die Salze der schweren Metalle sind unlöslich und leicht zersetzbar. Beim Erhitzen mit HCl zerfällt der Ester in CO_2, C_2H_5Cl und Coniinsäure $C_7H_{15}NO_2$.

Coniinsäure $C_7H_{15}NO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Esters $C_7H_{14}O_2N.CO_2.C_2H_5$ (s. o.) mit konc. HCl im Rohr auf 100° entsteht das salzsaure Salz dieser Säure (SCH.). — Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich und wird der wässerigen Lösung durch Aether nicht entzogen. Nicht giftig. — $C_7H_{15}NO_2.HCl$. Grofse Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Liefert mit $PtCl_4$ ein in Wasser sehr leicht lösliches Doppelsalz.

Phenylconiinthioharnstoff $C_{15}H_{22}N_2S = NH(C_6H_5).CS.N.C_8H_{16}$. *Bildung.* Aus Coniin und Phenylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3041). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 88°.

Benzoylconiin $C_{15}H_{21}NO = C_7H_5O.N.C_8H_{16}$. *Bildung.* Beim Eintragen von 25 bis 30 g Benzoylchlorid in ein Gemenge aus 20 g Coniin und 11 g NaOH, gelöst in 21 g H_2O (SCHOTTEN, BAUM, *B.* 17, 2549). Man erwärmt das Produkt mit Wasser und schüttelt dann mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Natronlauge und dann mit verdünnter H_2SO_4 durchgeschüttelt. — Dickes Oel. Wird von $KMnO_4$ zu Benzoylhomoconiinsäure oxydirt; daneben entstehen Benzoyl-α-Amidovaleriansäure, Benzamid, NH_3, Benzoësäure, CO_2, Oxalsäure, Buttersäure und eine nicht flüchtige, syrupförmige Säure (BAUM, *B.* 19, 512).

Homoconiinsäure $C_8H_{17}NO_2 = NH_2.CH(C_3H_7).CH_2.CH_2.CH_2CO_2H$ (?). *Bildung.* Bei 4—5stündigem Erhitzen von Benzoylhomoconiinsäure (s. u.) mit konc. HCl auf 170—180° (BAUM, *B.* 19, 502). Man verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und verdunstet die wässerige Lösung zur Trockne. Der Rückstand wird in H_2O gelöst, durch Ag_2O von Salzsäure befreit und die wässerige Lösung, nach dem Fällen des gelösten Silbers durch H_2S, verdunstet. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Alkohol (von 96 %) und fällt mit viel Aether. — Nadeln. Schmilzt bei 158°, dabei in das Anhydrid $C_8H_{15}NO$ übergehend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von absolutem Alkohol in das Anhydrid umgewandelt. — Nicht giftig. — $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Anhydrid $C_8H_{15}NO$. *Bildung.* Beim Schmelzen der Homoconiinsäure oder beim Behandeln derselben mit absolutem Alkohol. Auch beim Abdampfen der Säure mit Wasser wandelt sich ein Theil derselben in das Anhydrid um (BAUM, *B.* 19, 503). — Krystalle. Sublimirbar. Schmelzp.: 84—85°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$, etwas schwerer in Ligroïn. Geht durch mehrstündiges Erwärmen mit Barytwasser in die Säure über; leitet man aber CO_2 in diese Lösung, so wird aller Baryt gefällt.

Benzoylhomoconiinsäure $C_{15}H_{21}NO_3 = C_7H_5O.N.C_8H_{16}O_2$. *Bildung.* Durch Oxydation von Benzoylconiin mit $KMnO_4$ (SCHOTTEN, BAUM, *B.* 17, 2549). — *Darstellung.* Man vertheilt 10 g Benzoylconiin in 1 l H_2O, trägt allmählich 32—35 g $KMnO_4$, gelöst in 350 g H_2O, ein und erwärmt das Gemisch 2—3 Tage lang durch Einleiten von Wasserdampf (BAUM, *B.* 19, 500). Die filtrirte Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, dann mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und mit Essigäther ausgeschüttelt. Die in den Essigäther übergegangene Säure kocht man mit absolutem Aether aus und krystallisirt sie aus Essigester oder Wasser um. Entsteht auch aus Homo-

coniinsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BAUM, *B.* 19, 502). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 142—143°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Sehr wenig löslich in absolutem Aether, ziemlich reichlich in heifsem Essigäther und noch leichter in Alkohol. Bei langem Kochen mit Wasser wird etwas Benzoësäure abgespalten. Wird durch Erhitzen mit konz. HCl auf 170° in Benzoësäure und Homoconiinsäure $C_8H_{17}NO_2$ gespalten. — $Cu.\bar{A}_2$. Amorpher, blauer Niederschlag (BAUM, *B.* 19, 501). — $Ag.\bar{A}$ (bei 105°). Amorpher Niederschlag (SCH., B.).

Aethylester $C_{17}H_{25}NO_3 = C_{15}H_{20}NO_3.C_2H_5$. Lange, flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95° (BAUM, *B.* 19, 501). — Fast unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Essigester.

Conylenphtalaminsäure $C_{16}H_{21}NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.N.C_8H_{16}$. *Bildung.* Das Coniinsalz dieser Säure entsteht beim Zusammenbringen von Phtalsäureanhydrid mit (2 Mol.) Coniin (PIUTTI, *A.* 227, 200). — Warzenförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 155°. Wenig löslich in Wasser und Aether, etwas leichter in Benzol. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Hellgrüner, pulvriger Niederschlag.

Phtalylconiin (Conylenaminphtaleïn) $C_{24}H_{36}N_2O_2 = C_6H_4(CO.N.C_8H_{16})_2$ = $C_6H_4.C(N.C_8H_{16})_2$ / $CO—O$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von conylenphtalaminsaurem Coniin (PIUTTI, *A.* 227, 202). Das Produkt wird mit koncentrirter Kalilauge behandelt und dann mit Aether extrahirt. Man verdunstet die ätherische Lösung, behandelt den Rückstand mit HCl und löst wieder in Aether. — Amorph. Ziemlich löslich in Lösungsmitteln, auch in Kalilauge und NH_3. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht gespalten, wohl aber durch Schmelzen mit Kali. Nimmt, in Aether gelöst, direkt Brom auf und liefert ein amorphes, unbeständiges Additionsprodukt.

Aethoxylconiin (Conyläthylalkin) $C_{10}H_{21}NO = OH.CH_2.CH_2.N.C_8H_{16}$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Aethylenchlorhydrin $CH_2Cl.CH_2(OH)$ und Coniin (LADENBURG, *B.* 14, 2409). — Flüssig. Siedep.: 240—242°.

Benzoat (Benzoylconyläthylalkeïn) $C_{17}H_{25}NO_2 = C_7H_5O_2.C_2H_4.N.C_8H_{16}$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht durch Versetzen einer ätherischen Lösung von Conyläthylalkin mit Benzoylchlorid (LADENBURG, *B.* 15, 1144). — $C_{17}H_{25}NO_2.HJ$. Käsiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in perlmutterglänzenden, kleinen Blättchen.

Coniin und Aldehyde (SCHIFF, *B.* 6, 143). Coniin verbindet sich mit den Fettsäurealdehyden nach dem Schema: $2C_8H_{16}.NH + C_nH_mO = C_nH_m(C_8H_{16}N)_2 + H_2O$. Die Verbindungen sind indifferent oder sehr schwach basisch. Gleichzeitig werden Kondensationsprodukte gebildet; mit Acetaldehyd entsteht viel Aldehydharz.

Conhydrin $C_8H_{17}NO$. *Vorkommen.* Findet sich in kleiner Menge im Schierlingssamen (WERTHEIM, *A.* 100, 329). — Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 120,6°. Siedep.: 224,5° bei 719,8 mm (WERTHEIM, *J.* 1863, 435). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reagirt stark alkalisch. Wird von verdünnten Säuren und Alkalien nicht zersetzt; verbindet sich nicht mit salpetriger Säure. Wird von P_2O_5, konc. HCl oder Natrium in Wasser und α- und β-Coniceïn $C_8H_{15}N$ zerlegt. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150°, Jodconiin $C_8H_{16}JN$, während bei 300° Oktan C_8H_{18} entsteht (HOFMANN, *B.* 18, 21). Das salzsaure Salz krystallisirt und ist zerfliefslich (HOFMANN, *B.* 15, 2315). — Das Sulfat bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, flache Prismen. — $(C_8H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hyacinthrothe, rhombische Krystalle.

Aethylconhydrin $C_{10}H_{21}NO = C_8H_{16}(C_2H_5)NO$. *Bildung.* Conhydrin verbindet sich lebhaft mit Aethyljodid zu $C_8H_{17}NO.C_2H_5J$ (WERTHEIM, *J.* 1863, 435). Das aus dieser Verbindung durch Kali abgeschiedene Aethylconhydrin ist ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel, das unzersetzt destillirt und sich in Aether leichter als Conhydrin löst. — $C_{10}H_{21}NO.HJ$. Krystallmasse, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthylconhydrin. Das Jodür $C_8H_{16}(C_2H_5)_2NO.J$ entsteht leicht aus Aethylconhydrin und C_2H_5J (WERTHEIM). Dasselbe bildet kleine, diamantglänzende Krystalle. Es wird durch Kalilauge aus der wässerigen Lösung gefällt. Mit Silberoxyd liefert es die stark kaustiche freie Base. — Das Platinsalz ist ein hellweingelber Niederschlag, der aus heifsem Wasser in orangerothen Krystallen anschliefst.

Benzoylconhydrin. Krystalle. Schmelzp.: 132° (HOFMANN, *B.* 15, 2315).

α-**Coniceïn** $C_8H_{15}N$. *Bildung.* Beim Destilliren von Jodconiin mit Natronlauge (HOFMANN, *B.* 18, 23). $C_8H_{16}JN = C_8H_{15}N + HJ$. Beim Erwärmen von Bromconiin mit Vitriolöl (H., *B.* 18, 110). Entsteht, neben β-Coniceïn, bei 4stündigem Erhitzen von 1 Thl. Conhydrin mit 4 Thln. rauchender Salzsäure auf 220° (HOFMANN, *B.* 18, 7). Man übersättigt das Produkt mit Kali und destillirt mit Wasserdämpfen. Die im Destillate

befindlichen öligen Basen werden destillirt und der bei 155—175° siedende Antheil in HCl gelöst und mit $HgCl_2$ gefällt. Beim Auskochen des Niederschlages mit Wasser löst sich nur das Doppelsalz des β-Coniceïns. Oder man löst das Basengemenge in Alkohol und fällt mit Pikrinsäure, wobei nur α-Coniceïnpikrat ausfällt. Die erhaltenen Salze übergiefst man mit Kali und schüttelt mit Aether aus. — Erstarrt bei —35° krystallinisch und schmilzt dann bei —16°. Riecht wie Coniin. Siedep.: 158°; spec. Gew. = 0,893 bei 15°. Schwer löslich in Wasser. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200°, in Coniin über. Tertiäre Base. Noch giftiger als Coniin. — $(C_8H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Grofse, gelbe, rhombische Säulen. Leicht löslich. — $C_8H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Schwer lösliche, gelbe Nadeln. — Pikrat $C_8H_{15}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 225° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Jodmethylat $C_8H_{15}N.CH_3J$. *Bildung.* Aus α-Coniceïn und CH_3J (HOFMANN, *B.* 17, 10). — Krystalle. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_8H_{15}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbes, ziemlich schwer lösliches Pulver.

β-Coniceïn $C_8H_{15}N$. *Bildung.* Siehe α-Coniceïn (HOFMANN, *B.* 18, 16). Die freie Base wird an HCl gebunden, das Hydrochlorid wiederholt umkrystallisirt, dann durch KOH zerlegt und die freie Base in ein Kältegemisch gebracht, wobei sie erstarrt und in der Kälte ausgepresst wird. Entsteht, neben α-Coniceïn, beim Erhitzen von trocknem Jodconiinhydrojodid mit CaO (H., *B.* 18, 23). — Nadeln. Schmelzp.: 41°; Siedep.: 168°. Sehr leicht flüchtig. Riecht nach Coniin. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reagirt stark alkalisch. Sekundäre Base. Weniger giftig als α-Coniceïn. — $C_8H_{15}N.HCl$ (bei 100°). Prismen. Sehr löslich in Wasser. — Das Platinsalz ist äufserst löslich. — $C_8H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Fällt ölig aus, erstarrt aber bald zu Tafeln. Reichlich löslich in heifsem Wasser.

Dimethylconiceïnjodid $C_{10}H_{20}NJ = C_8H_{14}N(CH_3)_2J$. *Bildung.* Aus β-Coniceïn, Methyljodid, Alkohol und etwas Natron (HOFMANN, *B.* 18, 20). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{20}NCl)_2.PtCl_4$ (bei 200°). Leicht lösliche Prismen. — $C_{10}H_{20}NCl.AuCl_3$ (bei 100°).

γ-Coniceïn $C_8H_{15}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Tribromoxyconiceïn, beim Behandeln von Bromconiin mit verdünnter Natronlauge (HOFMANN, *B.* 18, 112). — *Darstellung.* Man versetzt eine verdünnte Lösung von salzsaurem Coniin mit 1 Mol. Brom und dann mit 2 Mol. NaOH (in 5procentiger Lösung) und erwärmt 1/2 Stunde lang. Beim Erkalten krystallisirt Tribromoxyconiinhydrobromid aus. Das Filtrat davon destillirt man mit Natronlauge. Das Destillat wird in HCl gelöst, die Lösung koncentrirt und mit (nicht überschüssigem) Zinnchlorid versetzt. Hierbei fällt nur das Coniceïndoppelsalz aus. Gleichzeitig regenerirtes Coniin bleibt gelöst. Entsteht auch beim Behandeln von Tribromoxyconiin mit Sn + HCl (H., *B.* 18, 123). — Bleibt bei —50° flüssig; riecht wie Coniin. Siedep.: 173°. Leichter als Wasser und darin nur sehr wenig löslich; die Lösung reagirt stark alkalisch. Bleibt beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 140° unverändert. Beim Kochen mit Methyljodid, Alkohol und Natron entsteht das Salz $(CH_3)_2C_8H_{15}NO.(CH_3)J$ eines Oxyconiinderivates. Liefert mit Brom und Natron Tribromoxyconiin. Sekundäre Base. Die Salze sind meist zerfliefslich; beim Schmelzen färben sie sich grün und zerfliefsen dann zu einer rothen Lösung. Sehr giftig. — $(C_8H_{15}N.HCl)_2.SnCl_4$ (bei 100°). Krystalle (aus Alkohol). (Charakteristisches Salz). — $(C_8H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Grofse Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 2,4 Thle. Salz. — $C_8H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der bald krystallinisch erstarrt.

Acetylderivat $C_{10}H_{17}NO = C_8H_{14}N.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus γ-Coniceïn und Essigsäureanhydrid (HOFMANN, *B.* 18, 116). — Flüssig. Siedep.: 252—255°. Unlöslich in Wasser und Salzsäure.

Oxyconiceïn $C_8H_{15}NO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibromoxyconiin mit Sn + HCl (HOFMANN, *B.* 18, 125). Man übersättigt das Produkt mit Natron und destillirt. Das Destillat wird mit HCl angesäuert, eingedampft und mit NaOH gefällt. — Flüssig. Siedep.: 210—220°. Wandelt sich, beim Kochen für sich oder vollständiger durch Kochen mit alkoholischem Kali, in Coniceïdin $C_{16}H_{26}N_2$ um. — $C_8H_{15}NO.HCl$. Nadeln (aus Alkohol). — $C_8H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Ziemlich leicht lösliche, derbe Nadeln. — Liefert ein schwer lösliches Doppelsalz mit $SnCl_4$. — Das Platinsalz ist äufserst löslich.

Dibromoxyconiceïn $C_8H_{13}Br_2NO$. *Bildung.* Beim Schütteln von Tribromoxyconiin mit Natronlauge und Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung (HOFMANN, *B.* 18, 124). $C_8H_{14}Br_3NO = C_8H_{13}Br_2NO + HBr$. — Flüssig, wenig beständig. Die Salze krystallisiren meist nicht. — $(C_8H_{13}Br_2NO.HCl)_2.PtCl_4$ (im Vakuum getrocknet). Schwer löslich.

Coniceïdin $C_{16}H_{26}N_2$. *Bildung.* Bei 4—5stündigem Kochen von Oxyconiceïn mit alkoholischem Kali (HOFMANN, *B.* 18, 126). $2C_8H_{15}NO = C_{16}H_{26}N_2 + 2H_2O$. Man

destillirt den Alkohol ab und fällt die Lösung mit Wasser. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 55—56°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 300°. Verbindet sich direkt mit Wasser; wird auch beim Kochen mit Alkohol verändert. Die salzsaure Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. — $C_{16}H_{26}N_2.HCl$ (bei 100°). Kleine Tafeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Salzsäure und Alkohol. — $C_{16}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4$. Fast unlösliche Nadeln.

Tribromoxyconiin $C_8H_{14}Br_3NO$. *Bildung.* Entsteht, neben γ-Coniceïn, beim Behandeln von Bromconiin mit Natron oder von γ-Coniceïn mit Brom und Natron (HOFMANN, *B.* 18, 121). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Coniin in (1 Mol.) Salzsäure, giebt 4 Thle. Brom und dann 0,66 Thle. NaOH (in 5procentiger Lösung hinzu). Man erwärmt $^1/_2$ Stunde lang auf 100°, lässt erkalten, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle des Hydrobromids $C_8H_{14}Br_3NO.HBr$ ab und wäscht diese mit Aether. — Das freie Tribromoxyconiin ist sehr unbeständig; es ist ölig, riecht durchdringend und zerfällt rasch in HBr und Tribromoxyconiceïn. Beim Behandeln des Hydrobromids mit Sn + HCl entstehen γ-Coniceïn und Coniin. — Die Salze krystallisiren gut; das Nitrat ist schwer löslich. — $(C_8H_{14}Br_3NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelber, schwach krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — $C_8H_{14}Br_3NO.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Oeliger Niederschlag, der bald krystallinisch erstarrt. — $C_8H_{14}Br_3NO.HBr$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Dimethyloxyconiin $C_{10}H_{21}NO = (CH_3)_2.C_8H_{15}NO$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Destillation der Base $C_{11}H_{25}NO_2$ (s. unten) aus γ-Coniceïn und CH_3J (HOFMANN, *B.* 18, 118). $(CH_3)_2C_8H_{15}NO.CH_3(OH) = C_{10}H_{21}NO + CH_3.OH$. Man übersättigt das Destillat mit HCl, dampft ein und fällt mit Kali. — Flüssig. Siedep.: 225—226°. Wenig löslich in Wasser. Reagirt stark alkalisch. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. — Die Salze krystallisiren schwer und sind meist sehr leicht löslich. — $C_{10}H_{21}NO.HCl.AuCl_3$. Oeliger, rasch krystallinisch erstarrender Niederschlag.

Jodmethylat $(CH_3)_2C_8H_{15}NO.CH_3J$. *Bildung.* Entsteht beim Kochen von γ-Coniceïn mit CH_3J, Weingeist und Natron (HOFMANN, *B.* 18, 117). Man verdampft die Lösung, neutralisirt den Rückstand mit HCl, wandelt das Jodid durch AgCl in Chlorid um und zieht, durch absoluten Alkohol, dieses Chlorid aus. — Die aus dem Chlorid durch Ag_2O abgeschiedene freie Base zerfällt bei der Destillation in Holzgeist, Dimethyloxyconiin, Trimethylamin und eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit $C_8H_{14}O$, die bei 165 bis 167° siedet, nach Pfefferminzöl riecht und mit Natrium Wasserstoff entwickelt. — $(C_{11}H_{24}NO.Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Sechsseitige Tafeln (aus Wasser). Mäfsig löslich in Wasser. — $C_{11}H_{24}NOCl.AuCl_3$. Krystallinisch; schwer löslich.

2. **Base** $C_8H_{17}N$ (identisch mit Coniin?). *Bildung.* Bei der Reduktion von Allylpyridin $C_3H_5.C_5H_4N$ (LADENBURG, *B.* 19, 440). — Flüssig. Siedep.: 166—170°. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 203°. — $(C_8H_{17}N.HJ)_2.CdJ_2$. Krystalle. Schmelzp.: 117—118°.

3. **Isopropylpiperidin** $C_3H_7.C_5H_9.NH$. α- und γ-Isopropylpiperidin entstehen beim Behandeln von α- oder γ-Aethylpiperidin mit Natrium und heifsem, absolutem Alkohol (LADENBURG, *A.* 247, 73).

a. α-Derivat. Flüssig. Siedep.: 159,5°; spec. Gew. = 0,8668 bei 0. Schwer löslich in kaltem Wasser; die kalte Lösung trübt sich beim Erwärmen. — $C_8H_{17}N.HCl$. Trimetrische (HJORTDAHL, *A.* 247, 74) Prismen. Schmelzp.: 210°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline (HJORTDAHL, *A.* 247, 75) Prismen. Schmilzt und zersetzt sich bei 193—193,5°. Unlöslich in Aetheralkohol. — Das Hydrobromid schmilzt bei 233°, das Hydrojodid schmilzt bei 243°. — Das Jodcadmiumsalz schmilzt bei 133°.

Methylisopropylpiperidin $C_9H_{19}N = C_8H_{16}N.CH_3$. *Bildung.* Aus α-Isopropylpiperidin und CH_3J (LADENBURG, *A.* 247, 77). — Flüssig. Siedep.: 165—167°; spec. Gew. = 0,8593 bei 0°. — $(C_9H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Tafeln. Schmelzp.: 99—100°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_9H_{19}N.HCl.AuCl_3$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in heifsem Wasser. — Pikrat $C_9H_{19}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°.

Isopropylpiperylthiocarbaminsäure $N(C_8H_{16}).CS.SH$. *Bildung.* Das Isopropylpiperidinsalz $C_9H_{17}NS_2.C_8H_{17}N$ entsteht aus α-Isopropylpiperidin und CS_2 (L.). Das Salz ist krystallinisch und schmilzt bei 105°.

b. γ-Derivat. Flüssig. Siedep.: 168—171° (LADENBURG, *A.* 247, 79). Raucht an der Luft. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_8H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, goldgelbe Prismen. Schmelzp.: 172°. Schwer löslich in Wasser.

4. **Hexahydrocollidin** (Copellidin, 2-Methyl-5-Aethylpiperidin). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Aldehydcollidin mit Natrium (DÜRKOPF, *A.* 247, 90). — Flüssig. Siedep.: 162—164°; spec. Gew. = 0,8653 bei 0°/4°; 0,8546 bei

$15^0/4^0$. Riecht stechend ammoniakalisch. Schwer löslich in Wasser. — $C_8H_{17}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 171°. Sehr löslich in Wasser. — $(C_8H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145—147°. Ungemein löslich in Wasser. Unlöslich in Aether und Alkohol. — $C_8H_{17}N.HCl.AuCl_3$ (bei 85°). Quadratische Säulen. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_8H_{17}N.HBr$. Nadeln. Schmelzp.: 165°.

Methylcopellidin $C_9H_{17}N = C_8H_{16}NCH_3$. *Bildung.* Das Hydrojodid dieser Basen entsteht, neben $C_8H_{16}N(CH_3)_2J$, bei eintägigem Stehen von Copellidin mit CH_3J (DÜRKOPF, *A.* 247, 92). Man wäscht die ausgeschiedenen Krystalle $C_8H_{16}N(CH_3)_2J$ mit Aether, löst sie in Alkohol und fällt mit Aether. Gelöst bleibt $C_8H_{16}N(CH_3).HJ$. — Unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 164—165°; spec. Gew. = 0,8519 bei $0^0/4^0$; 0,8440 bei $13^0/4^0$. — $C_9H_{17}N.HBr$. Warzenförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 151°. — Das Pikrat schmilzt bei 162°.

Dimethylcopellidin. Das Jodid $C_8H_{16}N(CH_3)_2J$ entsteht aus Copellidin und CH_3J (s. Methylcopellidin) (DÜRKOPF, *A.* 247, 93). — Das Jodid bildet Nadeln, die in Aether nicht leicht löslich sind. Schmelzp.: 267—268°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und daraus durch Natron fällbar. Die aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene freie Base zerfällt, bei der Destillation, in Wasser und Dimethylcopellidin $CH_3.C_8H_{15}N.CH_3$. — $C_8H_{16}N(CH_3)_2Cl.2HgCl_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 108°. — $[C_8H_{16}N(CH_3)_2Cl]_2.PtCl_4$. Gelbe Oktaëder. Verkohlt bei 245°.

Acetylcopellidin $C_{10}H_{19}NO = C_8H_{16}N.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Copellidin und Essigsäureanhydrid bei 160° (DÜRKOPF, *A.* 247, 92). — Flüssig. Siedep.: 254°; spec. Gew. = 0,9787 bei $0^0/4^0$; 0,9660 bei $21^0/4^0$.

5. s-**Trimethylpiperidin** (Copellidin) $(CH_3)_3.C_5H_7.NH$ ($NH:CH_3:CH_3:CH_3$ = 1:2:4:6). *Bildung.* Aus s-Trimethylpyridin mit Natrium und absolutem Alkohol (JÄCKLE, *A.* 246, 43; DÜRKOPF, *B.* 21, 275). Entsteht auch, neben s-Trimethylpyridin, durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Aceton auf 200° (DÜRKOPF). $3C_2H_4O.NH_3 + 6C_3H_6O = 3C_8H_{13}N + 9H_2O$ und $3C_8H_{13}N = 2C_8H_{11}N + C_8H_{17}N$. — Flüssig. Siedep.: 145—146°; spec. Gew. = 0,8475 bei 4°. — $C_8H_{17}N.HCl$. Nadeln oder glänzende Prismen. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen; Schmelzp.: 205° (J.); Prismen, zersetzt sich bei 242—244° (D.). — $C_8H_{17}N.HBr.J$.

6. **Jodtrimethylpiperidin** $C_8H_{16}JN$ s. Bd. I, S. 802.

7. **Hexahydrocollidin** s. Collidin.

8. α- und γ-**Hexahydromethyläthylpyridin** s. Collidin.

9. **Base** $C_8H_{17}N$ s. Hexahydrolutidin.

6. Basen $C_9H_{19}N$.

1. **Dimethylcopellidin** $C_{10}H_{21}N = CH_3.C_8H_{15}.N(CH_3)$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation der aus dem Jodid $C_8H_{16}N(CH_3)_2J$ (aus Copellidin $C_8H_{16}.NH$ und CH_3J bereitet) durch Ag_2O abgeschiedenen Base $C_8H_{16}N(CH_3)_2.OH$ (DÜRKOPF, *A.* 247, 94). — Flüssig. Siedep.: 171—173°; spec. Gew. = 0,7816 bei $25^0/4^0$. Wenig löslich in Wasser. Riecht nach Trimethylamin. — $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 90°). Orangegelbe, seideglänzende Nadeln. Sehr löslich in Wasser.

2. s-**Aethyllupetidin** (Parpevolin) $C_2H_5.C_5H_7(CH_3)_2NH$ ($N:CH_3:C_2H_5:CH_3$ = 1:2:4:6). *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine heifse Lösung von s-Parvolin in absolutem Alkohol (JÄCKEL, *A.* 246, 45). — Flüssig. Siedep.: 165—167° bei 725 mm. — $(C_9H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. — $(C_9H_{19}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Lange Prismen.

3. op-**Diathylpiperidin** $(C_2H_5)_2.C_5H_8.NH$. *Bildung.* Aus op-Diäthylpyridin mit Natrium und absolutem Alkohol (LADENBURG, *A.* 247, 97). — Flüssig. Siedep.: 174 bis 179°; spec. Gew. = 0,8722 bei 0°. Riecht unangenehm. Schwer löslich in Wasser. — $(C_9H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Blättchen. Schmelzp.: 174°.

4. **Parpevolin** $(CH_3)_4.C_5H_6.NH$. *Bildung.* Beim Kochen von Dihydroparvolin $C_9H_{15}N$ mit absolutem Alkohol und Natrium (CIAMICIAN, ANDERLINI, *B.* 21, 2860). — Flüssig. Siedep.: 150—152°.

Jodmethylat $C_{11}H_{24}NJ = C_9H_{18}N(CH_3)_2J$. *Bildung.* Beim Kochen von Parpevolin mit überschüssigem CH_3J (CIAMICIAN, ANDERLINI). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 262°. Unlöslich in Aether. Sehr leicht löslich in Wasser; wird daraus durch Kali unverändert gefällt.

5. **Jodtetramethylpiperidin** $C_9H_{18}JN$ s. Bd. I, S. 805.

7. s-Propyllupetidin $C_{10}H_{21}N = C_3H_7.C_5H_7(CH_3)_2.NH$ ($N:CH_3:C_3H_7:CH_3$ = 1:2:4:6). *Bildung.* Bei der Reduktion von Propyllutidin, in heifser, absolut-alkoholischer Lösung,

durch Natrium (JÄCKLE, *A.* 246, 46). — Flüssig. Siedep.: 178—183° bei 718,4 mm. Wird von $FeCl_3$ und $MnSO_4$ gefällt (Unterschied von Propyllutidin). — $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 197°.

8. s-**Isobutyllupetidin** $C_{11}H_{23}N = (CH_3)_2.CH.CH_2.C_5N_7(CH_3)_2NH$ (N : CH_3 : C_4H_9 : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Bei der Reduktion von Isobutyllutidin in heifser, absolut-alkoholischer Lösung, durch Natrium (JÄCKLE, *A.* 246, 47). — Flüssig. Siedep.: 196—198° bei 720 mm. — $C_{11}H_{23}N.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Platindoppelsalz krystallisirt nicht. — $C_{11}H_{23}N.HBr$. Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

9. s-**Hexyllupetidin** $C_{13}H_{27}N = C_6H_{13}.C_5H_7(CH_3)_2.NH$ (N:CH_3:C_6H_{13}:CH_3 = 1:2:4:6). *Bildung.* Bei der Reduktion von Hexyllutidin (aus Oenanthol bereitet) in heifser absolut-alkoholischer Lösung, durch Natrium (JÄCKLE, *A.* 246, 48). — Flüssig. Siedep.: 239—242° bei 715 mm. — $C_{13}H_{27}N.HCl$. Lange Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser.

B. Basen $C_nH_{2n-1}N$.

Isomere Basen s. Bd. I, S. 915.

1. **Pyrrolin** $C_4H_7N = NH\langle\begin{matrix}CH.CH_2\\ \vdots \quad \vdots\\ CH.CH_2\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Pyrrol mit Zinkstaub und Essigsäure (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 16, 1536). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch aus 20 g Pyrrol, 400 g Essigsäure (spec. Gew. = 1,06) und 20 g Zinkstaub, nahezu zum Sieden, setzt nach 8 Stunden 20 g Zinkstaub und wieder nach 8 Stunden noch 10 g Zinkstaub hinzu. Nach 24 Stunden wird das Produkt im Vakuum bei 100° destillirt, um das freie Pyrrol wieder zu gewinnen. Der Rückstand wird mit Wasser übergossen, die filtrirte, wässerige Lösung mit H_2S behandelt und das Filtrat vom (gut ausgewaschenen und abgepressten) ZnS, nach Zusatz von HCl, zur Trockene verdunstet. Den Rückstand des salzsauren Salzes versetzt man mit überschüssigem Kali und destillirt im Dampfstrome. Das Destillat übersättigt man mit HCl, verdunstet zur Trockene und destillirt den mit absolutem Alkohol behandelten, in wenig Wasser gelösten Rückstand über festem Kali. Das Destillat wird über KHO entwässert und rektificirt (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* 15, 481). — Flüssig. Siedep.: 90—91°. Aeufserst löslich in Wasser. Zieht an der Luft CO_2 an. Wird von HJ bei 240° zu Pyrrolidin C_4H_9N, Methylbutylamin und Kohlenwasserstoffe reducirt. Daneben entstehen: NH_3, $CH_3.NH_2$, CH_3J, Normalbutylamin (?). — $C_4H_7N.HCl$. Abgeplattete Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Zerfliefst an der Luft. Leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in absolutem Aether. — $(C_4H_7N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerother Niederschlag. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und daraus in dicken, triklinen Krystallen sich abscheidend.

Bromid $C_4H_7NBr_2$. — $(C_4H_7NBr_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* 15, 482).

Nitrosopyrrolin $C_4H_6N_2O = C_4H_6N(NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Pyrrolin in verdünnter H_2SO_4 mit (1 Mol.) KNO_2 (CIAMICIAN, DENNSTEDT). Man kocht bis alle salpetrige Säure entwichen ist und extrahirt dann mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand im Vakuum destillirt und das krystallinisch erstarrte Destillat abgepresst und aus Ligroïn umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 37 bis 38°. Ziemlich löslich in heifsem Ligroïn, fast unlöslich in kaltem; sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Methylpyrrolin $C_5H_9N = C_4H_6.N.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methylpyrrol mit Zinkstaub und Essigsäure, ganz wie bei der Darstellung von Pyrrolin (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* 15, 489). — Unangenehm ammoniakalisch riechendes Oel. Siedep.: 79—80°. Mit Wasser mischbar. Wird von HJ zu Methylpyrrolidin $C_5H_{11}N$ reducirt. — $(C_5H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Trimetrische Krystalle (LE VALLE, *G.* 15, 490). Sehr leicht löslich in Wasser.

Dimethylpyrrolin. Methyljodid wirkt sehr heftig auf Pyrrolin ein. Verdünnt man dieses mit Holzgeist, tröpfelt Methyljodid hinzu und erwärmt dann noch einige Zeit, so erhält man die Verbindung $C_4H_6N(CH_3).CH_3J$ in perlmutterglänzenden Blättchen (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 16, 1541). Entsteht auch aus Methylpyrrolin und CH_3J (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* 15, 492). Diese Verbindung schmilzt bei 286° unter Zersetzung, löst sich sehr leicht in Wasser, aber fast gar nicht in kaltem Alkohol. Die aus diesem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene Base ist stark kaustisch und zersetzt sich bei der trockenen Destillation. — $[C_4H_6N(CH_3).CH_3Cl]_2.PtCl_4 + xH_2O$. Hellgelbes Pulver,

welches sich durch Stehen in dicke, orangefarbige Nadeln umwandelt. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt.

2. Hydropyridin C_5H_9N.

Methyläthylenhydropyridin $C_8H_{13}N = C_5H_6N(CH_3)(C_2H_4)$ s. Tropidin S. 483.

3. α-Pipekoleïn (α-Methylpiperideïn) $C_6H_{11}N$. *Bildung.* Man versetzt eine 5—10procentige, wässerige Lösung von α-Pipekolinhydrochlorid (1 Mol.) mit (1,2 Mol.) Brom und dann allmählich mit Natronlauge (von 5 %) (LADENBURG, *B.* 20, 1645). Man erwärmt, bis völlige Lösung erfolgt, übersättigt dann mit NaOH und destillirt. Das Destillat wird mit HCl neutralisirt, koncentrirt und durch gelbes Blutlaugensalz gefällt. Man zerlegt den Niederschlag durch NaOH. — Stark und unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 125—127°; spec. Gew. = 0,8801 bei 0°. — Das **Acetylderivat** siedet bei etwa 230°.

4. Basen $C_7H_{13}N$.

1. **α-Aethylpiperideïn.** *Bildung.* Beim Behandeln von salzsaurem α-Aethylpiperidin mit Brom und Natronlauge (LADENBURG, *B.* 20, 1646). — Flüssig; riecht nach Coniin. Siedep.: 149—151°. — $(C_7H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln. Schmilzt bei 179—181° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich.

2. **Dimethylpiperideïn** s. S. 617.

3. **Norhydrotropidin** s. S. 484.

5. Basen $C_8H_{15}N$.

1. **Paraconiin** $C_8H_{15}.N$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Butyraldehyd mit Ammoniak (SCHIFF, *A.* 157, 352; 166, 88). $2C_4H_8O + NH_3 = C_8H_{15}N + 2H_2O$. Aus Butylidenchlorid $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl_2$ und alkoholischem Ammoniak bei 180° (MICHAEL, GUNDELACH, *Am.* 2, 172). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Volum Butylidenbromid (aus Butyraldehyd und PCl_3Br_2 bereitet) und 4 Volum starken, alkoholischen Ammoniaks auf 200° (MICHAEL, *B.* 14, 2105). — Bernsteingelbe Flüssigkeit. Riecht wie Coniin. Siedep.: 168—170° (cor.); spec. Gew. = 0,913 bei 0°; = 0,899 bei 15°; = 0,842 bei 90°. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether; sehr wenig löslich in kaltem Wasser; die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Inaktiv. Verhält sich gegen Aldehyde und Alkyljodide wie eine Nitrilbase; die Verbindung mit C_2H_5J wird durch Ag_2O, aber nicht durch Kali zerlegt. Paraconiin wird von Natriumamalgam nicht angegriffen; Zinn und Salzsäure wirken langsam ein und erzeugen eine sekundäre Base (MICHAEL). Ebenso giftig wie Coniin. Die Salze krystallisiren schwer. — $(C_8H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Pomeranzengelbe Krystalle. Löslich in viel Wasser; die wässerige Lösung zersetzt sich schon bei 50°. Unlöslich in Aetheralkohol.

Methylparaconiin. *Bildung.* Beim Erhitzen von Butylidenchlorid $C_3H_7.CHCl_2$ mit alkoholischer Methylaminlösung auf 180° (MICHAEL, GUNDELACH, *Am.* 2, 172). — Identisch mit dem natürlich vorkommenden Methylconiin (?).

Paradiconiin $C_{16}H_{27}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Paraconiin, bei mehrmonatlichem Stehen eines Gemenges von 1 Volum Butyraldehyd und 5—6 Volum alkoholischen Ammoniaks bei 25—55° (SCHIFF, *A.* 166, 99). — Flüssig. Siedep.: 210°; spec. Gew. = 0,915 bei 15°. Etwas löslich in Wasser, in kaltem mehr als in warmem. Riecht schwächer als Paraconiin. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch. Wirkt auf Aldehyde nicht ein. Giebt mit C_2H_5J das Jodür einer Ammoniumbase. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind amorph. Das Platindoppelsalz ist amorph und löslich in Aetheralkohol.

2. **Coniceïne** s. S. 630.

3. **Hydrotropidin** s. S. 484.

4. **α-Isopropylpiperideïn** $C_8H_{15}N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isopropylpiperidin mit Brom und Natronlauge (LADENBURG, *B.* 20, 1646). — Unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 163—165°; spec. Gew. = 0,8956 bei 0°. — $(C_8H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse Tafeln. Schmilzt bei 189° unter Zersetzung.

6. Bornylamin $C_{10}H_{19}N = C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{CH.NH_2}$ (?) (isomer mit Camphylamin, siehe Bd. I, S. 915). *Bildung.* Formylbornylamin entsteht bei mehrstündigem Erhitzen auf 220 bis 240° von je 4 g Campher mit 6—8 Thln. Ammoniumformiat (LEUCKART, BACH, *B.* 20, 10). Entsteht auch, in kleiner Menge, beim Behandeln von Campheroxim $C_{10}H_{16}.N.OH$ mit Alkohol und Natrium (L., B.). — *Darstellung.* Man kocht Formylbornylamin mit HCl, übersättigt mit KOH und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird über KOH entwässert, abdestillirt und der Rückstand fraktionnirt. — Gleicht äufserlich

dem Campher. Schmelzp.: 158—160°; Siedep.: 199—200°. Für eine 12,5 % procentige, alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = -18° 35'$. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht nach Campher und Piperidin. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Reagirt stark alkalisch; zieht an der Luft begierig CO_2 an. Verhält sich gegen $CHCl_3$ (und Kalilauge) wie eine primäre Base. — $C_{10}H_{19}N.HCl$. Fällt, beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung der Base, in kleinen Nadeln aus, die bei etwa 280° unter Zersetzung schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2.HgCl_2$. Niederschlag. — $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser oder Alkohol. — $C_{10}H_{19}N.H_2SO_4$. Rhombische Tafeln. Leicht löslich.

Formylbornylamin $C_{11}H_{19}NO = C_{10}H_{17}.NH.CHO$. *Bildung.* Siehe Bornylamin. Das Rohprodukt wird mit Wasser gewaschen und dann fraktionnirt (LEUCKART, BACH). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 61°; Siedep.: 290—300°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetylbornylamin $C_{12}H_{21}NO = C_{10}H_{17}.NH.C_2H_3O$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 151° (LEUCKART, BACH). Fast unlöslich in Ligroïn.

Bornylharnstoff $C_{11}H_{20}N_2O = NH_2.CO.NH.C_{10}H_{17}$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 164° (L., B.). Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol.

Methylbornylharnstoff $C_{12}H_{22}N_2O = NH(CH_3).CO.NH.C_{10}H_{17}$. Blättchen. Schmelzp.: 200° (L., B.). Leicht löslich in Wasser.

Phenylbornylharnstoff $C_{17}H_{24}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH.C_{10}H_{17}$. Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 248° (L., B.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

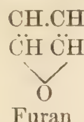
Phenylbornylthioharnstoff $C_{17}H_{24}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH.C_{10}H_{17}$. Lanzettförmige Nadeln. Schmelzp.: 170° (L., B.). Fast unlöslich in Ligroïn.

Benzoylbornylamin $C_{17}H_{23}NO = C_{10}H_{17}.NH.C_7H_5O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° (L., B.). Unlöslich in kaltem Ligroïn.

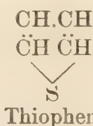
7. Curarin $C_{18}H_{35}N$ s. S. 536.

C. Basen $C_nH_{2n-3}N$.

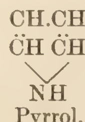
Das zu den Basen $C_nH_{2n-3}N$ gehörige Pyrrol entspricht dem Furan und Thiophen:



Furan



Thiophen



Pyrrol.

Gemeinsam ist diesen Körpern die Eigenschaft, mit Isatin und Vitriolöl gefärbte (blaue) Lösungen zu bilden. Aus Schleimsäure entsteht, in der Hitze, Furfurancarbonsäure und aus schleimsaurem Ammoniak Pyrrol. Aus Acetophenonaceton $CH_3.CO.CH_2$, $CH_2.CO.C_6H_5$ entsteht, durch wasserentziehende Mittel, Methylphenylfuran $CH_3.C_4H_2O.C_6H_5$, während P_2S_5 daraus Methylphenylthiophen $CH_3.C_4H_2S.C_6H_5$ und NH_3 Methylphenylpyrrol $CH_3.C_4H_3N.C_6H_5$ erzeugt. Ganz wie im Benzol der Wasserstoff durch Haloïde, Alkyl- und Carboxylgruppen ersetzt werden kann, so leiten sich auch von Pyrrol zahlreiche Derivate ab, gebildet durch Substitution des Wasserstoffes durch Alkyle, CO_2H u.s.w. Die Isomerieverhältnisse all' dieser Derivate ergeben sich unmittelbar aus der rationellen Formel des Pyrrols.

Pyrrolderivate entstehen ganz allgemein bei der Einwirkung von NH_3 auf Diketone von der Formel $R.CO.CHR_1.CHR_2.CO.R_3$. So entsteht aus Acetonylaceton und NH_3 Dimethylpyrrol. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + NH_3 = CH_3.C_4H_3N.CH_3 + 2H_2O$. Die Reaktion gelingt mit gleicher Leichtigkeit auch bei Ketonsäuren, wobei natürlich Carbonsäuren des Pyrrols resultiren. So erhält man aus Diacetbernsteinsäureester $CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CO_2.C_2H_5).CO.CH_3$ und NH_3 den Dimethylpyrroldicarbonsäureester $(CH_3)_2.C_4HN(CO_2.C_2H_5)_2$. Alle diese Pyrrolderivate färben einen in sie eingetauchten Fichtenspahn, beim Kochen mit etwas verdünnter Schwefelsäure, intensiv roth.

1. Pyrrol $C_4H_5N = \begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}\!\!>\!NH$. Litteratur: G. CIAMICIAN, *Il pirrolo ed i suoi derivati*, Roma 1888. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Steinkohlen und thierischen Substanzen (Knochen) (RUNGE, *P.* 31, 67; ANDERSON, *A.* 80, 63; 105, 349).

Beim Erhitzen von Albumin mit Barythydrat auf 150° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 25, 289). Bei der Destillation von schleimsaurem Ammoniak für sich (SCHWANERT, *A.* 116, 278) oder besser beim Erhitzen mit Glycerin auf 180—200° (GOLDSCHMIDT, *Z.* 1867, 280). $(NH_4)_2.C_6H_8O_8 = C_4H_5N + NH_3 + 2CO_2 + 4H_2O$. Beim Destilliren von Brenzschleimsäure mit Chlorzinkammoniak und CaO (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 16, 487). Bei der Destillation von zuckersaurem Ammoniak (BELL, LAPPER, *B.* 10, 1962). Beim Durchleiten von Diäthylamin durch ein schwach rothglühendes Rohr (BELL, *B.* 10, 1868). $NH(C_2H_5)_2 = C_4H_5N + H_6$. Beim Ueberleiten von Aethylallylamin über Bleioxyd bei 400—500° (KOENIGS, *B.* 12, 2344). Bei der Destillation von Glutaminsäure oder pyroglutaminsaurem Calcium (HAITINGER, *M.* 3, 228). $C_5H_9NO_4 = C_4H_5N + CO_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man destillirt Knochentheer, wäscht das Destillat mit Säuren und fraktionnirt dasselbe. Die bei 98—150° übergehenden Antheile werden so lange mit Kalilauge erhitzt, als noch NH_3 entweicht, dann destillirt man sie und erhitzt den bei 115 bis 130° siedenden Antheil mit einem grofsen Ueberschusse an festem Kali, bis 2 Schichten entstehen (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 19, 173). Man lässt erkalten, giefst das Oel ab, wäscht das gebildete Pyrrolkalium mit absolutem Aether und zerlegt es durch Wasser. Man destillirt das Pyrrol mit Wasserdämpfen über und fraktionnirt es (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 70). — Flüssig. Siedep.: 126,2° bei 746,5 mm (W., C.); 130—131° (i. D.) (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 16, 1536). Spec. Gew. = 0,9752 bei 12,5°. Riecht chloroformartig und hinterher etwas beifsend. Färbt sich an der Luft allmählich gelb und dann dunkelbraun. Unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich langsam in Säuren; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren tritt sofort Spaltung in NH_3 und Pyrrolroth ein. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3, Oxalsäure. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspahn in Pyrroldampf gehalten, färbt sich blassroth und nach einiger Zeit intensiv karminroth (charakteristisch). Beim Behandeln mit Ag_2O entsteht eine kleine Menge einer in Nadeln sublimirenden Säure. Verbindet sich mit Salzen, aber nicht mit Säuren. Nur mit Pikrinsäure erhält man rothe Nadeln eines Salzes, das schon beim Stehen über Schwefelsäure das Pyrrol verliert (LIUBAWIN, *Ж.* 14, 7). Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Pyrrollösung fällt salzsaures Tripyrrol $(C_4H_5N)_3.HCl$ (s. u.) aus. Kalium erzeugt Pyrrolkalium. Dieses entsteht auch bei längerem Kochen von Pyrrol mit festem Kali (ANDERSON, *A.* 105, 352). Natrium erzeugt erst bei sehr hoher Temperatur Pyrrolnatrium, während festes Natron ohne Wirkung auf Pyrrol ist (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 19, 173). Pyrollkalium wird von Methylenchlorid CH_2Cl_2 nicht angegriffen, liefert aber mit Chloroform oder CCl_4 Chlorpyridin (C., D., *B.* 14, 1160). Mit $CHBr_3$ entsteht Brompyridin. Mit Alkyljodid liefert Pyrrolkalium alkylirtes Pyrrol, mit Chlorameisenester entsteht Tetrolurethan (S. 640). Mit Chlorcyan entsteht Cyanpyrrol. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung von Pyrrol in absolutem Aether fällt salzsaures Tripyrrol $(C_4H_5N)_3.HCl$ aus. Beim Schütteln von Pyrrol mit einer wässerigen Isatinlösung und verdünnter H_2SO_4 entsteht ein tiefblauer Niederschlag, der sich in Eisessig und Vitriolöl mit tiefblauer Farbe löst (V. MEYER, *B.* 16, 2974). Der blaue Körper $C_{24}H_{18}N_4O_3$ (?) entsteht auch, wenn man Eisessig mit stark verdünnter H_2SO_4 anwendet (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 142). Giebt mit Hydroxylamin den Körper $C_4H_8N_2O_2$. Beim Erhitzen von Pyrrol mit Ammoniumcarbonatlösung auf 120° entsteht α-Carbopyrrolsäure. Pyrrol liefert mit Chinonen, namentlich in Gegenwart von verdünnter H_2SO_4, Farbstoffe (V. MEYER, STÄDLER, *B.* 17, 1034). Beim Schütteln von Pyrrol mit kalter, wässeriger Natriumhypochloritlösung entstehen NH_3, Tetrachlorpyrrol, Dichlormaleïnsäure und Dichloressigsäure; mit Natriumhypobromit erhält man wesentlich Dibrommaleïnimid $C_4Br_2O_2.NH$ neben wenig Dibrommaleïnsäure. Mit Jod und Kalilauge entsteht nur Tetrajodpyrrol. Aus Pyrrol, Natriummethylat und Methylenjodid entsteht bei 200° etwas Pyridin C_5H_5N. Pyrrol verbindet sich direkt mit Alloxan. In Gegenwart von wenig HCl verbindet sich Pyrrol mit Ketonen, z. B. mit Aceton zu der Verbindung $C_{14}H_{18}N_2$ (s. Basen $C_nH_{2n-10}N_2$). Von Zinkstaub und Essigsäure wird Pyrrol zu Pyrrolin C_4H_7N reducirt. In Gegenwart von festem $ZnCl_2$ verbindet sich Pyrrol mit Aceton zu Isopropylpyrrol $C_7H_{11}N$ und mit Paraldehyd zu Aethylpyrrol C_6H_9N. Beim Erhitzen von Pyrrol mit ω-Dichlortoluol $C_6H_5.CHCl_2$ und Natriumäthylat auf 170° resultirt m-Phenylpyridin $C_5H_4N.C_6H_5$. — $K.C_4H_4N$. Kalium löst sich lebhaft in Pyrrol unter Wasserstoffentwickelung und Bildung einer krystallinischen Verbindung, welche durch Wasser in KOH und Pyrrol zerfällt (ANDERSON, *A.* 105, 352; LIUBAWIN, *B.* 2, 100). Zur Entfernung beigemischten Pyrrols wäscht man die Kaliumverbindung mit absolutem Aether (BELL, *B.* 11, 1810). Kaliumpyrrol absorbirt bei 200° CO_2 unter Bildung von β-Carbopyrrolsäure; es liefert mit Bromessigsäure eine besondere Säure (CIAMICIAN). — $4C_4H_5N.3CdCl_2$. Krystallpulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure (ANDERSON, *A.* 105, 356). — $C_4H_5N.2HgCl_2$. Krystallpulver, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (A.). — $C_4H_5N.ClJ$. Schwarzer Niederschlag (DITTMAR, *B.* 18, 1622).

DENNSTEDT (*B.* 19, 2187) schlägt vor, die Derivate des Pyrrols durch ein N oder C zu unterscheiden, je nachdem dieselben durch Vertretung des Wasserstoffes am Stickstoff oder Kohlenstoff abstammen. N-Methylpyrrol = $C_4H_4.N.CH_3$; — C-Methylpyrrol = $CH_3.C_4H_3.NH$.

Tripyrrol $(C_4H_5N)_3$. *Bildung.* Das Salz $(C_4H_5N)_3.HCl$ fällt aus beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung von 20 g Pyrrol in 500 g Aether (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 21, 1478). Man lässt die mit HCl gesättigte Lösung 1—2 Tage verkorkt stehen, gieſst dann den Aether ab und wäscht den gebildeten Niederschlag mit Aether und dann mit Wasser. — Das Salz $(C_4H_5N)_3.HCl$ bildet Krystalle, die sich in Wasser und Alkohol lösen aber nicht unzersetzt umkrystallisiren lassen. — Die freie Base ist ein amorpher Niederschlag.

Verbindung $C_4H_8N_2O_2 = C_4H_4(NH.OH)_2$ (?). Bei mehrstündigem Kochen einer alkoholischen Pyrrollösung mit Hydroxylamin und Soda (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 17, 534). $C_4H_5N + 2NH_3O = C_4H_8N_2O_2 + NH_3$. — Krystallkrusten. Schmelzp.: 175,5°.

Tetrachlorpyrrol C_4HCl_4N. *Bildung.* Beim Behandeln von Perchlorpyrokolloktochlorid mit Zinkstaub und Essigsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2390). Nach 3stündigem Erwärmen verdünnt man mit Wasser und destillirt. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Tetrachlorpyrokoll wird aus Ligroïn umkrystallisirt. Das wässerige Destillat giebt beim Destilliren eine neue Menge des Körpers. Dichlormaleïnsäureimid $C_4Cl_2O_2.NH$ liefert mit PCl_5 ein Chlorid C_4Cl_7N, aus welchem, durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, Tetrachlorpyrrol hervorgeht (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2398; 17, 555). Tetrachlorpyrrol entsteht, neben Dichlormaleïnsäure, beim Uebergieſsen von Pyrrol mit einer wässerigen Lösung von NaClO (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1743). — Blättchen aus Ligroïn). Schmilzt bei 110° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sehr flüchtig. Wird bald braun und ist nach einigen Tagen verkohlt. Löst sich in Vitriolöl, bei gelindem Erwärmen, mit intensiv rothbrauner Farbe, die auf Zusatz einiger Tropfen Wasser violett, durch mehr Wasser grün und durch Kali intensiv orangegelb wird. Wird von kochender Salzsäure, Natriumamalgam, Zinkstaub und Natronlauge nicht angegriffen. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien.

Tetrajodpyrrol (Jodol) $C_4J_4.NH$. *Darstellung.* Aus Pyrrolkalium und Jod (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 15, 2582). Beim Eingieſsen einer Lösung von Jod in KJ in eine mit KHO versetzte wässerige Pyrrollösung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 1766). — Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen bei 140—150°. Löslich in 5000 Thln. Wasser (CIAMICIAN, *G.* 16, 544), in verdünnten Säuren und in Ligroïn; 100 Thle. der bei 15° bereiteten Lösung in Alkohol (von 90°) halten 5,8 Thle. Leicht löslich in heiſsem Alkohol und Eisessig. Löslich in 2 Thln. Aether. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, schwärzt sich aber beim Kochen mit HCl. Die alkoholische Lösung wird nicht gefällt durch $HgCl_2$. Unlöslich in wässeriger Kalilauge; leicht löslich in alkoholischer Kalilösung. dabei ein Kaliumsalz liefernd, das nicht durch Wasser, wohl aber durch Säuren, selbst CO_2 zerlegt wird. Wird durch Zinkstaub und Kalilauge leicht zu Pyrrol reducirt (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 19, 3027). Löst sich in Vitriolöl mit intensiv grüner Farbe, die nach einiger Zeit schmutzig violett wird. Die alkoholische Lösung wird durch Salpetersäure intensiv roth gefärbt. Uebt ähnliche physiologische Wirkungen aus, wie Jodoform, ist aber geruchlos und weniger giftig.

Dinitropyrrol $C_4H_3N_3O_4 = C_4H_3(NO_2)_2N$. *Bildung.* a. α-Derivat. Beim Behandeln von Methylpyrrylketon oder α-Methylnitropyrrylketon mit rauchender Salpetersäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 1461). Beim Auflösen von 5 g Carbopyrrolsäure in 200 ccm rauchender Salpetersäure bei —18° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 19, 1080). Man fällt mit Eiswasser und schüttelt dann mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung, gieſst die erhaltenen Krystalle ab und krystallisirt sie aus Wasser um. — *Darstellung.* Siehe β-Methylnitropyrrolketon. — Blätter (aus Wasser). Groſse, trimetrische (LA VALLE, *B.* 18, 1463) Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 152°. Löslich in heiſsem Wasser, in Alkohol, Aether, Soda und Alkalien. — $Ba(C_4H_2N_3O_4)_2$ (bei 120°). Gelbe Nadeln, erhalten durch Kochen von Dinitropyrrol mit $BaCO_3$ und Wasser.

b. β-Derivat. Entsteht, in kleiner Menge, neben den α-Derivat, beim Auflösen von Carbopyrrolsäure in stark abgekühlter, rauchender Salpetersäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 19, 1081). Findet sich in der wässerigen Mutterlauge von der Darstellung des α-Derivates. — Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 173°.

Dibromdinitropyrrol $C_4HBr_2N_3O_4 + H_2O = NH.C_4[NO_2.Br.Br.NO_2]$. *Bildung.* Man trägt 1 g Dibromnitroacetylpyrrol $NH.C_4Br_2(NO_2).CO.CH_3$ in 20 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5), die auf —18° abgekühlt ist, ein, gieſst allmählich das doppelte Volumen Vitriolöl (vorher auf —18° abgekühlt) hinzu und fällt endlich mit 200—300 ccm Eiswasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 2597). Entsteht auch beim Auflösen von Dibrom-

pyrroldicarbonsäure in kalter, rauchender Salpetersäure (C., S., *B.* 20, 2600). — Große, gelbe Blätter (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 169°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Aether und in heißem Benzol. Zerfällt beim Schmelzen in NO und Dibrommaleïnimid $NH.C_4Br_2O_2$. Beim Erhitzen mit Vitriolöl erfolgt Spaltung in NO, NH_3 und Dibrommaleïnsäure (Schmelzp.: 123°). Verbindet sich mit Basen.

Methylpyrrol $C_5H_7N = C_4H_4.N.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Dimethylencarbopyrrolamid, bei der Destillation von schleimsaurem Methylamin (Bell, *B.* 10, 1866). Durch Einschließen von Pyrrolkalium und Methyljodid in ein zugeschmolzenes Rohr (Ciamician, Dennstedt, *B.* 17, 2951). Die Röhre wird nicht erwärmt. Der Röhreninhalt wird mit Wasser überdestillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische (über KCl entwässerte) Lösung destillirt. — Flüssig. Siedep.: 112—113°; spec. Gew. = 0,9203 bei 10° (B.). Siedep.: 114—115° (i. D.) bei 747,5 mm (C., D.). Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat.

Methylderivat $C_{10}H_{17}N$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 140° von 3 g Methylpyrrol $C_4H_4.N.CH_3$ mit 7 g CH_3J, 3 g K_2CO_3 und 5 g Methylalkohol (Ciamician, Anderlini, *B.* 21, 2863). — $C_{10}H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus verdünnter HCl). Schmelzp.: 100°.

Tetrabrommethylpyrrol $C_5H_3Br_4N = C_4Br_4.N.CH_3$. *Bildung.* Aus Tetrabrompyrrol mit CH_3J, KOH und Holzgeist (Varda, *B.* 21, 2871). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmilzt bei 154—155° zu einer intensiv blauen Flüssigkeit. Wird von kalter, rauchender Salpetersäure zu Dibrommaleïnmethylimid $C_4Br_2O_2.NCH_3$ oxydirt.

Aethylpyrrol $C_6H_9N = C_4H_4.N.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Pyrrolkalium und Aethyljodid (Liubawin, *B.* 2, 100). Entsteht, neben Diäthylcarbopyrrolamid und Triäthyldicarbopyrrolamid, bei der Destillation von schleimsaurem Aethylamin (Bell, *B.* 9, 936; 10, 1862). Zuckersaures Aethylamin zerfällt bei der trockenen Destillation fast glatt in CO_2, Aethylamin und Aethylpyrrol (Bell, Lapper, *B.* 10, 1962). — Farblose Flüssigkeit. Siedep.: 131°; spec. Gew. = 0,9042 bei 10°; = 0,8881 bei 18°. Unlöslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Aether. Der Dampf färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv hochroth. Wird von Kalium nicht angegriffen. Liefert mit Brom Tetrabromäthylpyrrol. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, langsam in Aethylamin und die Base $C_{16}H_{24}N_2O_2$. Eine alkoholische Aethylpyrrollösung wird durch $HgCl_2$ gefällt.

Tetrabromäthylpyrrol $C_4Br_4.N.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Schütteln von Aethylpyrrol mit Bromwasser (Bell, *B.* 11, 1812). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Zersetzt sich oberhalb 100°.

Base $C_{16}H_{24}N_2O_2$. *Bildung.* Bei langem Kochen von Aethylpyrrol mit Salzsäure (Bell). $3C_6H_9N + 2H_2O = C_{16}H_{24}N_2O_2 + NH_2(C_2H_5)$. — Hellbraunes bis schwarzes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 165—170°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in allen Säuren, außer in Salpetersäure. — Das salzsaure Salz bildet amorphe, blutrothe Blättchen.

Isoamylpyrrol $C_9H_{15}N = C_4H_4.N.C_5H_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben Diisoamylcarbopyrrolamid, bei der Destillation von schleimsaurem Isoamylamin (Bell, *B.* 10, 1866). — Flüssig. Siedep.: 180—184°; spec. Gew. = 0,8786 bei 10°.

Allylpyrrol $C_7H_9N = C_4H_4.NC_3H_5$. *Darstellung.* Man übergießt Pyrrolkalium mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Allylbromid und Aether, destillirt den Aether ab und treibt den Rückstand mit Wasserdampf über (Ciamician, Dennstedt, *B.* 15, 2581). — Gelbliches Oel, das sich an der Luft bräunt und verharzt. Siedep.: 105° bei 48 mm. Zersetzt sich fast völlig bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in Wasser. Löst sich unter Rothfärbung in HCl; aus der Lösung wird durch Wasser ein flockiger, dem Pyrrolroth ähnlicher Niederschlag gefällt. Giebt mit $HgCl_2$ einen weißen Niederschlag. Liefert mit $PtCl_4$ einen amorphen, gelben Niederschlag.

Phenylpyrrol $C_{10}H_9N = C_4H_4.N.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von schleimsaurem Anilin (Köttnitz, *J. pr.* [2] 6, 148) oder von zuckersaurem Anilin (Altmann, *B.* 14, 933). Man wäscht das Destillat mit salzsäurehaltigem Wasser und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus schwachem Alkohol um (K.). — Campherartig riechende, perlmutterglänzende, dünne Schuppen. Schmelzp.: 62° (K.). Röthet sich an der Luft. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Säuren und Alkalien nicht verändert. — $2C_{10}H_9N.HgCl_2$. Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Benzol, etwas löslich in siedendem Wasser, löslich in $CHCl_3$, CS_2 und in siedendem Alkohol (K.).

Benzylpyrrol $C_{11}H_{11}N = C_6H_5.CH_2.N.C_4H_4$. *Bildung.* Aus Pyrrolkalium und Benzylchlorid (Ciamician, Silber, *B.* 20, 1369). — Siedep.: 247° bei 705 mm; 138—139°

bei 27 mm. Schmilzt bei Blutwärme. Fast unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether.

p-Tolylpyrrol $C_{11}H_{11}N = C_4H_4.N.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von schleimsaurem p-Toluidin (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 933). — $2C_{11}H_{11}N.HgCl_2$.

Tetracetyltolylpyrrol $C_{19}H_{19}NO_4 = C_7H_7N.C_4(C_2H_3O)_4$. *Darstellung.* Aus Tolylpyrrol und Acetylchlorid (LICHTENSTEIN). — Kleine, strohgelbe Blättchen.

Acetylpyrrol $C_6H_7NO = C_4H_4N.C_2H_3O$. *Bildung.* Entsteht, neben Pseudoacetylpyrrol, beim Kochen von Pyrrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Beim Destilliren des Produktes mit Wasser geht es zunächst ölig über (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 16, 2352). — *Darstellung.* Man übergiefst 30 g Pyrrolkalium mit 250 ccm absolutem Aether und giefst (1 Mol.) Acetylchlorid, vermischt mit 50 ccm Aether, hinzu. Nach beendeter Reaktion wird der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Wasser destillirt. Hierbei geht zuerst Acetylpyrrol über. Der Rückstand hält (durch Aether ausziehbar) Pseudoacetylpyrrol. Das rohe Acetylpyrrol wird mit Wasser destillirt und das Destillat immer wieder (ohne das Oel vom Wasser zu trennen) destillirt, bis sich im Rückstande kein Pseudoacetylpyrrol nachweisen lässt. Dann wird das Acetylpyrrol rektificirt (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 881). — Flüssig. Siedep.: 181—182° (i. D.). Wandelt sich beim Erhitzen auf 250—280° in Dimethylpyrryldiketon um. Der Dampf röthet einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn. Wird von HCl verharzt. Fast unlöslich in Wasser; doch giebt die wässerige Lösung mit $HgCl_2$ einen Niederschlag. Unlöslich in Kalilauge; zerfällt beim Kochen damit in Pyrrol und Essigsäure. Reducirt Silbernitratlösung.

Acetyljodpyrrol $C_6H_6JNO = C_4H_3J.N.C_2H_3O$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Tetrajodpyrrol mit Essigsäureanhydrid (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 15, 2585).

Propionpyrrol $C_7H_9NO = C_4H_4.N.C_3H_5O$. *Bildung.* Entsteht, neben dem isomeren C-Propionylpyrrol, durch 6stündiges Kochen von 34 g Pyrrol mit 200 g Propionsäureanhydrid und 40 g Natriumpropionat (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 20, 1760). Nur das N-Propionylpyrrol ist mit Wasserdämpfen flüchtig. — Gelbes Oel. Siedep.: 192—194°. Wird durch Kochen mit Kali in Pyrrol und Propionsäure zerlegt.

Cyanpyrrol (Tetrolcyanamid) $(C_5H_4N_2)_x = (C_4H_4N.CN)_x$. *Bildung.* Beim Einleiten von CNCl in, mit Aether angerührtes, Kaliumpyrrol entsteht ein flüssiger Körper ($C_4H_4N.CN$?), der sich, bei längerem Aufbewahren, in Krystalle umwandelt (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 16, 64). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210°. Verflüchtigt sich unzersetzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser und Kalilauge, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in siedendem. Wird durch Kochen mit HCl oder verdünnter HNO_3 nicht verändert. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Pyrrol, CO_2 und NH_3. Die alkoholische Lösung giebt mit $AgNO_3$ keine Verbindung, während das ursprüngliche, flüssige Cyanpyrrol mit $AgNO_3$ eine krystallinische Fällung erzeugt.

Pyrrolcarbaminsäure $C_5H_5NO_2 = C_4H_4N.CO_2H$. **Aethylester** (Tetrolurethan) $C_7H_9NO_2 = C_4H_4N.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von (25 g) Pyrrolkalium mit (1 Mol.) Chlorameisenester (verdünnt mit 100 ccm absolutem Aether) (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 15, 2579). — Flüssig. Siedep.: 180°. Fast unlöslich in Wasser und schwerer als dieses. Wird von HCl verharzt. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in CO_2, Pyrrol und Alkohol. Liefert mit NH_3 bei 110° Tetrolharnstoff, während bei 130° Zersetzung in Alkohol, Pyrrol und Harnstoff erfolgt.

Amid (Tetrolharnstoff) $C_5H_6N_2O = C_4H_4.N.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetrolurethan mit Ammoniak auf 110° (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 15, 2580; CIAMICIAN, MAGNAGHI, *B.* 18, 416). — Blättchen (aus Wasser). Monokline Krystalle. Schmelzp.: 165 bis 166°. Sublimirbar. Leicht löslich in siedendem Wasser.

Carbonylpyrrol (Ditetrolharnstoff) $C_9H_8N_2O = CO(N.C_4H_4)_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln der Lösung von 10 g $COCl_2$ in 50 g Benzol in ein Gemisch aus 20 g Pyrrolkalium und 250 ccm absolutem Aether (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *B.* 18, 415). Sobald die heftige Einwirkung vorüber ist, erwärmt man noch 1 Stunde lang im Wasserbade, filtrirt dann den Aether ab, wäscht den Rückstand mit absolutem Aether und verdunstet die ätherische Lösung. Der Rückstand wird mit Wasser destillirt, wobei Carbonylpyrrol sich langsam verflüchtigt, und Pyrron zurückbleibt. Das wässerige Destillat schüttelt man mit Aether aus. — Grofse, monokline Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62—63°; Siedep.: 238°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Wird von siedender Kalilauge in CO_2 und Pyrrol gespalten. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Liefert beim Erhitzen auf 250° Dipyrrylketon und Pyrroylpyrrol.

Pyrrolroth $C_{12}H_{14}N_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Pyrrol mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure (ANDERSON, *A.* 105, 357). $3C_4H_5N + H_2O = C_{12}H_{14}N_2O + NH_3$ (SCHWANERT, *A.* 116, 280). Bei der Fäulniss von Bierhefe (HESSE, *A.* 119, 368). — Hell- oder dunkelbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether, Alkalien und verdünnten Säuren;

wenig löslich in kaltem Alkohol, mehr in kochendem. Liefert bei der trockenen Destillation Pyrrol.



α-Methylthiazol $C_4H_5NS = CH_3.\dot{C}.N:\dot{C}H$. *Bildung.* Beim Glühen von Methyl-
CH S
oxythiazol $CH_3.\dot{C}.N:\dot{C}(OH)$ mit Zinkstaub (ARAPIDES, *A.* 249, 24). Das Destillat wird mit verdünnter HCl versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Man übersättigt dann mit festem Kali und entwässert das ausgeschiedene Oel über KOH. — Flüssig. Siedep.: 133 bis 134°. Riecht wie α-Pikolin. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Bläut nicht Lackmus. — $(C_4H_5NS.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 204°. Löslich in Wasser, schwer in Alkohol.



Methyloxythiazol $C_4H_5NSO = CH_3.\dot{C}.N:\dot{C}.OH$ ist Bd. I, S. 810 als Rhodanaceton beschrieben.

2. Basen C_5H_7N.

1. **Methylpyrrol** (Homopyrrole) $CH_3.C_4H_3.NH$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation der Knochen (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 76) entstehen α- und β-Homopyrrol (CIAMICIAN, *B.* 14, 1054). — *Darstellung.* Wie bei Pyrrol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 19, 173, 1408).

α-Methylpyrrol entsteht auch durch Spaltung der α-Homocarbopyrrolsäure. Siedep.: 147—148° bei 750 mm (C.).

β-Methylpyrrol entsteht auch durch Spaltung der β-Homocarbopyrrolsäure. Siedep.: 142—143° bei 742,7 mm (C.).

Beide Homopyrrole verändern sich rasch an der Luft, werden aber von Säuren weniger leicht verharzt als Pyrrol. Beide liefern mit Kalium Verbindungen C_5H_6NK, welche bei 200° direkt CO_2 aufnehmen und mit $CHCl_3$ Chlorpikoline C_6H_6ClN liefern. Das rohe Gemisch der beiden Homopyrrole liefert bei der Oxydation (durch $KMnO_4$ oder CrO_3 und Essigsäure) CO_2, NH_3, H_2O und Essigsäure (CIAMICIAN, *M.* 1, 624); beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen α- und β-Carbopyrrolsäure. Salzsäuregas, in die Lösung von α- oder β-Methylpyrrol in absolutem Aether geleitet, fällt α-, resp. β-salzsaures Dimethyldipyrrol $(C_5H_7N)_2.HCl$. Dieses wird von verdünnter Schwefelsäure, in der Kälte, in NH_3 und α-, resp. β-Dimethylindol zerlegt. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid auf 200° liefern beide Methylpyrrole zwei isomere Säureanhydride $C_{13}H_9NO_2$.

Acetylhomopyrrol $C_7H_9NO = CH_3.C_4H_3N.C_2H_3O$ ($N : CH_3 : C_2H_3O = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Entsteht, neben Methylpyrrolmethylketon, bei 6—8stündigem Kochen von 25 g Homopyrrol mit 150 g Essigsäureanhydrid und 30 g Natriumacetat (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 19, 1409). Man verdunstet das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum, bei 100°, giebt zum Rückstand Wasser und destillirt. Hierbei geht Acetylhomopyrrol in das Destillat über, während Methylpyrrolmethylketon zurückbleibt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 197°. Fast unlöslich in Wasser. Giebt kein Silbersalz. Wird durch Alkalien leicht verseift.

2. **Base C_5H_7NO. Furfurylamin** $C_4H_3O.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Brenzschleimsäurenitril $C_4H_3O.CN$ mit Zink und Schwefelsäure (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 14, 1059, 1475). Beim allmählichen Eintragen von 1350 g Natriumamalgam (mit $2\frac{1}{2}$ % Na) in eine, durch Eisessig stets sauer gehaltene, Lösung von 45 g Phenylfurfurazid (aus Furfurol und Phenylhydrazin bereitet) in 600 g Alkohol bei 0—3° (TAFEL, *B.* 20, 399). Man destillirt das Produkt erst für sich, dann mit Wasserdämpfen, übersättigt das Destillat mit HCl und koncentrirt etwas. Dann macht man die Lösung durch NaOH schwach alkalisch und schüttelt mit Aether aus. Die wässerige Lösung wird wieder mit HCl angesäuert, bis zur Krystallisation verdampft und dann, nach dem Zusatz von festem KOH, destillirt. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von 5 g Furfuraldoxim bei 30° mit 170 g Natriumamalgam (von 2,5 % Na) und 111 g Eisessig (GOLDSCHMIDT, *B.* 20, 730). — Flüssig. Siedep.: 145° (i. D.) bei 754 mm; 80° bei 84 mm (TAFEL). Leichter als Wasser und damit mischbar. Zieht an der Luft CO_2 an. — $C_5H_7NO.HCl$. Prismen oder Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_5H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus dünnen, glänzenden, orangegelben, rhombischen Blättchen bestehend; wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — Dioxalat $C_5H_7NO.C_2H_2O_4 + \frac{1}{2} H_2O$. Glänzende, schmale Blätter (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 145°. Leicht löslich in Wasser, schwer in heifsem Alkohol (TAFEL). — Das Pikrat bildet kleine, goldgelbe Prismen, die sich oberhalb 150° zersetzen, ohne zu schmelzen.

3. **Methylhydropyridin** $C_5H_5.NH(CH_3)$. *Bildung.* Bei der Destillation von Pyridinmethyljodid mit (2 Thln.) festem Kali und etwas Wasser (HOFMANN, *B.* 14, 1498). $C_5H_5.N.CH_3J + KHO = C_5H_5.NH(CH_3) + KJ + O$. — Stechend riechendes Oel, das die Schleimhaut heftig angreift. Siedep.: 129°. Fast unlöslich in Wasser. Sehr unbeständig. Absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff. Verbindet sich lebhaft mit Brom, Jod und auch mit Schwefel. Verbindet sich mit CS_2 und Mercaptanen. Wird von koncentrirter Salzsäure verändert; beim Erhitzen mit dieser Säure auf 180° entsteht viel Methylamin.

Aethylhydropyridin $C_5H_5.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Bei der Destillation von Pyridinäthyljodid mit festem Kali (HOFMANN, *B.* 14, 1501). — Gleicht ganz dem Methylhydropyridin. Siedep.: 148°.

Isoamylhydropyridin $C_{10}H_{17}N = C_5H_5.NH(C_5H_{11})$. *Bildung.* Bei der Destillation von Pyridinisoamyljodid mit festem Kali (HOFMANN, *B.* 14, 1500). — Heftig riechendes Oel. Siedep.: 201—203°. Absorbirt leicht Sauerstoff. Wird von koncentrirter Salzsäure in der Kälte nicht verändert, liefert aber beim Erhitzen damit viel Isoamylamin. — $(C_{10}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, gelber Niederschlag.

3. Basen C_6H_9N.

1. **Aethylpyrrol** $C_2H_5.C_4H_3.NH$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemisches aus 50 g Pyrrol und 50 g Paraldehyd mit 12 g gekörntem $ZnCl_2$ (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 19, 2190). $C_4H_5N + 2C_2H_4O = C_6H_9N + CH_3.CO_2H$. Nach Beendigung der freiwilligen Reaktion wird noch einige Zeit am Kühler gekocht und das Produkt hierauf fraktionnirt. Der bei 160—170° siedende Antheil wird mit Toluol und überschüssigem Aetzkali einige Stunden lang gekocht. Man lässt erkalten, gießt das Toluol ab, wäscht den Rückstand mit Aetheralkohol und destillirt ihn dann mit Wasser. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über KOH getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 163—165°. Bräunt sich bald an der Luft. Wandelt sich durch Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 130°, in das isomere Hydropikolin um. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen zwei isomere Acetylderivate.

N-**Acetyläthylpyrrol** $C_8H_{11}NO = C_2H_5.C_4H_3.N.C_2H_3O$. *Bildung.* Man kocht 6—8 Stunden lang 20 g Aethylpyrrol mit 120 g Essigsäureanhydrid und 24 g Natriumacetat, verdunstet dann das freie Essigsäureanhydrid im Vakuum und destillirt den Rückstand mit Wasser. Man schüttelt das Destillat mit Aether aus, verdunstet den Aetherrückstand und fraktionnirt den Rückstand. Bei 245° unterbricht man die Destillation; der Rückstand enthält dann C-Acetylpyrrol, in den bei 220—230° siedenden Antheilen findet sich das N-Acetyläthylpyrrol (DENNSTDT, ZIMMERMANN, *B.* 19, 2193). — Flüssig. Siedep.: 220—230°. Wird durch Kochen mit Kali in Essigsäure und Aethylpyrrol gespalten.

2. s-**Dimethylpyrrol** $NH\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3):CH\\ C(CH_3):CH\end{smallmatrix}$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Knochen (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 78). Beim Schmelzen von Dimethylpyrrolcarbonsäure oder von Dimethylpyrroldicarbonsäure (KNORR, *B.* 18, 1565). $NH\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3):C.CO_2H\\ C(CH_3):C.CO_2H\end{smallmatrix} = 2CO_2 + C_6H_9N$. Beim Erhitzen von Acetonylaceton mit alkoholischem Ammoniak auf 150° (PAAL, *B.* 18, 2254). $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + NH_3 = C_6H_9N + 2H_2O$. — Unangenehm beißend riechendes Oel. Siedep.: 165° bei 752 mm. Aeußerst flüchtig mit Wasserdämpfen. Die Dämpfe riechen nicht chloroformähnlich; sie färben einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn intensiv kirschroth. Wird von Eisenchloridlösung braunroth gefärbt. Fast unlöslich in Wasser und Alkalien, äußerst löslich in Alkohol und Aether. Wird von Säuren nur sehr schwer angegriffen. Giebt mit $HgCl_2$ eine unlösliche Verbindung.

Methylderivat (1, 2, 5-Trimethylpyrrol) $C_7H_{11}N = N(CH_3).C_6H_8$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1, 2, 5-Trimethyl-3, 4-Dicarbonsäure auf 260° (KNORR, *A.* 236, 304). — Flüssig; Siedep.: 169° bei 746 mm. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; dabei einen Fichtenharzgeruch verbreitend. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Kochen mit Eisenchloridlösung tiefkirschroth gefärbt.

Phenylderivat $C_{12}H_{13}N = N(C_6H_5).C_6H_8$. *Bildung.* Beim Destilliren von 1-Phenyl-2,5-Dimethylpyrrol-3, 4-Dicarbonsäure (KNORR, *A.* 236, 305). — Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 244° bei 756 mm.

p-**Tolylderivat** $C_{13}H_{15}N = CH_3.C_6H_4.N.C_6H_8$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Tolyldimethylpyrroldicarbonsäure (KNORR, *B.* 18, 309). — Krystalle. Schmelzp.: 45—46°; Siedep.: 255° bei 774 mm. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

α-Naphtylderivat $C_{16}H_{15}N = N(C_{10}H_7).C_6H_8$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1-α-Naphtyl-2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäure auf 250° (KNORR, *A.* 236, 308). — Schmelzp.: 123°; Siedep.: 300—305° bei 757 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

β-Naphtylderivat $N(C_{10}H_7).C_6H_8$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Naphtyldimethylpyrroldicarbonsäure oberhalb 260° (KNORR, *A.* 236, 306). — Schmelzp.: 71°; Siedep.: 330° bei 756 mm.

Acetylderivat $C_8H_{11}NO = C_6H_8N.C_2H_3O$ (?). Bleibt bei — 20° flüssig (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 78). In Wasser nicht ganz unlöslich. Wird von kochendem Kali in seine Komponenten zerlegt.

Oxydimethylpyrrol $C_6H_9NO = OH.N\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):CH\\ C(CH_3):\dot{C}H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxydimethylpyrrolcarbonsäure auf 140° (KNORR, *B.* 236, 302). — Dickflüssiges, nicht destillirbares Oel. Schwer löslich in Wasser und Säuren, leicht in Natronlauge, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, schon in der Kälte. Giebt die Fichtenspahnreaktion. Wird durch Kochen mit Säuren in eine rothe Substanz umgewandelt. Verbindet sich mit $HgCl_2$.

3. 2,4-**Dimethylpyrrol** $NH\left\langle\begin{matrix}CH\ :\ C.CH_3\\ C(CH_3):\dot{C}H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei der Destillation von 2,4-Dimethylpyrrolcarbonsäure, von 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-Dicarbonsäure, und beim Erwärmen dieser Säuren oder ihrer Ester mit Vitriolöl (KNORR, *A.* 236, 326). — Flüssig. Siedep.: 171° (kor.). Fluorescirt hellblau. Riecht chloroformartig, beifsend. Aeufserst flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die wässerige Lösung färbt sich, beim Erwärmen mit Eisenchlorid, kirschroth.

4. Basen $C_7H_{11}N$.

1. p-(?)**Isopropylpyrrol** $(CH_3)_2.CH.C_4H_3.NH$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Pyrrol mit 1 Thl. Aceton und ZnCl (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 20, 850). Man fraktionnirt das Produkt, löst den bei 170—180° siedenden Antheil in der zehnfachen Menge Toluol und kocht mit Kalium. Das ausgeschiedene Kaliumsalz wird mit trockenem Aether gewaschen und durch Wasser zerlegt. — Flüssig. Siedep.: 173—175°. Giebt die Fichtenspahnreaktion. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Kali entsteht eine Carbopyrrolsäure. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung von Isopropylpyrrol fällt das Salz des Polyisopropylpyrrols aus (s. u.).

Acetylderivat $C_9H_{13}NO = C_3H_7.C_4H_3N.C_2H_3O$. Flüssig. Siedep.: 222—224° (DENNSTEDT, ZIMMERMANN).

Polyisopropylpyrrol $(C_7H_{11}N)_2$. *Bildung.* Das Salz $(C_7H_{11}N)_2.HCl$ scheidet sich aus beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung von 1 Thl. Isopropylpyrrol in 50 Thln. trockenem Aether (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 20, 856; 21, 1480). — Die freie Base ist flüssig. Sie siedet nicht unzersetzt bei 285—290°. — $(C_7H_{11}N)_2.HCl$. Grofse Blätter. — Pikrat $(C_7H_{11}N)_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, braune, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°.

2. **Trimethylpyrrol.** *Bildung.* Kommt, wahrscheinlich in mehreren (drei?) Modifikationen, im thierischen Oele vor (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 14, 1340). — *Darstellung.* Der bei 170—200° siedende Antheil des thierischen Oeles wird durch Erhitzen mit KOH von den Säurenitrilen befreit, dann fraktionnirt und das Destillat mehrere Tage lang mit Kalium erhitzt. Die gebildeten Kaliumverbindungen wäscht man mit Aether und zerlegt sie dann durch Wasser. — Flüssig. Siedep.: 180—195°. Färbt sich an der Luft und am Lichte rasch gelb und endlich schwarzbraun. Wenig löslich in Wasser, leichter in koncentrirten Mineralsäuren und daraus durch Wasser fällbar. Die Lösung in koncentrirter Salzsäure verharzt erst beim Abdampfen zur Trockene. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, im Rohr auf 120°, entstehen NH_3 und eine isomere Base Dihydrolutidin. Die Dämpfe von Trimethylpyrrol röthen einen in Salzsäure getauchten Fichtenspahn. Kalium wirkt nur langsam ein und liefert ein braunes, glasartiges Kaliumsalz.

3. **Dihydrolutidin** $C_7H_{11}N$. *Bildung.* Aus Trimethylpyrrol und koncentrirter HCl bei 120° (CIAMICIAN, DENNSTEDT). — Flüssig. — $(C_7H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 105°). Dunkelgelb.

5. Basen $C_8H_{13}N$.

1. **Hydrocollidin.** *Bildung.* Bei der Destillation von 5 Thln. Nikotin mit 1 Thl. Selen (CAHOURS, ETARD, *J.* 1881, 928). Bei der Fäulniss von Fleisch (GAUTIER, ETARD, *J.* 1882, 1239). — Durchdringend aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 205°. Unlöslich in

Wasser. In der alkoholischen Lösung bewirkt $HgCl_2$ einen weifsen und Jod einen rothbraunen Niederschlag.

2. **Tropidin** s. S. 483.

6. **Dihydroparvolin** $C_9H_{15}N = \frac{CH_3.C:C(CH_3).CH_2}{CH_3.\dot{C}:C(CH_3).\dot{N}H_2}$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei 12stündigem Erhitzen auf 120° von 5 g carbopyrrolsaurem Natrium mit 10 g CH_3J und 7 g Holzgeist (CIAMICIAN, ANDERLINI, *B.* 21, 2856). Man destillirt den gebildeten Carbopyrrolsäureester aus dem Produkte ab, versetzt den Rückstand mit Natron und destillirt im Dampfstrome. Man scheidet aus dem Destillat, durch festes Kali, die Basen ab, entwässert dieselben über BaO und destillirt. Der bei 150—170° siedende Antheil wird in HCl gelöst und mit $AuCl_3$ gefällt. Das Golddoppelsalz krystallisirt man wiederholt aus siedender, sehr verdünnter Salzsäure um. — Siedet gegen 160°. Wird durch Kochen mit absolutem Alkohol und Natrium in Parpevolin $C_9H_{19}N$ übergeführt. — $C_9H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Lange, flache, gelbe, monokline (PANEBIANCO, *B.* 21, 2858) Nadeln (aus sehr verdünnten Lösungen). Schmelzp.: 109—110°.

7. **Base** $C_{10}H_{17}N$.

1. **Amidophellandrin** s. S. 294.

2. **Carvylamin** $C_{10}H_{15}.NH_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 20 g Natriumamalgam (mit 2½ % Na) und 20 g Eisessig in die Lösung von 4 g Carvoxim $C_{10}H_{14}$:N.OH in 40—50 ccm Alkohol (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 486). — Stark aromatisch riechende Flüssigkeit, die an der Luft rasch CO_2 anzieht. — $C_{10}H_{17}N.HCl$. Feine, seideglänzende Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 180°. Leicht löslich in Wasser.

Benzoylderivat. Nadeln. Schmelzp.: 169° (GOLDSCHMIDT, KISSER).

1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-5}NO_2$ der Basen $C_nH_{2n-3}N$.

Bildung von Carbonsäuren der Pyrrolbasen aus Diketonen und Diketonsäuren s. S. 636.

1. **Carbopyrrolsäuren** $C_5H_5NO_2 = CO_2H.C_4H_3.NH$.

1. **α-Carbopyrrolsäure.** *Bildung.* Das Amid dieser Säure entsteht bei der Destillation von schleimsaurem Ammoniak (SCHWANERT, *A.* 116, 274). Pyrokoll geht, beim Kochen mit Kali, in Carbopyrrolsäure über (WEIDEL, CIAMICIAN, *M.* 1, 285). Beim Schmelzen von Homopyrrolkalium (aus rohem Homopyrrol) mit Kali (CIAMICIAN, *B.* 14, 1055). Beim Erhitzen von 1 Thl. Pyrrol mit 4 Thln. kohlensaurem Ammoniak und 5 Thln. Wasser auf 130—140° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1150). Beim Erhitzen von Pyrrol mit CCl_4 und alkoholischem Kali auf 100° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1437). Bei der Einwirkung von CO_2 auf schmelzendes Pyrrolkalium (C., S., *B.* 17, 1438). — *Darstellung.* Nach SCHWANERT. Man destillirt je 20 g schleimsaures Ammoniak aus einem Metallbade bei 300°, zerlegt das gebildete Carbopyrrolamid durch Baryt und fällt das Barytsalz durch Soda. Die genügend koncentrirte Lösung des Natriumsalzes wird mit verdünnter H_2SO_4 neutralisirt und sofort mit Aether ausgeschüttelt (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 104). — Krystallisirt aus Wasser in kurzen Säulen, die beim Trocknen metallgrün werden; bei langsamer Krystallisation werden grofse, monokline Krystalle erhalten. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 191,5° (W., C.). Sublimirt beim Erhitzen unter Luftabschluss auf 190°; zerfällt in höherer Temperatur in CO_2 und Pyrrol. Löslich in Wasser, Alkohol und ziemlich leicht in Aether. Liefert mit rauchender HNO_3 α- und wenig β-Dinitropyrrol. Beim Erhitzen von carbopyrrolsaurem Natrium mit CH_3J und Holzgeist auf 120° entstehen Dihydroparvolin $C_9H_{15}N$ und andere Körper. Scheidet, beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, Pyrrolroth aus. Liefert, bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid, Acetylpyrrol und Pyrokoll. — Salze: SCHWANERT. — $NH_4.C_5H_4NO_2$. Krusten, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$ (über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet). Kleine Schuppen (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1152). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Grofse, dünne, seideglänzende Blätter, löslich in Wasser und Weingeist. — $Pb.\bar{A}_2$. Kleine Schuppen, schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist (SCH.). — $Ag.\bar{A}$. Weifser, pulveriger Niederschlag. Scheidet sich aus stark verdünnten Lösungen des Baryumsalzes und $AgNO_3$ langsam und dann in kleinen Nadeln aus (C., S.).

Methylester $C_6H_7NO_2 = C_5H_4NO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1152). — Lange Nadeln oder grofse, abgeflachte Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, wenig in Ligroïn. Liefert mit Essigsäureanhydrid Pseudoacetylcarbopyrrolsäuremethylester.

Aethylester $C_7H_9NO_2 = C_5H_4NO_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 39°; Siedep.: 230—232° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1152). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

Acetcarbopyrrolanhydrid $C_7H_7NO_3 = C_4H_4N.CO_2.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus carbopyrrolsaurem Silber und Acetylchlorid, in Gegenwart von viel Ligroïn (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1154). — Kleine Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75°. Zerfällt in der Wärme in Essigsäure und Pyrokoll. Wird beim Kochen mit Wasser leicht in Essigsäure und Carbopyrrolsäure gespalten.

Amid $C_5H_6N_2O = NH_2.CO.C_4H_3.NH$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Ammoniak (SCHWANERT). Beim Erhitzen von Pyrokoll mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (WEIDEL, CIAMICIAN). — Glänzende, monokline Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176,5° (kor.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Schmeckt süfs. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Barytwasser, in NH_3 und Carbopyrrolsäure.

Dimethylcarbopyrrolamid $C_7H_{10}N_2O = NH(CH_3).CO.C_4H_3.N(CH_3)$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von schleimsaurem Methylamin (BELL, *B.* 10, 1866). — Glänzende Schuppen oder massive Prismen. Schmelzp.: 89—90°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Wasser. Zerfällt mit alkoholischem Kali bei 120° in Methylamin und Methylcarbopyrrolsäure $CO_2H.C_4H_3.N(CH_3)$, die bei 135° schmilzt. Liefert mit Bromwasser eine krystallisirte Verbindung $C_7H_8Br_2N_2O_3$, die bei 204—205° schmilzt (BELL, *B.* 11, 1814).

Diäthylcarbopyrrolamid $C_9H_{14}N_2O = NH(C_2H_5).CO.C_4H_3.N(C_2H_5)$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylpyrrol und Triäthylcarbopyrrolamid, bei der trockenen Destillation von schleimsaurem Aethylamin (BELL, *B.* 10, 1863). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 43—44°; Siedep.: 269—270°. Unzersetzt löslich in koncentrirten Säuren; wird von kochenden Alkalien sehr wenig angegriffen. Zerfällt beim Erhitzen mit alkohollischem Kali, im Rohr auf 120—130°, in Aethylamin und Aethylcarbopyrrolsäure. Eine wässerige Lösung des Amids scheidet, auf Zusatz von Bromwasser, das Tribromderivat $C_9H_{11}Br_3N_2O$ aus, während der Körper $C_9N_{12}Br_2N_2O_3$ gelöst bleibt (BELL, *B.* 11, 1813).

Tribromdiäthylcarbopyrrolamid $C_9H_{11}Br_3N_2O$ (s. o.) krystallisirt aus Alkohol (von 60%) in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 120—121° unter theilweiser Zersetzung schmelzen, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Eisessig lösen.

Verbindung $C_9H_{12}Br_2N_2O_3$. *Bildung.* Siehe Diäthylcarbopyrrolamid (BELL). — Krystalle, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen. Entsteht auch quantitativ durch Behandeln von Tribromdiäthylcarbopyrrolamid mit Bromwasser. Löslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Aethylamin, HBr, Oxalsäure u. s. w.

Aethylcarbopyrrolsäure $C_7H_9NO_2 = CO_2H.C_4H_3.N(C_2H_5)$. *Bildung.* Siehe Diäthylcarbopyrrolamid (BELL, *B.* 10, 1864). — Feine, seideartige Nadeln (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 78°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Zersetzt sich etwas über 100° oder beim Kochen mit verdünnten Säuren in CO_2 und Aethylpyrrol. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. — $Ag.C_7H_8NO_2$ Glänzende Nadeln (aus heifsem Wasser).

Diisoamylcarbopyrrolamid $C_{15}H_{26}N_2O = NH(C_5H_{11}).CO.C_4H_3.N(C_5H_{11})$. *Bildung.* Bei der Destillation von schleimsaurem Isoamylamin (BELL, *B.* 10, 1866). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 77°. Fast unlöslich in Wasser.

Pyrokoll $C_{10}H_6N_2O_2 = C_4H_3.N\genfrac{<}{>}{0pt}{}{CO}{CO}N.C_4H_3$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von fettfreiem Leim, aber nicht von Albumin, Caseïn oder Kleber, (WEIDEL, CIAMICIAN, *M.* 1, 279). Bei der Destillation von Corbopyrrolsäure mit Essigsäureanhydrid (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 105). $2C_5H_5NO_2 = C_{10}H_6N_2O_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man erwärmt den Leim anfangs gelinde und steigert dann die Temperatur. Die Destillationsprodukte leitet man durch eine lange Röhre, wäscht die darin abgelagerten Produkte mit kaltem Alkohol, sublimirt das Ungelöste im Kohlensäurestrome und krystallisirt das Sublimat aus $CHCl_3$ und dann aus Eisessig um. — Grofse, dünne, gelbliche, perlmutterglänzende Blättchen oder monokline Tafeln. Sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, schmilzt Pyrokoll bei 268—269°. Dampfdichte = 6,2 (ber. = 6,4). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig; leichter in siedendem Chloroform oder Eisessig. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Indifferent; wird von Methyljodid und Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. PCl_5 wirkt erst in höherer Temperatur ein und erzeugt dann Perchlorpyrokoll und den Körper $C_{10}Cl_{10}N_2O$. Brom liefert Brom- und Dibrompyrokoll. Wandelt sich, beim Kochen mit Kalilauge, in Carbopyrrolsäure um. $C_{10}H_6N_2O_2 + 2H_2O = 2C_5H_5NO_2$. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, Carbopyrrolamid.

Perchlorpyrokoll $C_{10}Cl_6N_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{10}Cl_{10}N_2O$, bei sechsstündigem Erhitzen von 1 g Pyrokoll mit 12 g PCl_5 auf 220° (CIAMICIAN, DANESI, *G.* 12, 31). Durch Aether wird dem Produkte der Körper $C_{10}Cl_{10}N_2O$ entzogen; das Ungelöste wird in Wasser eingetragen und mit wenig Eisessig ausgekocht. — Gelbliche Schuppen. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 320°. Etwas löslich in kochendem Eisessig und Aether, gar nicht in der Kälte. Wandelt sich bei längerem Kochen in α-Trichlorcarbopyrrolsäure um. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 250°, den Körper C_5Cl_7NO.

Verbindung $C_{10}Cl_{10}N_2O$. *Bildung.* Siehe Perchlorpyrokoll. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle löst man in Aether, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um (CIAMICIAN, DANESI). — Perlmutterglänzende, flache, trikline Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 195—197°. Sublimirt nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, leicht in heifsem Alkohol oder Eisessig.

α-Trichlorcarbopyrrolsäure $C_5H_2Cl_3NO_2 + H_2O$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Perchlorpyrokoll mit Kalilauge (CIAMICIAN, DANESI, *G.* 12, 34). $C_{10}Cl_6N_2O_2 + 2KOH = 2C_5HCl_3NO_2.K$. Man übersättigt die erkaltete Lösung mit verdünnter H_2SO_4, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt die in den Aether übergegangene Säure aus Wasser um. — Lange, seideglänzende Nadeln. Verliert das Krystallwasser im Vakuum. Zersetzt sich gegen 150° heftig. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich wenig in kaltem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv gefärbt; in koncentrirter Lösung entsteht ein braunrother Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppen, leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser.

Oktochlorid $C_{10}Cl_{14}N_2O_2 = C_{10}Cl_6N_2O_2.Cl_8$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Perchlorpyrokoll mit 2 Thln. PCl_5 auf 250° (CIAMICIAN, DANESI). Man giefst das gebildete Phosphortrichlorid ab, behandelt den Rückstand erst mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol und löst ihn hierauf in kaltem Aether. Die aus der ätherischen Lösung, an der Luft, sich ausscheidende Krystalle trennt man mechanisch; das Perchlorpyrokoll bildet grofse Würfel, das Oktochlorid abgeflachte Prismen. Das Oktochlorid wird aus Eisessig umkrystallisirt (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2389). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 146—147,5°. Riecht heftig nach Campher. Sublimirt schon von 100° an, aber nicht ganz ohne Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und in heifsem Eisessig, wenig in kaltem Eisessig oder Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und eine äufserst zerfliefsliche Säure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 130°, in NH_3, HCl, CO_2 und α-Dichlorakrylsäure. $C_{10}Cl_{14}N_2O_2 + 10H_2O = 2[5HCl + NH_3 + 2CO_2 + C_3H_2Cl_2O_2]$. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Tetrachlorpyrokoll reducirt. Liefert, beim Kochen mit wässeriger Essigsäure, Dichlormaleïnimid $C_4Cl_2O_2.NH$.

Brompyrokoll $C_{10}H_5BrN_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibrompyrokoll, bei zweistündigem Erhitzen auf 120° von 1 Thl. Pyrokoll mit 2 Thln. Brom und genügend Eisessig, um das Pyrokoll zu lösen (CIAMICIAN, DANESI, *G.* 11, 321; 12, 29). Man fällt die Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in Eisessig, fällt wieder mit Wasser und sublimirt das Gemenge. Das Brompyrokoll verflüchtigt sich zuerst. — Perlmutterglänzende Schuppen; Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 190—192°. Sehr leicht löslich in Aether und Essigsäure.

Dibrompyrokoll $C_{10}H_4Br_2N_2O_2$. *Bildung.* Siehe Brompyrokoll (CIAMICIAN, DANESI). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 288—290°. Fast unlöslich in Aether.

Tetrabrompyrokoll $C_{10}H_2Br_4N_2O_2$. *Darstellung.* Man übergiefst Pyrokoll mit Brom, erwärmt das Gemisch auf 100° und kocht es wiederholt mit Eisessig aus (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2388). — Gelbes, amorphes Pulver, das sich, im Rohr, bei 130° in Eisessig löst und daraus in kleinen, gelben Nadeln ausscheidet. Zersetzt sich allmählich bei 250°. Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Toluol, spurenweise löslich in siedendem Eisessig. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, Dibromcarbopyrrolsäure.

Dibromcarbopyrrolsäure $C_5H_3Br_2NO_2 = C_4H_2Br_2N.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Tetrabrompyrokoll mit Kalilauge (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2388). — Kleine, hellgelbe Täfelchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 105°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether

Tribromcarbopyrrolsäure $C_5H_2Br_3NO_2 = C_4HBr_3N.CO_2H$. *Bildung.* Beim Verseifen des Methylesters dieser Säure mit Kali (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1153). — Lange Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 140—150°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, schwer in siedendem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Methylester $C_6H_4Br_3NO_2 = C_5HBr_3NO_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Einblasen von Bromdämpfen in eine siedende, wässerige Lösung von Carbopyrrolsäuremethylester (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1153). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 209—210°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol, wenig in Benzol und Ligroïn. Löst

sich in HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) unter Bildung von Dibrommaleïnimid (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 2605).

Dinitropyrokoll $C_{10}H_4N_4O_6 = C_{10}H_4(NO_2)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man trägt Pyrokoll in kalte, rauchende Salpetersäure ein, erwärmt dann im Wasserbade, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (CIAMICIAN, DANESI, *G.* 12, 39). — Kleine, gelbe Krystalle. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Eisessig. Leicht löslich in Kalilauge; geht bei längerem Kochen damit in α-Nitrocarbopyrrolsäure über.

α-Nitrocarbopyrrolsäure $C_5H_4N_2O_4 + H_2O = C_5H_4(NO_2)NO_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man kocht Dinitropyrokoll so lange mit Kalilösung, bis die Lösung durch Säuren nicht mehr gefällt wird. Dann säuert man, nach dem Erkalten, mit verdünnter H_2SO_4 an, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt die in den Aether übergangene Säure aus Wasser um (CIAMICIAN, DANESI, *G.* 12, 40). — Seideglänzende, mikroskopische Nadeln. Verliert das Krystallwasser im Vakuum über H_2SO_4 und schmilzt dann bei 144—146° zur gelben Flüssigkeit. Ziemlich löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid gelb gefällt. Die Salze sind meist gelb gefärbt; sie verpuffen heftig beim Erhitzen. — $NH_4.C_5H_3N_2O_4$. Flache Prismen oder grofse Schuppen, ziemlich leicht löslich in Wasser.

2. **β-Carbopyrrolsäure** $C_5H_5NO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyrrolkalium im Kohlensäurestrome auf 200—220° (CIAMICIAN, *M.* 1, 625). $C_4H_4NK + CO_2 = C_5H_4NO_2.K$. Die Säure wird aus dem Reaktionsprodukt durch H_2SO_4 und Aether ausgezogen, dann mit Bleizucker (in wässeriger Lösung) gefällt und das Bleisalz durch H_2S zerlegt. Die freie Säure nimmt man in Aether auf. Entsteht auch beim Schmelzen von (rohem) Homopyrrolkalium mit Kali (CIAMICIAN, *B.* 14, 2055). — Feine Nadeln. Schmilzt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr, unter theilweiser Zersetzung, bei 161—162°. Viel unbeständiger als α-Carbopyrrolsäure. Zerfällt schon beim Liegen an der Luft, sowie beim Kochen mit Wasser, zum Theil in CO_2 und Pyrrol. Diese Spaltung erfolgt glatt beim Erhitzen im Vakuum. — $Ba(C_5H_4NO_2)_2$). Dicke Nadeln; zersetzt sich etwas beim Erhitzen mit Wasser.

Pyrrylmesoxylharnstoff (Pyrrolalloxan) $C_8H_7N_3O_4 = NH.C_4H_3.C_3O_3.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Durch Vermischen der wässerigen Lösungen von Alloxan und Pyrrol (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *B.* 19, 106). — *Darstellung.* Man giefst (1 Mol.) 5 g Pyrrol in die Lösung der äquivalenten Menge (1 Mol.) Alloxan in 100 ccm warmem Wasser, welche vorher mit einigen Tropfen Soda versetzt wurde. Man wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 19, 1709). — Blättchen. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn, wenig löslich in Alkohol, leichter in heifsem Wasser. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Abspaltung von etwas Pyrrol. Löst sich leicht in koncentrirter kalter Kalilauge unter Bildung von NH_3, CO_2 und der Verbindung $C_7H_6N_2O_3$. — $Ag_2.C_8H_5N_3O_4$. Niederschlag, erhalten durch Fällen von Pyrrolalloxan mit $AgNO_3$ und NH_3.

Pyrrylmesoxylamid $C_7H_6N_2O_3 = NH.C_4H_3.C_3O_3.NH_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 10 g Pyrrolalloxan in 50 ccm einer 50procentigen Lösung von KOH (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 19, 1711). $C_8H_7N_3O_4 + H_2O = C_7H_6N_2O_3 + CO_2 + NH_3$. Man giebt 200 bis 300 ccm Wasser hinzu, säuert mit Essigsäure an und kühlt ab. Die Hauptmenge der Verbindung krystallisirt aus, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der abfiltrirten Lösung mit Aether. Man wäscht das Produkt mit Wasser, trocknet es im Vakuum, löst es in absolutem Essigäther, erwärmt die Lösung mit Thierkohle und fällt sie durch Ligroïn. — Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in warmem Alkohol, Wasser und Essigäther, weniger löslich in Aether, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Löst sich leicht in Natron und Soda und wird daraus durch Säuren gefällt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, eine kleine Menge Carbopyrrolsäure. — $Ag.C_7H_5N_2O_3$. Niederschlag, erhalten durch Fällen mit NH_3 und $AgNO_3$.

Methylderivat $C_8H_8N_2O_3 = C_7H_5N_2O_3.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalze $Ag.C_7H_5N_2O_3$ und CH_3J (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 19, 1712). — Blättchen (aus Essigäther). Zersetzt sich bei 160—170° unter Schmelzen. Löslich in Wasser, Alkohol und in warmem Essigäther. Unlöslich in Aether und Ligroïn.

Methylpyrrolalloxan $C_9H_9N_3O_4 = N(CH_3).C_4H_3.C_3O_3.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus völlig reinem Alloxan und Methylpyrrol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 19, 1710. — Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

o-Pyrrolenoxymethylbenzoësäure (Pyrrolenphenylcarbinol-o-Carbonsäure) $C_{12}H_9NO_3 = C_4H_3N : C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei 5stündigem Erhitzen von 5 g Pyrrol mit 11 g Phtalsäureanhydrid und (3 Vol.) Eisessig auf 180—190° (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 17, 2957). Das Produkt wird mit Alkohol ausgekocht und das in den Alkohol übergegangene Anhydrid mit verdünnter Kalilauge

gekocht. Man säuert die alkalische Lösung an und schüttelt sie dann mit Aether aus. — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 174—184°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. Geht, beim Schmelzen und bei wiederholtem Abdampfen mit Wasser, in das Anhydrid über. Liefert mit Hydroxylamin kein Derivat. Zerfällt, beim Behandeln mit Brom und Kalilauge, in Phtalsäure und Tetrabrompyrrol (ANDERLINI, *B.* 21, 2870). — $Ag.C_{12}H_8NO_3$. Krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{13}H_{11}NO_3 = C_{12}H_8NO_3.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 17, 2959). — Monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 104—105°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Beim Kochen mit Wasser entsteht das Anhydrid $C_{12}H_7NO_2$.

Anhydrid (Pyrrolenphtalid) $C_{12}H_7NO_2 = C_4H_3N : C\langle{}^{O}_{C_6H_4}\rangle CO$. Sehr feine, sattgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt in langen, gelben Nadeln. Schmelzp.: 240—241° (C., D., *B.* 17, 2958). Unlöslich in Wasser und in kalter Kalilauge. Geht, beim Kochen mit Kalilauge, in die Säure über. Wenig löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether und Essigsäure. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. Wird von Natriumamalgam zu Pyrrolenhydrophtalid reducirt.

Dibrompyrrolenphtalid $C_{12}H_5Br_2NO_2 = C_4HBr_2N:C_8H_4O_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 8 g Brom in ein warmes Gemisch aus 2 g Pyrrolenphtalid und 15 g Eisessig (ANDERLINI, *B.* 21, 2869). — Kleine, gelbe seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 199°. Schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether. Beim Behandeln mit Brom und Kalilauge entsteht Phtalsäure.

Nitropyrrolenphtalid $C_{12}H_6N_2O_4 = C_4H_2(NO_2)N : C_8H_4O_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von Pyrrolenphtalid in koncentrirte HNO_3 (ANDERLINI, *G.* 18, 151). — Kleine Nädelchen (aus Alkohol). Schwer löslich in heifsem Alkohol, kaum löslich in heifsem Aether. Beim Behandeln mit Brom und Kalilauge entsteht Phtalsäure.

Pyrrolenhydrophtalid $C_{12}H_9NO_2 = C_4H_3N:\overbrace{C.C_6H_4.CH}^{O}.OH$. *Bildung.* Man trägt allmählich 8procentiges Natriumamalgam in ein Gemisch aus 2—3 g Pyrrolenphtalid und 250 g Wasser ein (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 21, 1554). Man filtrirt nach 2—3 Tagen ab, säuert das Filtrat mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung verdunstet man an der Luft. — Hexagonale (FOCK, *B.* 21, 1555) Prismen (aus Aether); Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w.

Säuren $C_{13}H_{11}NO_3 = CH_3.C_4H_2N:C(OH).C_6H_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Durch Erwärmen der Anhydride (s. u.) mit Kalilauge (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 19, 2202). Man säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus.

a. α-Säure. Schmelzp.: 170—172°.

Anhydrid $C_{13}H_9NO_2$. *Bildung.* Man erhitzt 5 g α-Methylpyrrol mit (3 Mol.) Eisessig und 10 g Phtalsäureanhydrid 5 Stunden lang auf 200° (DENNSTEDT, ZIMMERMANN). Man verdunstet die Essigsäure, krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um und reinigt ihn durch mehrfaches Umsublimiren. — Gelbe Nadeln. Erweicht bei 151° und schmilzt bei 157° zu einer dunklen Flüssigkeit.

b. β-Säure. Krystalle (aus Wasser). Bräunt sich bei 150° und schmilzt bei 159° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Löslich in siedendem Wasser und in Aether. Wandelt sich, beim Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser, in das Anhydrid um. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid $C_{13}H_9NO_2$. *Bildung.* Wie das α-Anhydrid aus β-Methylpyrrol, Phtalsäureanhydrid (und Eisessig) bei 200° (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 19, 2201). — Sublimirt in citronengelben Nadeln. Erweicht bei 205° und schmilzt bei 215° zu einer braunen Flüssigkeit. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Aether und Eisessig.

2. Homopyrrolcarbonsäuren $C_6H_7NO_2 = CH_3.C_4H_3.N.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Kaliumverbindungen des rohen Homopyrrols im Kohlensäurestrome auf 180—200° entstehen α- und β-Homopyrrolcarbonsäure (CIAMICIAN, *B.* 14, 1056). $2C_5H_6NK + CO_2 = C_6H_5NO_2.K_2 + C_5H_7N$. Das Produkt wird angesäuert, die freien Säuren durch Aether ausgezogen und die Säuren durch Darstellung der Bleisalze getrennt. — Beide Säuren zerfallen, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und α-, resp. β-Homopyrrol.

1. **α-Säure.** Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 169,5°. Liefert ein leicht lösliches Bleisalz.

2. **β-Säure.** Krystallkrusten. Schmelzp.: 142,4°. Zersetzt sich theilweise schon beim Kochen mit Wasser. Liefert ein schwerlösliches Bleisalz.

3. Säuren $C_7H_9NO_2$.

1. 2,4-**Dimethylpyrrol-3-Carbonsäure** $(CH_3)_2.C_4H_2N.CO_2H$ ($N : CH_3 : CH_3 : CO_2H = 1 : 2 : 4 : 3$). *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Erhitzen des Monoäthylesters der 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-Dicarbonsäure (Knorr, *A.* 236, 325). — Krystallinische Flocken. Schmilzt bei 183° und zerfällt dabei glatt in CO_2 und Dimethylpyrrol. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Dimethylacetylpyrrol $CH_3.CO.C_4H_2N(CH_3)_2$ (Schmelzp.: 122°).

Aethylester $C_9H_{13}NO_2 = C_7H_8NO_2.C_2H_5$. Krystallmasse. Schmelzp.: 75—76°. Siedep.: 291° (kor.) (Knorr). Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2,4-**Dimethylpyrrol-3-Carbonsäureanilid** $C_{13}H_{14}N_2O =$ $NH\langle{CH \quad C.CH_3 \atop C(CH_3) : C.CO.NH.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-Dicarbonsäureanilid $NH\langle{C(CO_2H):C.CH_3 \atop C(CH_3) : C.CO.NH.C_6H_5}$ für sich oder beim Kochen desselben mit verdünnter H_2SO_4 (Knorr, *A.* 236, 329). — Amorph. Schmelzp.: 80°. Nicht destillirbar. Giebt die Fichtenspahnreaktion.

2,4-**Tetramethylpyrokoll** $C_{14}H_{14}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_4HN\langle{CO \atop CO}\rangle N.C_4H(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben 2,4-Dimethylpyrrol, beim Erhitzen des Anhydrides der 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-Dicarbonsäure oberhalb 300° (Magnanini, *B.* 21, 2877). $2C_8H_9NO_4 = C_{14}H_{14}N_2O_2 + 2CO_2 + 2H_2O$. Wird leichter erhalten durch trockene Destillation des Kupfersalzes jener Säure (M.). — Trimetrische (Negri, *B.* 21, 2878) Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 272—272,5°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether und Ligroïn, wenig in Alkohol, ziemlich leicht in Essigsäure, sehr leicht in $CHCl_3$. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, m-Tetramethylpyrroyl-Pyrrolcarbonsäure $C_{14}H_{16}N_2O_3$.

m-Tetramethylpyrroyl-Pyrrolcarbonsäure $C_{14}H_{16}N_2O_3 = CO_2H.C_4H(CH_3)_2.N.CO.C_4H(CH_3)_2.NH$. *Bildung.* Beim Kochen von Tetramethylpyrokoll mit alkoholischem Kali bis Lösung erfolgt (Magnanini, *B.* 22, 36). $C_{14}H_{14}N_2O_2 + H_2O = C_{14}H_{16}N_2O_3 + NH_3$. Man verdünnt mit Wasser, verjagt den Alkohol und fällt die filtrirte Lösung durch Essigsäure. — Verliert gegen 145° CO_2. Geht durch längeres Kochen mit wässeriger Kalilauge in m-Dimethylpyrrol-α-Carbonsäure $C_7H_9NO_2$ über. — Die Salze zerfallen, beim Erwärmen mit Wasser, leicht unter Bildung von Tetramethylpyrokoll. $Ba(C_{14}H_{15}N_2O_3)_2$. Tafeln.

Methylester $C_{15}H_{18}N_2O_3 = C_{14}H_{15}N_2O_3.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (Magnanini, *B.* 22, 36). — Monokline (Negri, *B.* 22, 27) Tafeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 163—163,5. Leicht löslich in $CHCl_3$, weniger in Essigäther und Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Entwickelt oberhalb des Schmelzpunktes Tetramethylpyrokoll.

2. 2,4-**Dimethylpyrrol-5-Carbonsäure** $NH\langle{C(CH_3) : CH \atop C(CO_2H) : C.CH_3}$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von 1 Thl. Tetramethylpyrroylpyrrolcarbonsäure mit 4 Thln. KOH und 20 Thln. Wasser (Magnanini, *B.* 21, 38). $C_{14}H_{16}N_2O_3 + H_2O = 2C_7H_9NO_2$. Man fällt mit Essigsäure, löst den Niederschlag in Benzol und fällt mit Ligroïn. — Schmilzt unter Zersetzung bei 137°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, theilweise in CO_2 und Dimethylpyrrol. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen m-Dimethylacetylpyrrol und wenig Tetramethylpyrokoll.

3. 2,5-**Dimethylpyrrol-3-Carbonsäure** $NH\langle{C(CH_3) : CH \atop C(CH_3) : C.CO_2H}$. *Bildung.* β-Dimethylpyrroldicarbonsäuremethylester zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Dimethylpyrrolmonocarbonsäureester (Knorr, *B.* 18, 1565). Man verseift den Ester durch Natronlauge. — Feine Nädelchen. Zerfällt bei 210—213° in CO_2 und 2,5-Dimethylpyrrol. Das Ammoniaksalz wird durch Eisenchlorid dunkelkirschroth gefärbt. — Das Silbersalz zersetzt sich, beim Erwärmen, mit Spiegelbildung.

Aethylester $C_9H_{13}NO_2 = C_7H_8NO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Dimethylpyrroldicarbonsäuremonoäthylester (Knorr, *B.* 18, 1564). — Schmelzp.: 117—118°; Siedep.: 290° bei 731 mm.

2. Monocarbonsäure $C_nH_{2n-5}NO_3$ der Basen $C_nH_{2n-3}N$.

Oxydimethylpyrrolcarbonsäure $C_7H_9NO_3 = OH.N\langle{C(CH_3) : C.CO_2H \atop C(CH_3) : CH}$. *Bildung*

Bei mehrstündigem Kochen von Oxydimethylpyrroldicarbonsäureester mit Natronlauge (KNORR, *A.* 236, 300). $C_8H_7NO_5(C_2H_5)_2 + 3NaOH = C_7H_8NO_3.Na + 2C_2H_5.OH + Na_2CO_3$. — Derbe Kryställchen (aus Wasser). Zerfällt bei 138° und auch bei längerem Kochen mit Wasser in CO_2 und Oxydimethylpyrrol. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-7}NO_3$ der Basen $C_nH_{2n-3}N$.

1. Pyrroylcarbonsäure $C_6H_5NO_3 + H_2O = NH.C_4H_3.CO.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Eingießen einer Lösung von 14 g $KMnO_4$ (in 500 ccm Wasser) in eine warme Lösung von 5 g Pseudoacetylpyrrol in 500 ccm Wasser und etwas Kali (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 16, 2350). Man kocht auf, filtrirt, schüttelt das Filtrat mit Aether aus, dampft dann ein, säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt 12—14 Mal mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird nur zum Theil abdestillirt, den Rest läßt man an der Luft verdunsten und reinigt die ausgeschiedene Säure durch Umkrystallisiren aus Benzol. — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 74—76°. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Die wasserfreie Säure ist gelb; sie fängt bei 111—113° an sich zu zersetzen. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heißem. Die wässerige Lösung wird durch Bleizucker nicht gefällt. Sie wird von Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Löst sich in warmer Salzsäure mit intensiv karminrother Farbe (charakteristisch); die Lösung wird auf Zusatz von Alkali gelbgrün. — $Ag.C_6H_4NO_3$. Die mit NH_3 nahezu neutralisirte Lösung der Säure giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag, der aus heißem Wasser in langen Nadeln krystallisirt.

Methylester $C_7H_7NO_3 = C_6H_4NO_3.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 17, 2949). — Kleine monokline Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 70—72°. Siedet unter merklicher Zersetzung bei 285°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol, wenig in Wasser, unlöslich in Ligroïn. Giebt mit $AgNO_3$ und etwas NH_3 einen gelben Niederschlag.

Methylpyrrylglyoxylsäure $C_7H_7NO_3 = CH_3.N\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\C(CO.CO_2H):CH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Man kocht 5 g Methylacetylpyrrol $CH_3.CO.C_4H_3.N(CH_3)$, vertheilt in 500 g alkalihaltigem Wasser, mit der Lösung von 15,5 g $KMnO_4$ in 500 g Wasser (VARDA, *B.* 21, 2872). Man verjagt das freie Methylacetylpyrrol durch Wasserdampf, säuert den Rückstand an und schüttelt mit Aether aus. — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 141—142,5° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2, Methylpyrrol u. s. w. — Ag.Ā. Niederschlag.

Dibrommethylpyrrylglyoxylsäure $C_7H_5Br_2NO_3 = CH_3.N\left\langle\begin{matrix}CH=\!=\!=CBr\\C(CO.CO_2H):CBr\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Versetzen einer warmen, eisessigsauren Lösung von Methylpyrrylglyoxylsäure mit überschüssigem Brom (VARDA, *G.* 21, 2873). — Schwefelgelbe, kleine Prismen (aus Benzol). Wird von rauchender Salpetersäure zu Dibrommaleïnmethylimid $C_4Br_2O_2.N.CH_3$ oxydirt.

2. Methylpyrrylketoncarbonsäure (Pseudoacetylcarbopyrrolsäure) $C_7H_7NO_3 = CH_3.CO.C_4H_3N.CO_2H$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von Carbopyrrolsäuremethylester mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 250—260° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1156). Der gebildete Methylester wird durch Kali verseift, die alkalische Lösung mit H_2SO_4 übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. — Glasglänzende Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 186°. Sublimirbar. Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, wenig löslich in siedendem Toluol, unlöslich in Ligroïn. Wird von $KMnO_4$ zu Pyrrolketondicarbonsäure $CO_2H.CO.C_4H_3N.CO_2H$ oxydirt. Zerfällt, beim Glühen mit K_2CO_3, in CO_2 und Methylpyrrylketon. — Ca.$\bar{A}_2$ + $7H_2O$. Große, trikline Prismen, die alles Wasser über H_2SO_4 verlieren. — Ag.Ā. Pulveriger Niederschlag.

Methylester $C_8H_9NO_3 = C_7H_6NO_3.CH_3$. Lange, glänzende Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 113° (C., S., *B.* 17, 1156). Löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit $AgNO_3$ und etwas NH_3 einen Niederschlag des Salzes $C_8H_8NO_3.Ag$.

Methyldibrompyrrylketonsäuremethylester $C_8H_7Br_2NO_3 = CH_3.CO.C_4HBr_2N.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Einblasen von Brom in eine warme, verdünnte, wässerige Lösung von Pseudoacetylcarbopyrrolsäuremethylester (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 2603).

3. Dimethylacetylpyrrolcarbonsäure $C_9H_{11}NO_3 = NH\langle{C(CH_3) \cdot C.CO_2H \atop C(CO.CH_3):C.CH_3}$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei 5—6stündigem Erhitzen auf 200° von 1 Thln. Dimethylpyrroldicarbonsäuremonoäthylester $NH\langle{C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5 \atop C(CO_2H):C.CH_3}$ mit 5 Thl. Essigsäureanhydrid (MAGNANINI, *B.* 21, 2865). — Kleine Warzen (aus Alkohol). Schmilzt bei 152 bis 158°, dabei in CO_2 und Dimethylacetylpyrrol $CH_3.CO.C_6H_8N$ zerfallend. Sublimirt im Vakuum fast unverändert. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in Aether, $CHCl_3$, Aceton, Ligroïn und Benzol. Leicht löslich in warmer Essigsäure. Giebt mit Isatin und Vitriolöl, in der Wärme, eine grüne Färbung.

Aethylester $C_{11}H_{15}NO_3 = C_9H_{10}NO_3.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 142—143° (MAGNANINI, *B.* 21, 2866). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn.

4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-7}NO_4$ der Basen $C_nH_{2n-3}N$.

Ester von Säuren $C_nH_{2n-7}NO_4$ entstehen beim Erwärmen von Acetessigsäureester mit Aldehyden $C_nH_{2n}O$ und Ammoniak. $2C_4H_5O_3.C_2H_5 + C_2H_4O + NH_3 = NH\langle{C(CH_3):C(CO_2.C_2H_5) \atop C(CH_3):C(CO_2.C_2H_5)}\rangle CH.CH_3 + 3H_2O$. Die gebildeten Ester verlieren, beim Behandeln mit Oxydationsmitteln (salpetrige Säure, in Gegenwart von Alkohol), leicht zwei Atome Wasserstoff und gehen in Ester der Pyridindicarbonsäuren über.

$$NH\langle{C(CH_3):C(CO_2.C_2H_5) \atop C(CH_3):C(CO_2.C_2H_5)}\rangle CH.CH_3 + O = N\langle{C(CH_3):C(CO_2.C_2H_5) \atop C(CH_3):C(CO_2.C_2H_5)}\rangle C.CH_3 + H_2O.$$

Ester der Säure $C_nH_{2n-7}NO_4$ entstehen auch beim Erwärmen der essigsauren Lösungen von Diacetbernsteinsäureestern mit NH_3 oder primären Basen. $CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CO_2.C_2H_5).CO.CH_3 + NH_3 = NH[C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5]_2 + 2H_2O$.

1. Pyrroldicarbonsäure $C_6H_5NO_4 = NH.C_4H_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Pyrrolketondicarbonsäure mit Kali (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 19, 1959). Man säuert die Schmelze mit verdünnter H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Krusten (aus wässerigem Alkohol). Schwärzt sich gegen 260° und zerfällt, unter theilweiser Sublimation, in CO_2 und Pyrrol. Löslich in Aether, Aceton, heifsem Wasser und heifsem Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. — $Ag_2.C_6H_3NO_4$. Käsiger Niederschlag.

Methylester $C_7H_9NO_4 = CO_2H.C_4H_3N.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Dimethylester, aus dem Silbersalz und CH_3J (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 2601). — Schmelzp.: 243°. Löslich in Soda (Trennung vom Dimethylester).

Dimethylester $C_8H_9NO_4 = C_6H_3NO_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 19, 1960). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in siedendem Wasser.

Der **Diäthylester** bildet lange Nadeln. Schmelzp.: 82° (C., S.).

Triäthyldicarbopyrrolamid $C_{12}H_{19}N_3O_2 = (NH.C_2H_5.CO)_2.C_4H_2.N(C_2H_5)$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Destillation von schleimsaurem Aethylamin (BELL, *B.* 10, 1864). — Nadeln. Schmelzp.: 229—230°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in koncentrirten Säuren. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert, zerfällt aber beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr auf 130°, in Aethylamin und

Aethyldicarbopyrrolsäure $C_8H_9NO_4 = (CO_2H)_2.C_4H_2.N(C_2H_5)$. Diese Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln. Zerfällt bei 250° in CO_2 und Aethylpyrrol, ohne zu schmelzen, dieselbe Zerlegung erfolgt durch koncentrirte Säuren in der Kälte. Unlöslich in Wasser. — Das Silbersalz $Ag_2.C_8H_7NO_4$ ist in Wasser unlöslich.

Dibrompyrroldicarbonsäure $C_6H_3Br_2NO_4 = NH.C_4Br_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Siehe den Dimethylester (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 2601). Man kocht den Dimethylester mit verdünnter Kalilauge. — Löst sich in kalter, rauchender HNO_3 unter Bildung von Dibromdinitropyrrol.

Dimethylester $C_8H_7Br_2NO_4 = C_6HBr_2NO_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einblasen von Bromdämpfen in eine warme Lösung von 3 g Pyrroldicarbonsäuredimethylester in 1 l Wasser (CIAMICIAN, SILBER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in Aether. Löst sich in kalter, rauchender Salpetersäure unter Bildung eines Körpers $C_4H_4BrNO_4$.

Verbindung $C_4H_4BrNO_4 = Br.CO.C(N.OH).CO_2.CH_3$ (?). *Bildung.* Beim Auflösen von 2 g Dibrompyrroldicarbonsäuredimethylester in 40 g, auf —18° abgekühlter, Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 2601). Man fällt die Lösung mit 400 ccm Eiswasser, giebt 30 g KOH hinzu und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung an der Luft, wäscht den Rückstand mit Wasser, löst ihn in heifsem Benzol und fällt mit Ligroïn. — Krystallinisch. Schmilzt bei 168—171° unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn, löslich in Alkohol und Aether. Reagirt sauer; zerlegt Carbonate.

2. Säuren $C_8H_9NO_4$.

1. α-2,4-**Dimethylpyrroldicarbonsäure** $NH\langle{C(CH_3):C.CO_2H \atop C(CO_2H):\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Der Diäthylester dieser Säure entsteht beim Eintragen von 1 Thl. Zinkstaub in eine Lösung von 1 Thl. Isonitroso-β-Imidobuttersäureester (dargestellt durch Versetzen einer kalten, verdünnten, schwefelsauren Lösung von β-Imidobuttersäureester mit 1 Mol. Natriumnitrit) in verdünnter Essigsäure (KNORR, *B.* 17, 1638). $2NH:C(CH_3).C(NOH).CO_2.C_2H_5 + 6H = C_8H_7NO_4(C_2H_5)_2 + NH_3 + 2NH_2(OH)$. Man filtrirt rasch vom Zinkstaub und zerlegt den auskrystallisirenden Diäthylester durch alkoholisches Kali. Der Diäthylester entsteht in gröfserer Menge beim Reduciren eines Gemisches gleicher Moleküle Acetessigester und β-Amidocrotonsäure mit Zinkstaub und Eisessig (KNORR, *B.* 18, 1566). — Prismen. Schmilzt bei 197° unter starker Kohlensäureentwickelung. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Beim Erhitzen des Diäthylesters mit alkoholischem Kali auf 150° entsteht 2,4-Dimethylpyrrol C_6H_9N.

Monoäthylester $C_{10}H_{13}NO_4 = C_8H_8NO_4(C_2H_5)$. *Bildung.* Das Kaliumsalz des Esters entsteht beim Kochen des Diäthylesters mit alkoholischem Kali (KNORR, *B.* 17, 1638). — Feine Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

Diäthylester $C_{12}H_{17}NO_4 = C_8H_7NO_4(C_2H_5)_2$. Verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 130° (KNORR, *B.* 17, 1638). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. β-2,5-**Dimethylpyrroldicarbonsäure** $NH\langle{C(CH_3):C.CO_2H \atop C(CH_3):\dot{C}.CO_2H}$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Erwärmen von Diacetbernsteinsäureester mit NH_3 (KNORR, *B.* 18, 302, 1559). $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 + NH_3 = C_{12}H_{17}NO_4 + 2H_2O$. Man kocht den Diäthylester $^1/_2$ Stunde lang mit alkoholischem Kali, versetzt dann mit Wasser, kocht den Alkohol fort und fällt mit verdünnter H_2SO_4. Den Niederschlag löst man in Natron und fällt durch Essigsäure den Monoäthylester und dann durch H_2SO_4 die freie Säure. — Flache Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 250—251°, dabei glatt in CO_2 und Dimethylpyrrol zerfallend. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Kochen mit starker Salzsäure. — Das neutrale Ammoniaksalz wandelt, sich beim Kochen mit Wasser, in das saure Salz um. — $Ba(C_8H_8NO_4)_2$ (bei 110°) Kleine Nadeln. Löslich in Wasser. — $Cu(C_8H_8NO_4)_2 + 3H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Feine, grüne Nädelchen, erhalten durch Versetzen von $NH_4.C_8H_8NO_4$ mit $CuSO_4$.

Monoäthylester $C_{10}H_{13}NO_4 = C_8H_8NO_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Siehe die Säure (KNORR, *B.* 18, 1562). — Feine, moosartig verzweigte Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 227°, dabei in CO_2 und Dimethylpyrrolcarbonsäureester zerfallend. Leicht löslich in Natron und Soda und daraus durch Säuren (sogar CO_2) fällbar. — Das Ammoniumsalz verliert, beim Kochen mit Wasser, alles NH_3.

Diäthylester $C_{12}H_{17}NO_4 = C_8H_7NO_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man vermischt die Lösung von (1 Mol.) Diacetbernsteinsäurediäthylester und (1 Mol.) NH_3 in starker Essigsäure, erwärmt gelinde und fällt mit Wasser und NaOH. Der Niederschlag wird mit Wasser und Alkali gewaschen. — Eisblumenartige Gebilde (aus Eisessig). Schmelzp.: 99°. Destillirt nicht unzersetzt an der Luft; destillirt unzersetzt im Vakuum. Unlöslich in Wasser und Alkalien; leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether. — $K.C_{12}H_{16}NO_4$. Haarfeine Nadeln, gebildet durch Vermischen der koncentrirten, alkoholischen Lösungen (gleicher Moleküle) des Diäthylesters und KHO. Wasser spaltet den Diäthylester ab. — $(C_{12}H_{17}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle.

1,2,5-**Trimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäure** $C_9H_{11}NO_4 = CH_3.N[C(CH_3):C.CO_2H]_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Erwärmen der essigsauren Lösungen von Diacetbernsteinsäureester und Methylamin (KNORR, *B.* 18, 307; *A.* 236, 303). Man kocht den gebildeten Ester einige Sekunden lang mit überschüssigem alkoholischem Kali, löst das gefällte und abfiltrirte Kaliumsalz in heifsem Wasser und fällt mit Essigsäure. — Feine Nadeln. Zerfällt bei 258—260° in CO_2 und Trimethylpyrrol. Unlöslich in Wasser,

schwer löslich in Aether, löslich in Alkohol. — $Ba.C_9H_9NO_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $Co(C_9H_{10}NO_4)_2$.

Diäthylester $C_{13}H_{19}NO_4 = C_9H_9NO_4(C_2H_5)_2$. Derbe Krystalle. Schmelzp.: 72° (KNORR, *B.* 18, 303; *A.* 236, 303).

1,2,5-**Phenyldimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäure** $C_{14}H_{13}NO_4 = C_6H_5.N[C(CH_3):C.CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Erwärmen der essigsauren Lösungen von Diacetbernsteinsäurediäthylester und Anilin (KNORR, *B.* 18, 303; *A.* 236, 305). — Pulver. Zerfällt bei 224° in CO_2 und Phenyldimethylpyrrol. — $Ca(C_{14}H_{12}NO_4)_2$. Deutliche Prismen. — $Ca.C_{14}H_{11}NO_4$. Kleine Krystalle.

Diäthylester $C_{18}H_{21}NO_4 = C_{14}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 37—38°. Siedep.: 280° bei 500 mm (KNORR).

p-Tolyldimethylpyrroldicarbonsäure $C_{15}H_{15}NO_4 = CH_3.C_6H_4.N[C(CH_3):C.CO_2H]_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus Diacetbernsäureester und p-Toluidin (KNORR, *B.* 18, 304). — Nadeln (aus Eisessig). Zerfällt bei etwa 250° in CO_2 und p-Tolyldimethylpyrrol. — $K_2.\bar{A}$. — $Ag.C_{15}H_{14}NO_4$.

Diäthylester $C_{19}H_{23}NO_4 = C_{15}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. Tafeln. Schmelzp.: 67° (KNORR).

Naphtyl-2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäure $C_{18}H_{15}NO_4 = C_{10}H_7.N[C(CH_3):C.CO_2H]_2$. a. α-Naphtylderivat. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus Diacetbernsteinsäureester und α-Naphtylamin (KNORR, *A.* 236, 307). — Lange Nadeln. Zersetzt sich bei 244° in CO_2 und Naphtyldimethylpyrrol. — $K_2.C_{18}H_{13}NO_4$. Seideglänzendes Pulver. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_{18}H_{13}NO_4$. Moosartige Krystalle. — $Ag.C_{18}H_{14}NO_4$. Flockiger Niederschlag, der, nach dem Aufkochen, krystallinisch wird.

Diäthylester $C_{22}H_{23}NO_4 = C_{18}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. Krystalle (aus Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 91—92° (KNORR).

β-Naphtylderivat. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus Diacetbernsteinsäureester und β-Naphtylamin (KNORR, *B.* 18, 304; *A.* 236, 306). — Schwer löslich. Zerfällt oberhalb 260° in CO_2 und β-Naphtyldimethylpyrrol. — $Ba(C_{18}H_{14}NO_4)_2$. Flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $Ba.C_{18}H_{13}NO_4$. Krystallpulver.

Diäthylester $C_{22}H_{23}NO_4 = C_{18}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 124° (KNORR).

Phenyldimethylpyridazindicarbonsäure $C_{14}H_{14}N_2O_4$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus Diacetbernsteinsäureester und Phenylhydrazin, in essigsaurer Lösung KNORR, *B.* 18, 304). — Nadeln.

Diäthylester $C_{18}H_{22}N_2O_4 = C_{14}H_{12}N_2O_4(C_2H_5)_2$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 127°.

3. 2,4-**Dimethylpyrrol-3,5-Dicarbonsäure** $NH\langle{C(CH_3):C.CO_2H \atop C(CO_2H):C.CH_3}$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln der essigsauren Lösung von Acetessigester und Nitrosoacetessigester mit Zinkstaub (KNORR, *A.* 236, 317). Entsteht auch bei der Reduktion eines Gemenges von Paramidoacetessigester oder Methylamidoacetessigester und Nitrosoacetessigester (KNORR). — *Darstellung.* In die Lösung von 7 Thln. Acetessigsäureäthylester in starker Essigsäure gieſst man, unter Abkühlen, die koncentrirte Lösung von 2 Thln. $NaNO_2$ und trägt dann allmählich 25 Thle. Zinkstaub ein. Man kocht auf, filtrirt heiſs, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus starker Essigsäure um. Man zerlegt den erhaltenen Ester durch Kochen mit wässeriger Natronlauge. — Krystallinische Flocken. Zerfällt bei 260°, ohne zu schmelzen, glatt in CO_2 und Dimethylpyrrol. Dieselbe Zerlegung erfolgt beim Kochen mit Mineralsäuren. Geht, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, in das Anhydrid $C_8H_7NO_3$ über. Reducirt, beim Kochen, ammoniakalische Silberlösung. — Die Salze sind meist amorphe Niederschläge.

Monoäthylester $C_{10}H_{13}NO_4 = C_8H_8NO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Man kocht den Diäthylester mit alkoholischem Kali, bis die Lösung durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Dann lässt man erkalten, filtrirt, fällt das Filtrat durch Aether und zerlegt den Niederschlag durch heiſse Essigsäure (KNORR, *A.* 236, 322). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 202° unter Abgabe von CO_2. Zerfällt in höherer Temperatur in CO_2 und Dimethylpyrrolcarbonsäure. Fast unlöslich in Wasser. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, den Ester des Anhydrids $C_8H_7NO_3$. Erhitzt man mit Essigsäureanhydrid auf 200°, so entsteht Dimethylacetylpyrrolcarbonsäureester $C_9H_{10}NO_3.C_2H_5$. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{12}H_{17}NO_4 = C_8H_7NO_4(C_2H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 134—135° (KNORR). Unlöslich in Wasser, Alkalien und in starker Salzsäure. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwer in Aether und Ligroïn. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl; zerfällt, beim Erwärmen damit, glatt in Alkohol, CO_2 und Dimethylpyrrol. Liefert mit alkoholischem Kali einen Niederschlag $K.C_{12}H_{16}NO_4$.

Anhydrid $C_8H_7NO_3 = {CO_2H.C - C.CH_3 \atop CH_3.\ddot{C}\diagdown\diagup\ddot{C}} \atop N.CO$. *Bildung.* Bei 3—4 stündigem Kochen von

2,4-Dimethylpyrrol-3,5-Dicarbonsäure mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid (MAGNANINI, *B.* 21, 2876). Man destillirt das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum ab, wäscht den Rückstand mit siedendem Wasser, löst ihn dann in Soda und fällt mit Essigsäure. — Pulver. Bräunt sich bei 300° und zerfällt bei stärkerem Erhitzen unter Abspaltung von Dimethylpyrrol und Dimethylpyrokoll. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Essigsäure. — Die Salze sind wenig löslich. — $Mg.\bar{A}_2$. Niederschlag, aus glänzenden Nädelchen bestehend. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_3 = C_8H_6NO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von (1 Thl.) 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-Dicarbonsäuremonoäthylester mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid (MAGNANINI, *B.* 21, 2877). — Wenig lösliche Nadeln. Schmilzt gegen 270°.

2,4-**Dimethylpyrroldicarbonsäuremonoanilid** $C_{14}H_{14}N_2O_3 = NH.C_4(CH_3)_2(CO_2H).CO.NH.C_6H_5$. a. 3-**Anilid** $(NH.CH_3.CO.CH_3.CO_2H)$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung gleicher Moleküle Acetessigsäureanilid und Nitrosoacetessigsäureäthylester, unter Abkühlen, mit Zinkstaub (KNORR, *A.* 236, 327). Man versetzt mit Wasser und zerlegt den gefällten Ester durch Kochen mit alkoholischem Kali. — Feine Nädelchen. Erweicht bei 180° und zerfällt bei 198° in CO_2 und Dimethylpyrrol-3-Carbonsäureanilid; ebenso beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4.

Aethylester $C_{16}H_{18}N_2O_3 = C_{14}H_{13}N_2O_3.C_2H_5$. Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 216° (KNORR). Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, 2,4-Dimethylpyrrol.

b. 5-**Anilid** $(NH.CH_3.CO_2H.CH_3.CO)$. **Aethylester** $C_{16}H_{18}N_2O_3 = C_{14}H_{13}N_2O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine eisessigsaure Lösung von 1 Mol. Nitrosoacetessiganilid und Acetessigsäureäthylester (KNORR, *A.* 236, 330). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, 2,4-Dimethylpyrrol.

2,4-**Dimethylpyrrol-3,5-Dicarbonanilid** $C_{20}H_{19}N_3O_2 = NH.C_4(CH_3)_2(CO.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Nitrosoacetessiganilid und Acetessiganilid mit Zinkstaub und Eisessig (KNORR, *A.* 236, 331). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 255°. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, 2,4-Dimethylpyrrol.

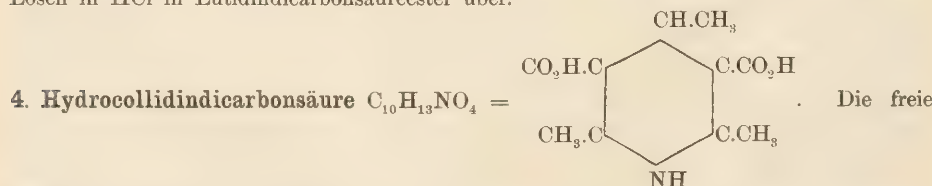
3. Säuren $C_9H_{11}NO_4$.

1. **Dimethylpyrrolcarbonessigsäure** $NH\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):C.CH_2.CO_2H\\ C(CH_3):\dot{C}.CO_2H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht durch Kochen einer eisessigsauren Lösung von Diacetglutarsäureester mit NH_3 (KNORR, *B.* 19, 48). $(CO_2.C_2H_5).CH_2.CH(C_2H_3O).CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5 + NH_3 = C_9H_9NO_4(C_2H_5)_2 + 2H_2O$. Man verseift den Ester durch Natronlauge. — Feine Prismen. Schmilzt bei 196° unter Abgabe von CO_2. Kocht man die Säure oder ihren Ester mit verdünnter H_2SO_4 und einen Fichtenspahn, so färbt sich dieser intensiv roth.

Diäthylester $C_{13}H_{19}NO_4 = C_9H_9NO_4(C_2H_5)_2$. Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 109—110° (KNORR). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

2. **Hydrolutidindicarbonsäure** $(CH_3)_2.C_5H_3N(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{13}H_{19}NO_4 = C_9H_9NO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Lutidindicarbonsäureester, bei 2stündigem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von 20 g Acetessigester mit 20 g $ZnCl_2$ und 4 g Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4$ (GRIESS, HARROW, *B.* 21, 2740). Man wäscht das Produkt mit Wasser und löst es in der kleinsten Menge kochenden Alkohols. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt zunächst der Hydrolutidindicarbonsäureester aus. — Vierseitige Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 170°. Nicht destillirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$. Geht durch Oxydation und schon durch Lösen in HCl in Lutidindicarbonsäureester über.

4. Hydrocollidindicarbonsäure $C_{10}H_{13}NO_4$ =



. Die freie Säure scheint nicht zu existiren.

Dimethylester $C_{12}H_{17}NO_4 = C_{10}H_{11}NO_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Acetessigsäuremethylester und Aldehydammoniak (HANTZSCH, *B.* 16, 1946). — *Darstellung.* Siehe den Aethylester. — Gleicht dem Aethylester. Schmelzp.: 156°. Zerfällt durch HCl, leichter als der Aethylester, in CO_2 und Hydrocollidincarbonsäureester.

Diäthylester $C_{14}H_{21}NO_4 = C_{10}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 52 Thln. Acetessigester mit 13,5 Thln. Aldehydammoniak (HANTZSCH, *A.* 215, 8).

$2C_4H_5O_3.C_2H_5 + C_2H_4O.NH_3 = C_{14}H_{21}NO_4 + 3H_2O$. Man verwendet zu jeder Operation 200—300 g Material. So wie die Einwirkung beginnt, unterbricht man das Erwärmen und kocht nur zum Schluss einige Minuten lang. Das noch warme Gemisch klärt man durch Zusatz von Alkohol, saugt die bald niederfallenden Krystalle ab, wäscht sie mit Wasser und löst sie in möglichst wenig siedendem Alkohol (R. MICHAEL, *A.* 225, 123). Entsteht auch beim Versetzen von Imidobuttersäureester (dargestellt aus Acetessigester und NH_3) mit Paraldehyd und etwas Schwefelsäure (COLLIE, *A.* 226, 314). $2C_4H_6NO_2.C_2H_5 + C_2H_4O = C_{14}H_{21}NO_4 + H_2O + NH_3$. — Kompakte Tafeln (aus Alkohol) mit hellblauer Fluorescenz. Schmelzp.: 131°. Siedet oberhalb 315° unter starker Zersetzung. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Kaum löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aether und CS_2, leichter in Benzol, sehr reichlich in siedendem Alkohol und äufserst leicht in $CHCl_3$. Wird durch kochende, wässerige Kalilauge nicht verändert und von alkoholischem Ammoniak bei 150° nicht angegriffen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt totale Zersetzung in $CO_2.NH_3$ u. s. w. ein. Unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, liefert kein Platindoppelsalz. Unzersetzt löslich in kalter konc. HCl oder H_2SO_4. Chlor, in eine Lösung des Esters eingeleitet, erzeugt Heptachlorhydrocollidindicarbonsäureester; mit Brom entsteht Dibromhydrocollidindicarbonsäureesterdibromid. Salpetrige Säure oxydirt zu Collidindicarbonsäure. Dieser Körper entsteht auch beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Hydrocollidindicarbonsäureester. Erwärmt man Letzteren mit Salzsäure von 25%, so tritt Spaltung in CO_2, C_2H_5Cl und Hydrocollidinmonocarbonsäureester ein. Beim Erhitzen von Hydrocollidindicarbonsäureester mit verdünnter HCl auf 120—130° werden CO_2, C_2H_5Cl, Hydrocollidin $C_8H_{13}N$, ein Körper $C_8H_{14}O_2$ und das Keton $C_8H_{12}O$ gebildet. Zerfällt, beim Kochen mit rauchender Salzsäure, in CO_2, NH_3, C_2H_5Cl, Aceton und Aldehyd. $C_{14}H_{21}NO_4 + 3H_2O + 3HCl = 2CO_2 + NH_4Cl + 2C_2H_5Cl + 2C_3H_6O + C_2H_4O$.

Heptachlorhydrocollidindicarbonsäurediäthylester $C_{14}H_{14}Cl_7NO_4 = C_8H_4Cl_7N(CO_2.C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man sättigt eine Lösung von Hydrocollidindicarbonsäureester in $CHCl_3$ mit trockenem Chlor, entfernt HCl und das überschüssige Chlor durch einen Luftstrom, destillirt das Chloroform ab und löst den Rückstand in siedendem Alkohol (HANTZSCH). — Feine, wollige Nädelchen. Schmelzp.: 152°. Löst sich sehr leicht und unzersetzt in rauchender Salpetersäure. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Scheidet, beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung, KCl ab.

Dibromhydrocollidindicarbonsäureäthylesterdibromid $C_{14}H_{19}Br_4NO_4 = C_8H_9Br_2.N(CO_2.C_2H_5)_2.Br_2$. *Darstellung.* Man übergiefst Hydrocollidindicarbonsäureester mit CS_2 und setzt so lange eine Lösung von Brom in CS_2 hinzu, bis die Flüssigkeit einige Minuten lang eine schwachrothe Färbung behält. Dann verdunstet man den CS_2 in flachen Schalen und krystallisirt den Rückstand aus warmem Alkohol um (HANTZSCH). — Gelbe, stark glänzende, dicke Prismen (aus verdünnten, alkoholischen Lösungen). Schmelzp.: 88°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, äufserst leicht in heifsem. Wird von kochender, rauchender Salzsäure, sowie von salpetriger Säure nicht angegriffen. Alkoholisches Kali scheidet sofort KCl und K_2CO_3 aus. Gewöhnliche koncentrirte Salpetersäure wirkt nicht ein, mit rauchender Salpetersäure entsteht aber Tetrabromhydrocollidindicarbonsäureester.

Tetrabromhydrocollidindicarbonsäurediäthylester $C_{14}H_{17}Br_4NO_4 = C_8H_7Br_4.N(CO_2.C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man versetzt das Bromid $C_{14}H_{19}Br_4NO_4$ (s. o.) tropfenweise mit rother, rauchender Salpetersäure, zerstört die überschüssige Salpetersäure durch Alkohol und giebt noch so viel Alkohol hinzu, dass beim Kochen sich alles löst (HANTZSCH). — Nadeln. Schmelzp.: 102°. Verhält sich gegen HCl und Alkalien wie das Bromid $C_{14}H_{19}Br_4NO_4$.

5. Säuren $C_{11}H_{15}NO_4$.

1. **Säure** $N(CH_3)C_5H(CH_3)_3(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{15}H_{23}NO_4 = C_{11}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Methylamidooxybuttersäureäthylester (s. Bd. I, S. 543) Paraldehyd und H_2SO_4 (KUCKERT, *B.* 18, 620). Entsteht auch in kleiner Menge bei der Einwirkung von Methylamin auf ein Gemisch aus Acetessigsäureäthylester und Aldehyd (HANTZSCH, *B.* 18, 2580). — Blau fluorescirende Krystalle. Schmelzp.: 86°.

2. **Hydroparvolindicarbonsäure** $(CH_3)_2.C_5H_2N(C_2H_5)(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{15}H_{23}NO_4 = C_{11}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von 45 g Acetessigsäurediäthylester mit 10 g Propionaldehyd und (etwas mehr als 1 Mol.) alkoholischem Ammoniak (ENGELMANN, *A.* 231, 38). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Aeufserst löslich in heifsem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

6. Säuren $C_{12}H_{17}NO_4$.

1. **Hydro-m-Propyllutidindicarbonsäure** $C_3H_7.C_5N.H_2(CH_3)_2(CO_2H)_2$. **Diäthylester**

$C_{16}H_{25}NO_4 = C_{12}H_{15}NO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Man leitet (1 Mol.) trockenes Ammoniakgas in (2 Mol.) Acetessigester, fügt absoluten Alkohol bis zu klarer Lösung und dann (1 Mol.). Normal-Butyraldehyd hinzu (JÄCKLE, *A.* 246, 34). Man gieſst in Wasser, saugt den Niederschlag ab, löst ihn dann in Aether und wäscht die ätherische Lösung nach einander mit Natronlauge, Salzsäure und Wasser. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. **Hydroisopropyllutidindicarbonsäure** $(CH_3)_2.C_5H_2N[CH(CH_3)_2](CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{16}H_{25}NO_4 = C_{12}H_{15}NO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 50 g Acetessigsäureäthylester mit 14 g Isobutyraldehyd und (1 Mol.) möglichst koncentrirtem, alkoholischem Ammoniak (ENGELMANN, *A.* 231, 47). Man verdunstet die Lösung über H_2SO_4. — Lange Prismen (aus Alkohol von 90%). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in kaltem, absolutem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von HNO_2, in Gegenwart von Alkohol, zu Lutidindicarbonsäureester $(CH_3)_2.C_5HN(CO_2.C_2H_5)_2$ oxydirt.

7. **Hydroisobutyllutidindicarbonsäure** $C_{13}H_{19}NO_4 = (CH_3)_2.C_5H_2N(C_4H_9)(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{17}H_{27}NO_4 = C_{13}H_{17}NO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 90 g Acetessigsäureäthylester mit 30 g Isovaleraldehyd und (1 Mol.) alkoholischem Ammoniak (ENGELMANN, *A.* 231, 56). Man gieſst das Rohprodukt in das doppelte Volumen Wasser, setzt etwas HCl zu, lässt 1 Tag stehen, filtrirt dann und trocknet den mit Wasser gewaschenen Niederschlag über H_2SO_4. Er wird aus Ligroïn oder Alkohol (von 75%) umkrystallisirt. — Lange Prismen. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von HNO_2, in Gegenwart von Alkohol, zu Isobutyllutidindicarbonsäureester oxydirt.

8. **Hydrohexyllutidindicarbonsäure** $C_{15}H_{23}NO_4 = C_6H_{13}.C_5H_2N(CH_3)_2(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{19}H_{31}NO_4 = C_{15}H_{21}NO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) Oenanthol, (2 Mol.) Acetessigester und (1 Mol.) Ammoniak (JÄCKLE, *A.* 246, 38). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 54°.

5. Dicarbonsäure $C_nH_{2n-7}NO_5$ der Basen $C_nH_{2n-3}N$.

Oxydimethylpyrroldicarbonsäure $C_8H_9NO_5 = OH.N\langle{C(CH_3):C.CO_2H \atop C(CH_3):C.CO_2H}$.

Monoäthylester $C_{10}H_{13}NO_5 = C_8H_8NO_5.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit alkoholischem Kali (KNORR, *A.* 236, 299). Sobald die Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt wird, verdünnt man mit Wasser und fällt mit Essigsäure. — Derbe Krystalle (aus Alkohol). Zerfällt bei 185° in CO_2 und Oxydimethylpyrrolcarbonsäureester $C_7H_8NO_3.C_2H_5$.

Diäthylester $C_{12}H_{17}NO_5 = C_8H_7NO_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Man vermischt eine eisessigsaure Lösung von 30 g Diacetbernsteinsäurediäthylester mit der wässerigen Lösung von 12 Thln. $NH_3O.HCl$ und 24 g Natriumacetat und erhitzt zum Sieden (KNORR, *A.* 236, 297). $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 + NH_3O = C_{12}H_{17}NO_5 + 2H_2O$. Das ausgeschiedene Produkt wird in kaltem Alkohol gelöst und die Lösung durch Wasser gefällt. — Krystalle. Schmelzp.: 98—100°. Unlöslich in Säuren, leicht löslich in verdünnten Alkalien. Liefert, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, zunächst den Monoäthylester und dann Oxydimethylpyrrolcarbonsäure $C_7H_9NO_3$. Giebt die Fichtenspahnreaktion. — $K.C_{12}H_{16}NO_5$. Niederschlag, erhalten aus der alkoholischen Lösung des Diäthylesters mit alkoholischem Kali und etwas Aether.

6. Dicarbonsäure $C_nH_{2n-9}NO_5$ der Basen $C_nH_{2n-3}N$.

Pyrrolketondicarbonsäure (Carbopyrrylglyoxylsäure) $C_7H_5NO_5 = NH.C_4H_2(CO_2H).CO.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kalihaltigen Lösung von 5 g Pyrrylendimethylketon $NH.C_4H_2(CO.CH_3)_2$ oder von Pyrrylmethylketoncarbonsäure $NH.C_4H_2(CO.CH_3).CO_2H$ in 500 g Wasser, mit der Lösung von 28 g $KMnO_4$ in 30 g Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 19, 1957). Man kocht auf, filtrirt, kocht den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus, koncentrirt alle wässerigen (alkalischen) Lösungen, übersättigt sie dann mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt sie 10—12 Mal mit Aether aus. — Krystallkrusten. Fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn; leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und in heiſsem Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Pyrroldicarbonsäure. — $Ag_2.C_7H_3NO_5$. Kanariengelber Niederschlag.

Dimethylester $C_9H_9NO_5 = C_7H_3NO_5(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (C., S., *B.* 19, 1958). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 144—145°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in Aether, schwer in Ligroïn. Die bei 22° gesättigte Lösung in Benzol hält 0,63% des Dimethylesters.

7. Tricarbonsäure des Basen $C_nH_{2n-3}N$.

1. 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbon-1-Essigsäure $C_{10}H_{11}NO_6 = CO_2H.CH_2.N\langle{C(CH_3):C.CO_2H \atop C(CH_3):C.CO_2H}$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht durch Kochen von Diacetbernsteinsäurediäthylester mit Glycin und Eisessig (KNORR, *A.* 236, 314). — Krystallinischer Niederschlag. Verliert bei 214° CO_2. — $K_3.\bar{A}$. Krystallpulver. — $Ag_2.C_{10}H_9NO_6$. Krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_{14}H_{19}NO_6 = CO_2H.CH_2.NC_6H_6(CO_2.C_2H_5)_2$. Tafeln. Schmelzp.: 169° (KNORR). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und in Alkalien. — — $Pb(C_{14}H_{18}NO_6)_2$. Prismen.

8. Ketone.

1. Methylpyrrylketon (Pseudoacetylpyrrol) $C_6H_7NO = CH_3.CO.C_4H_4N$. *Bildung.* Durch Kochen von Pyrrol mit Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 10, 1501). Beim Glühen des Kaliumsalzes der Methylpyrrylketoncarbonsäure mit K_2CO_3 (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 19, 1963). $2CH_3.CO.C_4H_3N.CO_2K + H_2O = 2C_6H_7NO + K_2CO_3 + CO_2$. — *Darstellung.* Man kocht 6 Stunden lang 50 g Pyrrol mit 300 g Essigsäureanhydrid und 60 g Natriumacetat und destillirt dann, unter vermindertem Drucke, aus dem Wasserbad. Den Rückstand destillirt man mit Wasser und unterbricht die Destillation, sobald das abgekühlte Destillat Krystalle abscheidet. Der nicht flüchtige Rückstand wird in genügend viel heifsem Wasser gelöst und mit Thierkohle gekocht. Das beim Erkalten sich ausscheidende Pseudoacetylpyrrol wird wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Aus den wässerigen Mutterlaugen gewinnt man den gelösten Antheil durch Ausschütteln mit Aether (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 16, 2348). — Lange Nadeln; monokline Krystalle (LA VALLE, *B.* 18, 1457). Schmelzp.: 90°; Siedep.: 220°. Ziemlich flüchtig mit Wasserdämpfen. Dampfdichte = 3,8 (ber. = 3,8) (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 17, 2945). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Kalium und durch Kalilauge nicht verändert. Mit Natriumamalgam (und Wasser) entsteht Methylpyrroylpinakon $C_{12}H_{16}N_2O_2$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen CO_2, Essigsäure und Pyrroylcarbonsäure $C_4H_4N.CO.CO_2H$. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure entstehen zwei Mononitro- und ein Dinitromethylpyrrylketon, sowie Dinitropyrrol. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu zu Methylpyrrylacetoxim. Essigsäureanhydrid erzeugt Diacetylpyrrol. Verbindet sich mit Benzaldehyd zu Pyrrylcinnamylketon. — $Ag.C_6H_6NO$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der wässerigen Lösung von Pseudoacetylpyrrol mit $AgNO_3$ und etwas NH_3. Liefert mit CH_3J kein Methylderivat, sondern regenerirt Pseudoacetylpyrrol (C., D., *B.* 17, 2952).

Brommethylpyrrylketon $C_6H_6BrNO = C_2H_3O.C_4H_2Br.NH$. *Darstellung.* Man versetzt eine koncentrirte, eisessigsaure Lösung von (10 g) Methylpyrrylketon mit 14 g Brom (gelöst in etwas Eisessig), trocknet den nach einiger Zeit entstehenden Niederschlag über Kalk, löst ihn dann in Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser. Die wässerige (filtrirte) Lösung schüttelt man mit Aether aus, verdunstet den Aether und befreit den Rückstand, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, vom Methylpyrrylketon (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 16, 2354). — Lange, abgeplattete Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 107—108°. In kaltem Wasser viel weniger löslich als Methylpyrrylketon. Leicht löslich in Kali.

Dibrommethylpyrrylketon $C_6H_5Br_2NO = C_2H_3O.C_4HBr_2.NH$. *Darstellung.* Aus Methylpyrrylketon und 2 Mol. Brom, in Gegenwart von Eisessig (CIAMICIAN, DENNSTEDT). — Nadeln. Schmelzp.: 143—144°. Leicht löslich in Kalilauge.

Tribrommethylpyrrylketon $C_6H_4Br_3NO = C_2H_3O.C_4HBr_3N$. *Bildung.* Beim Einblasen von Bromdampf in eine Lösung von 1 Thl. Methylpyrrylketon in 125 Thln. Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 1765). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Natronlauge, leicht in Aether. Löst sich in kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) unter Bildung von Dibrommaleïnimid (C., S., *B.* 20, 2605).

Pentabrommethylpyrrylketon $C_6H_2Br_5NO = C_2HBr_2O.C_4Br_3.NH$. *Darstellung.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Methylpyrrylketon mit 4 Mol. Brom, erwärmt kurze Zeit und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Eisessig (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 16, 2357). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 200°. Wenig löslich in kaltem Eisessig, reichlich in siedendem.

Nitromethylpyrrylketone $C_6H_6N_2O_3 = CH_3.CO.C_4H_3(NO_2)N$. Beim Eintragen von Methylpyrrylketon in, auf 18° abgekühlte, rauchende Salpetersäure entstehen zwei Monitroderivate (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 1457). Man fällt mit Eiswasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Soda gewaschen und dann verdunstet. Hierbei bleibt die α-Verbindung zurück.

a. α-Derivat ($NH : C_2H_3O_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3$ oder 4). Kleine Prismen (aus Alkohol). Trikline Krystalle (LA VALLE, *B.* 18, 1459). Schmelzp.: 197°. Wenig löslich in heifsem Wasser; löslich in Kalilauge. Liefert mit Bromwasser Dibrommaleïnimid. Giebt mit $AgNO_3$ und etwas NH_3 kleine, gelbe Nadeln $Ag.C_6H_5N_2O_3$.

b. β-Derivat. *Bildung.* Siehe das α-Derivat. Die Sodalösung, welche zum Waschen des ätherischen Auszuges des rohen Nitromethylpyrrylketons diente, wird mit H_2SO_4 angesäuert und dann mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, lässt den Rückstand, über CaO, erstarren, presst ihn ab und krystallisirt ihn zunächst aus Wasser um. Dann wird das Produkt wiederholt fraktionnirt und aus Benzol umkrystallisirt. Hierbei krystallisirt zunächst Dinitropyrrol aus, dann Methyldinitropyrrolketon und zuletzt β-Nitromethylpyrrylketon. Dieses krystallisirt man aus Wasser um und lässt es dann sublimiren (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 1465). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 156°. Sehr löslich in Alkohol, Aether und in warmem Benzol. Löst sich in kalter Natronlauge oder Sodalösung und kann diesen Lösungen nicht durch Aether entzogen werden. Giebt mit $AgNO_3$ und NH_3 eine gelbe Fällung.

Dinitromethylpyrrylketon $C_6H_5N_3O_5 + H_2O = C_2H_3O.C_4H(NO_2)_2.NH + H_2O$. *Bildung.* Siehe β-Nitromethylpyrrylketon (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 1463). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt (wasserhaltig) bei 106—107°. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 114°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol. Löslich in Natron und Soda.

Dibromnitromethylpyrrylketon $C_6H_4Br_2N_2O_3 = NH.C_4Br_2(NO_2).CO.CH_3$. a. Derivat $NH.C_4(CO.Br.Br.NO_2)$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Dibrompyrrylendimethyldiketon (S. 661) in 10 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 2596). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 206°. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Geht durch Salpeterschwefelsäure in Dibromdinitropyrrol über. Beim Erwärmen mit rauchender HNO_3 entsteht Dibrommaleïnimid.

b. Derivat $NH.C_4[CO.NO_2.Br.Br]$ oder $NH.C_4[CO.Br.NO_2.Br]$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 17 g α-Nitromethylpyrrylketon (Schmelzp.: 197°), gelöst in 150 ccm Eisessig, mit 35 g Brom (C., S., *B.* 20, 2606). Man giefst die Lösung in 1 l Wasser. — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in heifsem Wasser und CS_2. Löslich in Alkohol und Aether.

α-Amidomethylpyrrylketon $C_6H_8N_2O = C_2H_3O.C_4H_2(NH_2).NH$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Methylnitropyrrylketon mit Zinn und Salzsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 1460). — $(C_6H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, gelbe Nadeln (aus heifser Salzsäure).

Methylpyrrylacetoxim $C_6H_8N_2O = CH_3.C(N.OH).C_4H_3.NH$. *Bildung.* Beim Kochen einer Lösung von 4 g Methylpyrrylketon in Holzgeist mit 3 g Hydroxylaminhydrochlorid und 4 g Na_2CO_3 (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 17, 2945). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 145—146°. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in $NH_2.OH$ und Methylpyrrylketon.

Phenylhydrazinderivat $C_{12}H_{13}N_3 = NH.C_4H_3.C(CH_3):N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von 4 g Methylpyrrylketon mit 6 g salzsaurem Phenylhydrazin und 4 g Natriumacetat (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 17, 2946). — Krystallpulver (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 146—147°. Wenig löslich in siedendem Wasser, beträchtlich in Alkohol, sehr leicht in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Phenylhydrazin und Methylpyrrylketon.

Methylpropylketonsulfonsäure $C_6H_7NSO_3 = CH_3.CO.C_4H_2(NH).SO_3H$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Methylpyrrylketon in 10 Thle. abgekühlte, rauchende Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,88) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 879). — Die freie Säure ist sehr unbeständig. — $K.C_6H_6NSO_3$. Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

Pseudoacetylmethylpyrrol $C_7H_9NO = CH_3.N.C_4H_3.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei 12stündigem Kochen von 10 g Methylpyrrol mit 70 g Essigsäureanhydrid und 12 g Natriumacetat (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 17, 2952). Man erhitzt das Produkt im

Vakuum auf 100°, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 200—202°. Wenig löslich in Wasser. Wird durch Kochen mit Kalilösung nicht verändert. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, in der Wärme, mit Spiegelbildung.

Methylpyrrylpinakon $C_{12}H_{16}N_2O_2 + 2H_2O = C_4H_4N.C(CH_3)(OH).C(CH_3)(OH).C_4H_4N + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches aus 1 Thl. Methylpyrrylketon und 50 Thln. Wasser mit Natriumamalgam (Dennstedt, Zimmermann, *B.* 19, 2204). Man schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aether, wäscht den allmählich erstarrenden Rückstand mit kaltem Aether und krystallisirt ihn aus warmem Aether um. — Kleine, glasglänzende, monokline (Fock, *B.* 19, 2205) Prismen. Schmilzt, wasserhaltig, bei 98°, im wasserfreien Zustande bei 120°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn. Wird über H_2SO_4 wasserfrei.

2. Ketone C_7H_9NO.

1. **C-Propionylpyrrol** $C_2H_5.CO.C_4H_3.NH$. *Bildung.* Siehe N-Propionylpyrrol (S. 640) (Dennstedt, Zimmermann, *B.* 20, 1761). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 42°; Siedep.: 222—225°. Löst sich unzersetzt in kochender Kalilauge. — $Ag.C_7H_8NO$. Krystallinischer Niederschlag.

2. **Methylpyrrylmethylketon** (2,5-Methylacetylpyrrol) $CH_3.CO.C_4H_2(CH_3).NH$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Acetylhomopyrrol (S. 641). Man neutralisirt den nicht flüchtigen Destillationsrückstand mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand destillirt. Das Destillat bringt man in ein Kältegemisch aus Schnee und Kochsalz und saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab (Ciamician, Silber, *B.* 19, 1409). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 85—86°; Siedep.: 240°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Aceton und Ligroïn. Wird durch heiſse Kalilauge nicht verseift. — $Ag.C_7H_8NO$. Niederschlag, erhalten durch Fällen von Methylpyrrylmethylketon mit $Ag.NO_3$ und NH_3.

Dibrommethylacetylpyrrol $C_7H_7Br_2NO = NH.C_4(CH_3.Br.Br.C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Methylacetylpyrrol in CS_2 mit überschüssigem Brom (Ciamician, Silber, *B.* 20, 2604). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 161—162°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Löst sich in kalter, rauchender HNO_3 unter Bildung von Dibrommaleïnimid.

3. Ketone $C_8H_{11}NO$.

1. 2,4-**Dimethylacetylpyrrol** $NH\langle{}^{C(CH_3)=\!=\!=CH}_{C(CO.CH_3):\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Bei langsamem Destilliren von Dimethylacetylpyrrolcarbonsäure $NH\langle{}^{C(CH_3):C.CO_2H}_{C(CO.CH_3):C.CH_3}$ (Magnanini, *B.* 21, 2867). Beim Kochen von 2,4-Dimethylpyrrolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid (Magnanini, *B.* 21, 2875). — Blättchen oder kleine Prismen (aus Wasser). Monokline (Negri, *B.* 21, 2868) Krystalle. Schmelzp.: 122—123°. Sublimirt schon bei 100° in Nädelchen. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt. Beim Kochen mit Salzsäure wird Dimethylpyrrol abgespalten.

2. **C-Acetyläthylpyrrol** $C_2H_5.C_4H_2(C_2H_3O).NH$. *Bildung.* Siehe N-Acetylpyrrol (S. 640) (Dennstedt, Zimmermann, *B.* 19, 2193). Man trocknet das Rohprodukt auf einer Thonplatte und destillirt es dann. — Krystalle. Schmelzp.: 47°; Siedep.: 249—250°. Löslich in heiſsem Wasser. Wird durch Kochen mit Kali nicht zerlegt. Liefert mit Benzaldehyd und verdünnter Natronlauge die Verbindung $C_{15}H_{15}NO$. — $C_8H_{10}NO.Ag$. Krystallinischer Niederschlag.

4. Acetylisopropylpyrrol $C_9H_{13}NO = CH_3.CO.C_4H_2(C_3H_7).NH$. *Bildung.* Aus Isopropylpyrrol und Essigsäureanhydrid (Dennstedt, Zimmermann, *B.* 20, 852). — Glänzende Blättchen. Monosymmetrische Tafeln (Fock, *B.* 20, 853). Schmelzp.: 64°; Siedep.: 251°. Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert.

5. Ketone $C_9H_8N_2O$.

1. **Dipyrrylketon** (Pyrron) $CO(C_4H_3.NH)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Carbonylpyrrol (s. S. 640), aus Pyrrolkalium und $COCl_2$ (Ciamician, Magnaghi, *B.* 18, 419). Der nicht flüchtige Rückstand von der Darstellung des Carbonylpyrrols wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Das in den Aether übergegangene Pyrron krystallisirt man aus verdünntem Alkohol und dann

aus siedendem Benzol um. Entsteht auch, neben Pyrroylpyrrol, bei mehrstündigem Erhitzen von Carbonylpyrrol auf 250° (C., M., *B.* 18, 1829). — Nadeln (aus Wasser); trimetrische (LA VALLE, *B.* 18, 1830) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 160°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit Salzsäure oder Kalilauge nicht verändert. — $Ag_2.C_9H_6N_2O$. Gelber Niederschlag.

2. **Pyrroylpyrrol** $C_4H_3N.CO.C_4H_3.NH$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von je 5 g Carbonylpyrrol auf 250° (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *B.* 18, 1831). Man destillirt das Produkt aus Wasser, um Carbonylpyrrol zu entfernen, und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus. Die wässerigen Lösungen schüttelt man mit Aether aus, verdunstet die ätherischen Lösungen, krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol und dann aus siedendem Benzol um. Beim Erkalten krystallisirt Dipyrrylketon aus. Die Mutterlauge davon verdunstet man und behandelt den Rückstand mit heifsem Ligroïn, welches nur Pyrroylpyrrol löst. — Seideglänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62—63°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen gelben Niederschlag. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Pyrrol und α-Carbopyrrolsäure.

6. **Pyrrolphenylketon** (Pseudobenzoylpyrrol) $C_{11}H_9NO = NH.C_4H_3.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen eines Gemenges von 10 g Pyrrol, 35 g Benzoësäureanhydrid und 10 g Natriumbenzoat auf 200—240° (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 17, 2955). Man behandelt das Produkt mit Wasser, neutralisirt die Lösung mit Soda und destillirt, um ein beigemengtes Oel zu entfernen. Der Rückstand wird mit Aether ausgeschüttelt. — Kleine Nadeln oder Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 77—78°. Wenig löslich in siedendem Kali, leicht in Alkohol. Wird durch siedende Kalilauge nicht verändert. — $Ag.C_{11}H_8NO$. Wird durch Verdunsten der mit einigen Tropfen NH_3 versetzten alkoholischen Lösungen von 1 g Pseudobenzoylpyrrol und 1,1 g $AgNO_3$, über H_2SO_4, erhalten.

7. **Pyrrylcinnamylketon** $C_{13}H_{11}NO = NH.C_4H_3.CO.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei $^1/_4$stündigem Kochen eines äquivalenten Gemisches aus Pseudoacetylpyrrol und Benzaldehyd mit verdünnter Kalilösung (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 17, 2947). Das ausgeschiedene Produkt wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 141—142°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol. Nimmt, in Eisessig gelöst, direkt Brom auf, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fallen aber Bromsubstitutionsprodukte des Pyrrylcinnamylketons aus. — $Ag.C_{13}H_{10}NO$. *Darstellung.* Man vermischt die alkoholischen Lösungen von 1 Pyrrylcinnamylketon und 0,86 g $AgNO_3$, fällt mit Wasser und wäscht den Niederschlag mit Wasser und dann, nach dem Trocknen, mit Aether. — Gelbe Nadeln. Unlöslich in NH_3.

8. **Aethylpyrrylcinnamylketon** $C_{15}H_{15}NO = C_2H_5.C_4H_2(NH).CO.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei $^1/_4$stündigem Kochen von C-Acetyläthylpyrrol mit Benzaldehyd und verdünntem Alkali (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 19, 2194). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. — $Ag.C_{15}H_{14}NO$. Voluminöser, gelber Niederschlag.

9. **Isopropylcinnamylpyrrol** $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.CH:CH.CO.C_4H_2(C_3H_7).NH$. *Bildung.* Bei $^1/_4$stündigem Kochen von Acetylisopropylpyrrol (S. 659) mit der gleichen Menge Benzaldehyd und verdünntem Alkali (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 20, 853). — Glänzende, gelbe, trimetrische (FOCK, *B.* 20, 854) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 142—143°.

10. **Pyrrylendimethyldiketon** (Dipseudoacetylpyrrol) $C_8H_9NO_2 = NH.C_4H_2.(CO.CH_3)_2$ (NH : CO : CO = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Durch Erhitzen von Methylpyrrylketon $CH_3.CO.C_4H_4N$ mit Essigsäureanhydrid auf 230—250° (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 17, 2953). Durch Erhitzen von Acetylpyrrol $C_4H_4.N.C_2H_3O$ auf 250—280° oder aus Acetylpyrrol und Essigsäureanhydrid bei 300° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 882, 1828). — *Darstellung.* Man erhitzt 5 g Pyrrol mit 50 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang auf 240—250°, neutralisirt das Produkt mit Soda und kocht wiederholt mit Wasser aus. Beim Erkalten krystallisirt das meiste Dipseudoacetylpyrrol aus. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 1467; 19, 1957). — Nadeln. Schmelzp.: 161—162°. Wird von $KMnO_4$ zu Pyrrolketondicarbonsäure $C_7H_5NO_5$ oxydirt. Liefert, mit rauchender Salpetersäure, ein bei 149° schmelzendes Mononitroderivat. Verbindet sich mit Basen. Liefert mit Benzaldehyd Dipseudocinnamylpyrrol. — $Ag.C_8H_8NO_2$. Niederschlag, erhalten aus Pyrrylendimethyldiketon, $AgNO_3$ und NH_3. Unlöslich in Wasser, löslich in NH_3.

Dibrompyrrylendimethyldiketon $C_8H_7Br_2NO_2 = NH.C_4Br_2(COCH_3)_2$(N : CO : Br. Br : CO = 1 : 2 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Einblasen von Bromdampf in eine warme Lösung von 2 g Pyrrylendimethylketon in 700 g Wasser (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 2595). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171—172°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Löslich in Aether und in Soda.

Nitropyrrylendimethyldiketon $C_8H_8N_2O_4 = NH.C_4H(NO_2)(CO.CH_3)_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 3 g Pyrrylendimethyldiketon in 150 ccm rauchender Salpetersäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 19, 1078). Man fällt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und sublimirt den Rückstand. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

Methyldiacetylpyrrol $C_9H_{11}NO_2 = N(CH_3)\langle\begin{matrix}C(CO.CH_3):CH\\C(CO.CH_3):CH\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Aus Methylpyrrol und Essigsäureanhydrid bei 250° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 1368) — Nadeln. Schmelzp.: 133—134°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Benzyldiacetylpyrrol $C_{15}H_{15}NO_2 = N(C_6H_5.CH_2)\langle\begin{matrix}C(CO.CH_3):CH\\C(CO.CH_3):CH\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Aus 1-Benzylpyrrol und Essigsäureanhydrid (10 Thle.) bei 200° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 1370). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 129—130°. Wenig löslich in Wasser, löslich in Essigäther und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

11. Di-C-**Propionylpyrrol** $C_{10}H_{13}NO_2 = (C_2H_5.CO)_2.C_4H_2.NH$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 260° von 5 g Pyrrol mit 50 g Propionsäureanhydrid (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 20, 1761). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 116—117°.

12. **Dipseudocinnamylpyrrol** $C_{22}H_{17}NO_2 = NH.C_4H_2(CO.CH:CH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer alkalischen Lösung von 3 g Dipseudoacetylpyrrol mit 4,3 g Benzaldehyd (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 17, 2954). — Kleine, abgeplattete Nadeln oder Plättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 238—240°. Entwickelt oberhalb des Schmelzpunktes Benzaldehyd. Wenig löslich in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig.

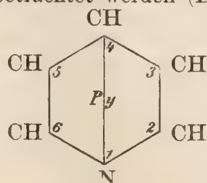
13. **Diketon** $C_{12}H_{17}NO_2 = N\langle\begin{matrix}C(CH_3).CH(CO.CH_3)\\CH(CH_3).C(CO.CH_3)\end{matrix}\rangle C(CH_3)$. *Bildung.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Mol. Aldehydammoniak mit 2 Mol. Acetylaceton (COMBES, *Bl.* 51, 15). $2CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + C_2H_4O.NH_3 = C_{12}H_{17}NO_2 + 3H_2O$. — Hexagonale Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Siedet im Vakuum bei 250°. Unlöslich in Wasser.

D. Basen $C_nH_{2n-5}N$ (Pyridinbasen).

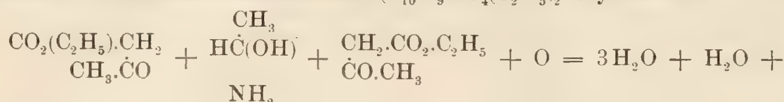
Litteratur: HESEKIEL, *Die Pyridinbasen.* Hamburg 1886.

Die Pyridinbasen sind isomer mit dem Anilin und dessen Homologen s. Bd. II, S. 225.

Die Pyridinbasen finden sich unter den Destillationsprodukten der Knochen (ANDERSON, *A.* 70, 38; 80, 44), der bituminösen Schiefer von Dorsetshire (WILLIAMS, *J.* 1854, 492), der Steinkohlen (WILLIAMS, *J.* 1855, 552; THENIUS, *J.* 1861, 501). Aus den Knochen entstehen Pyridinbasen nur infolge des Fettgehaltes derselben. Die Fette entwickeln in der Hitze NH_3, Methylamin u. s. w., aber daneben auch Akroleïn. Dieses tritt dann mit dem Ammoniak und den Basen in Wechselwirkung (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 85). Pyridinbasen entstehen bei der Destillation von Cinchonin mit Kali (WILLIAMS, *J.* 1855, 548) und beim Erhitzen von Aldehyden der Fettreihe mit NH_3. — $4C_2H_4O + NH_3 = C_8H_{11}N + 4H_2O$. — $2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_7N + 2H_2O$. Pyridin, β-Pikolin und eine Base C_7H_9N entstehen bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniumsulfat und etwas Vitriolöl. Die Homologen des Pyridins können aus den Alkylderivaten des Pyridins in gleicher Weise gebildet werden, wie die Homologen des Anilins aus alkylirtem Anilin. So wandelt sich das Pyridinäthyljodid bei 290° um in Aethylpyridinhydrojodid. $C_5H_5N.C_2H_5J = C_2H_5.C_5H_4N.HJ$. Die Stammsubstanz der Pyridinbasen, das Pyridin, kann als ein dem Benzol analoger Körper betrachtet werden (DEWAR, *Z.* 1871, 117).

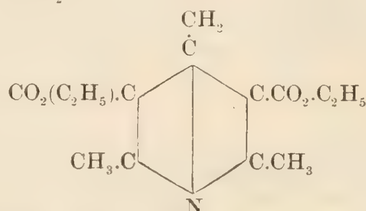


Aus der Bildungswärme des Pyridins leitet THOMSEN (*Thermochem. Unters.* 4, 333) für diesen Körper die rationelle Formel



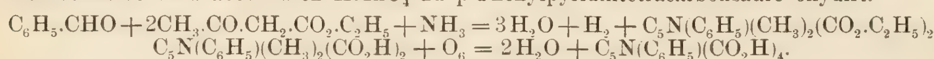
Dass im Pyridin das Stickstoffatom an drei Kohlenstoffatome gebunden ist, machen folgende Thatsachen wahrscheinlich. Durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Acetessigester entsteht Hydrocollidindicarbonsäureester $C_{10}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$, welcher von salpetriger Säure zu Collidindicarbonsäureester $(C_{10}H_9NO_4(C_2H_5)_2$ oxydirt wird.

$$\begin{matrix} CO_2(C_2H_5).CH_2 \\ CH_3.\dot{C}O \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ H\dot{C}(OH) \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ \dot{C}O.CH_3 \end{matrix} + O = 3H_2O + H_2O +$$



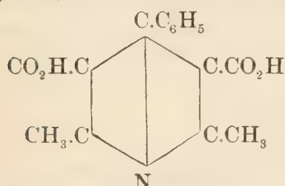
Die Collidindicarbonsäure zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Collidin (Dimethylpyridin) $C_5H_3N(CH_3)_2$.

Ganz in der gleichen Weise entsteht aus Acetessigester, Benzaldehyd und NH_3 der Hydrophenyllutidindicarbonsäureester $C_{13}H_{13}N(CO_2.C_2H_5)_2$ und aus diesem, durch salpetrige Säure, der Phenyllutidindicarbonsäureester $C_{13}H_{11}N(CO_2.C_2H_5)_2$. Phenyllutidindicarbonsäure wird aber durch $KMnO_4$ zu p-Phenylpyridintetracarbonsäure oxydirt.

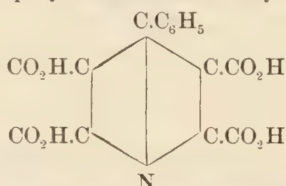


$$C_6H_5.CHO + 2CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = 3H_2O + H_2 + C_5N(C_6H_5)(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2$$
$$C_5N(C_6H_5)(CH_3)_2(CO_2H)_2 + O_6 = 2H_2O + C_5N(C_6H_5)(CO_2H)_4.$$

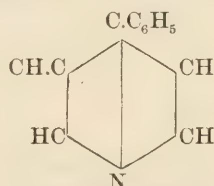
Phenylpyridintetracarbonsäure zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und p-Phenylpyridin, welches durch $KMnO_4$ zu p-Pyridincarbonsäure oxydirt wird.



Phenyllutidindicarbonsäure.



Phenylpyridintetracarbonsäure.



p-Phenylpyridin.

Aus der Synthese des p-Phenylpyridins ergiebt sich, dass in denjenigen Alkylderivaten des Pyridins, welche aus Aldehyden und Acetessigester entstehen, das Stickstoffatom in der p-Stellung zum Alkoholradikal (aus dem Aldehyd) sich befindet.

Ein Sticksoffatom befindet sich in demselben an der Stelle von einem Kohlenstoffatome des Benzols. Die Homologen des Pyridins entstehen, nach dieser Anschauung, durch Vertretung von Wasserstoff durch Alkyle. Diese Homologen werden in gleicher Weise von Oxydationsmitteln angegriffen wie die Homologen des Benzols und gehen also in Säuren über durch Umwandlung der alkylirten Seitenkette in Carboxyl. Durch Vertretung des Wasserstoffes im Pyridin durch verschiedene Radikale oder Gruppen, sind — dieser Anschauung gemäfs — eben soviel Isomerien möglich wie bei den analogen Derivaten des Benzols. Die Bezeichnung derselben bleibt auch dieselbe wie bei diesen. Fängt man vom Stickstoffatome an zu zählen, so hat man z. B. dreierlei Chlorpyridin C_5H_4ClN zu unterscheiden (ein o-, m- und p-Derivat), je nachdem das nächste Wasserstoffatom (bei 2) oder jene bei 3 oder 4 durch Chlor ersetzt sind. Das Pyridin und seine Homologen verhalten sich wie tertiäre Basen; sie verbinden sich direkt mit Alkyljodiden zu Jodiden von Ammoniumbasen, welche an Silberoxyd ihr Jod abgeben. Erhitzt man diese Jodide mit festem Kali, so entweichen heftig riechende Basen $C_nH_{2n-3}N$, deren Dämpfe die Schleimhäute der Nase stark reizen (Nachweis von Pyridinbasen) (HOFMANN, *B.* 14, 1498; 17, 827 u. 1908). Methylirte Pyridine (aber nicht reines Pyridin) verbinden sich, beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ auf 200°, zu „Phtalonen". $C_5H_4N.CH_3 + C_6H_4(CO)_2O = H_2O + C_5H_4N.CH.C_2O_2.C_6H_4$ (?). Ebenso

entstehen mit Benzaldehyd (und $ZnCl_2$) Kondensationsprodukte (JACOBSEN, REIMER, *B.* 16, 2602). $C_5H_4.N.CH_3 + C_6H_5.CHO = C_5H_4N.CH:CH.C_6H_5 + H_2O$. Bei den Homologen des Methylpyridins mit 2 Seitenketten tritt nur die an der o-Stelle befindliche Methylgruppe in Wirkung. Durch Behandeln von Lösungen der Pyridinbasen in Alkohol mit Natrium entstehen Piperidinbasen $C_nH_{2n+1}N$.

Quantitative Bestimmung. Man versetzt die wässerige Lösung der Pyridinbasen mit 1 ccm einer fünfprocentigen, wässerigen Eisenchloridlösung und fügt dann Normal-Schwefelsäure hinzu, bis zum Verschwinden des Niederschlages.

1. Pyridin C_5H_5N. *Vorkommen.* Findet sich sehr häufig, aber in kleiner Menge, im Fuselöl (HAITINGER, *M.* 3, 688). — *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Knochen u. s. w. (s. oben). Beim Behandeln von Isoamylnitrat mit P_2O_5 (CHAPMAN, SMITH, *A. Spl.* 6, 329). $C_5H_{11}.NO_3 = C_5H_5N + 3H_2O$. Beim Destilliren von Oxytrialdin und Oxytetraldin mit Natronkalk (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 21). Beim Durchleiten eines Gemenges von Acetylen und Blausäure durch ein glühendes Rohr (RAMSAY, *B.* 10, 736). $2C_2H_2 + CNH = C_5H_5N$. [LIUBAWIN (*Ж.* 17, 250) fand diese Reaktion nicht bestätigt.] Beim Ueberleiten von Aethylallylamin über, auf 400—500° erhitzte, Bleiglätte (KOENIGS, *B.* 12, 2344). $C_2H_5.NH(C_3H_5) + O_3 = C_5H_5N + 3H_2O$. Beim Erhitzen von Piperidin mit Vitriolöl auf 300° (KOENIGS). $C_5H_{11}N = C_5H_5N + 6H$. Entsteht auch beim Erhitzen von 1 Thl. Piperidin mit 4,5 Thln. Nitrobenzol auf 250—260° (LELLMANN, GELLER, *B.* 21, 1921). Beim Erhitzen von Succinimid mit Zinkstaub oder beim Ueberleiten eines Gemenges von Succinimid und Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm (BELL, *B.* 13, 878). Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von Azodinaphtyldiamin $C_{10}H_{15}N_3$ mit Zinn und Salzsäure (PERKIN, *A.* 137, 365). Beim Erhitzen von amidoglyoxylsaurem Calcium (?) (BÖTTINGER, *B.* 14, 48). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Pyrrol mit Natriummethylat und Methylenjodid oberhalb 200° (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 18, 3317). $C_4H_5N + CH_2J_2 + 2NaOH = C_5H_5N + 2NaJ + 2H_2O$. Alle Pyridincarbonsäuren zerfallen, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Pyridin. Entsteht, neben homologen Basen, bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniumsulfat und etwas Vitriolöl (STORCH, *B.* 19, 2458). — *Darstellung.* Knochentheer wird mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, die filtrirte schwefelsaure Lösung mit Natron gefällt und die freien Basen fraktionnirt (RICHARD, *Bl.* 32, 487). Beigemengtes Anilin u. dgl. entfernt man durch Oxydationsmittel (koncentrirte Salpetersäure) (ANDERSON, *A.* 94, 359). Je 20 g Pyridin werden in 100 g Salzsäure (von 10%) gelöst und mit der Lösung von 135 g $HgCl_2$ in 1 l heifsen Wassers gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt und dann mit Natron destillirt (LADENBURG, *A.* 247, 4). Für die Darstellung im Kleinen werden 20 Thle. bei 150° getrocknetes pyridincarbonsaures (nikotinsaures) Calcium mit 8 Thln. Kalk (CaO), welcher durch wenig Wasser in ein Pulver verwandelt ist, innig gemengt und aus gläsernen Röhren destillirt (LAIBLIN, *A.* 196, 159). — Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 18,5° bei 12 mm; 28,3° bei 21,96 mm; 34,3° bei 30,66 mm; 45,3° bei 60 mm; 50,8° bei 93,28 mm; 114,5° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 95). Siedep.: 114,8° (kor.); spec. Gew. = 1,0033 bei 0°/4° (LADENBURG). Siedep.: 116—116,2° bei 759,5 mm; spec. Gew. = 0,88245 bei 110°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 566). In allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Verbrennungswärme (als Dampf) bei 18° = 675,070 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 4, 144). Beim Durchleiten von Pyridin durch ein rothglühendes Rohr entstehen Cyan, Dipyridyl u. s. w. (ROTH, *B.* 19, 360). Wird von koncentrirter Salpetersäure oder CrO_3 nicht oxydirt. Beim Eintragen von Natrium in, auf 75—80° erwärmtes, Pyridin entstehen: γ-Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$, Dipyridin $C_{10}H_{10}N_2$, Isonikotin $C_{10}H_{14}N_2$ und zwei stickstoffhaltige Oele (Siedep.: 240—260° und 300—310°) von kaum basischen Eigenschaften (WEIDEL, RUSSO, *M.* 3, 884). Kalium wirkt auf Pyridin viel schwieriger ein als Natrium. Liefert, beim Erhitzen mit konc. HJ oberhalb 300°, Normal-Pentan C_5H_{12} (HOFMANN, *B.* 16, 590). Wird von nascirendem Wasserstoff zu Piperidin $C_5H_{11}N$ reducirt. Trockenes Chlor, in Pyridin geleitet, erzeugt Pyridinchlorid und Dichlorpyridin. Leitet man Chlor in ein Gemisch aus Pyridin und Wasser, so bildet sich unterchlorigsaures Pyridin (?), indem gleichzeitig CO_2 und Stickstoff entweichen (ANDERSON, *A.* 105, 340; KEISER, *Am.* 8, 312). In Gegenwart von Kalilauge wirkt Chlor sehr heftig auf Pyridin ein; kühlt man dabei ab, so resultiren $CHCl_3$, CO_2, Dichloressigsäure und Stickstoff (KEISER). Brom erzeugt in einer Lösung von salzsaurem Pyridin einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag $C_5H_5N.Br_2$, der schon bei gelindem Erwärmen in Brom und Pyridin zerfällt. Erhitzt man salzsaures Pyridin mit Brom, im Rohr, auf 200°, so entstehen Mono- und Dibrompyridin. Verbindet sich leicht mit (1 Mol.) Alkyljodiden. Die entstandenen Jodide geben, bei der Destillation mit festem Kali, heftig riechende, flüchtige Basen $C_nH_{2n-3}N$. Werden die Jodide der Ammoniumbasen mit Natriumamalgam behandelt, so entstehen durch direkte

Entziehung des Haloïds, flüssige Basen, welche von Ag_2O wieder quantitativ in die Ammoniumbasen übergeführt werden (HOFMANN, *B.* 14, 1497). $2C_5H_5N.CH_3J + H_2 = 2HJ + (C_5H_5.N.CH_3)_2$ und $(C_5H_5.N.CH_3)_2 + Ag_2O + H_2O = 2C_5H_5.N.CH_3(OH) + Ag_2$. Verbindet sich lebhaft mit Acetylchlorid; verwendet man überschüssiges Acetylchlorid, so entsteht Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$ (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 19, 75). Schwache Base. Aus schwach salzsaurer Pyridinlösung entweicht beim Erwärmen freies Pyridin. Fällt aus Eisen-, Aluminium- und Chromsalzen Hydroxyde (LANG, *B.* 21, 1578). In Kupfersalzen bewirkt Pyridin einen blassblauen Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Pyridin mit tiefblauer Farbe löst. Reaktionen des Pyridins: OECHSNER, *Bl.* 43, 177. Bei Hunden, denen essigsaures Pyridiu eingegeben wurde, trat im Harn Methylpyridin $C_5H_5N(CH_3).OH$ auf (HIS, *J. Th.* 1887, 81).

Hydrat $C_5H_5N + 3H_2O$. Flüssig. Siedep.: 92—93° (GOLDSCHMIDT, CONSTAM, *B.* 16, 2977).

Salze: ANDERSON, *A.* 105, 336; LANG, *B.* 21, 1578. — Chlorid $(C_5H_5N.Cl)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Chlor in wasserfreies Pyridin (KEISER, *Am.* 8, 312). Gelbe, wachsartige Masse. Siedet unter theilweiser Verkohlung bei 218°. Sehr zerfliefslich. Leicht löslich in Alkohol. — $CaCl_2.3C_5H_5N$. Pulver (L.). — $ZnCl_2.2C_5H_5N$. Kurze Prismen (aus Alkohol) (LANG). Schwer löslich in Alkohol. — $ZnCl_2.2(C_5H_5N.HCl)$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (L.). — $CdCl_2.2(C_5H_5N)$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser) Fast unlöslich in siedendem Alkohol. — $HgCl_2.C_5H_5N$. — Krystalle. Schwer lösliche Verbindungen des Pyridins mit $CdCl_2$, HgJ_2: KOENIGS, GEIGY, *B.* 17, 594. — $2C_5H_5N.ZnCl_2$ (MONARI, *J.* 1884, 629). Krystallisirt aus heifsem Alkohol mit $2H_2O$ in dicken Säulen, die bei 200° zusammensintern und sich kaum in Wasser lösen (LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* 9, 516). — $C_5H_5N.HCl.2HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 177—178° (LADENBURG, *A.* 247, 5; vgl. MONARI). — $2C_5H_5N.3HgCl_2$ (M.). — $Cu_2Cl_2.4C_5H_5N$. Grünlichgelbe, reguläre Krystalle (LANG). — $Cu_2Cl_2.6C_5H_5N$. Lange, grünlichgelbe Nadeln (LANG). — $CuCl_2.2C_5H_5N$. Grünlichblaue, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol) (LANG). — $CuCl_2.2(C_5H_5N.HCl)$. Dunkelgelbe Prismen (LANG). — $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, abgeplattete, trikline Prismen (BŘEZINA, *M.* 3, 778). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, weniger in Alkohol (ANDERSON, *A.* 90, 56). Schmilzt bei 240—242° (LADENBURG) und zersetzt sich wenige Grade höher (KÖNIGS, *B.* 14, 1857). Wird die wässerige Lösung des Salzes einige Tage lang gekocht, so scheidet sich Platinopyridinsalz $(C_5H_5N)_2.PtCl_4$ als ein gelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver ab (ANDERSON, *A.* 96, 200). Dasselbe wird von heifsen Alkalien, unter Abgabe von Pyridin, zersetzt. Mit Silbersalzen geht das Platinopyridinsalz doppelte Umsetzungen ein; mit Ag_2SO_4 entsteht z. B. ein in Wasser sehr leicht lösliches, amorphes Salz, das mit $K_2Cr_2O_7$ einen orangerothen Niederschlag $(C_5H_4N)_2.Pt.CrO_4$ (?) liefert. Kocht man das Pyridindoppelsalz $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$ kürzere Zeit mit Wasser, so resultiren goldgelbe Blättchen von $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4 + (C_5H_5N)_2.PtCl_4$. Wird endlich das Pyridindoppelsalz mit überschüssigem Pyridin gekocht, so erhält man Platosopyridinchlorid $(C_5H_5N)_2.PtCl_2$, das sich nur wenig in Wasser löst, aber reichlicher in siedendem Alkohol und daraus in kleinen Nadeln krystallisirt (ANDERSON). — $C_5H_5N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser; wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $(C_5H_5N.Br_2)_2.HBr$. Versetzt man eine wässerige Pyridinlösung mit Brom, so entsteht ein äufserst unbeständiges, krystallisirtes Additionsprodukt. Lässt man dasselbe 24 Stunden lang mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols stehen, so scheiden sich grofse, rothe Tafeln des Bromids $(C_5H_5N)_2.Br_4.HBr$ ab, die bei 125 bis 126° schmelzen. Dieses Bromid löst sich in Wasser, zersetzt sich aber an der Luft. Beim Behandeln mit NH_3, KHO oder H_2S regenerirt es Pyridin (GRIMAUX, *Bl.* 38, 124). — $C_5H_5N.HJ.J_4$. *Darstellung.* Man fällt eine Lösung von Pyridinsulfat mit einer Lösung von Jod in KJ (DAFERT, *M.* 4, 588). — Grasgrünes, mattes Krystallpulver. Schmelzp.: 89°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$, schwer in Aether. — $2C_5H_5N.CdJ_2$. Lange Nadeln (L.). — $C_5H_5N.CdJ_2$ (MONARI, *J.* 1884, 629). — $C_5H_5N.HNO_3$. Lange Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. — $2C_5H_5N.AgNO_3$. Nadeln. Schmelp.: 87°. Verliert bei 100° das Pyridin. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 33, 502). — $3C_5H_5N.AgNO_3$. Rhomboëder (?). Verliert über H_2SO_4 ein Molekül Pyridin. Schwer löslich in Wasser (JÖRGENSEN). — $C_5H_5N.H_2SO_4$. Krystallinisch; in jedem Verhältniss löslich in Wasser und Alkohol. — $4C_5H_5N.CuSO_4$. Tiefblauer, krystallinischer Niederschlag (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 33, 503). Verliert an der Luft rasch 4 Mol. Pyridin und nimmt $5H_2O$ auf. Verliert bei 160° alles Pyridin. — $CuSO_4.C_5H_5N + 3H_2O$. Himmelblaue Nadeln (L.). — $4C_5H_5N.CuS_2O_6$. Blauer, glänzender, krystallinischer Niederschlag, erhalten aus 5 g Kupfervitriol, gelöst in 50 g H_2O, mit 7 g Pyridin und (etwas über 1 Mol.) $Na_2S_2O_6$ (JÖRGENSEN, *J. pr.*

[2] 33, 503). — Verbindung mit Siliciumchlorid $SiCl_4.2C_5H_5N$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen der Komponenten (HARDEN, *Soc.* 51, 47). — Amorphes Pulver. Verliert in der Luft $SiCl_4$. Absorbirt sehr leicht Feuchtigkeit, dabei in Kieselsäure und salzsaures Pyridin zerfallend. — $2C_5H_5N.SiFl_4$. Amorphes Pulver (COMEY, SMITH, *Am.* 10, 294). — $3C_5H_5N + 2SiFl_4$. Entsteht beim Sublimiren von $2C_5H_5N.SiFl_4$ (C., SM.). Aeufserst zerfliefslich. — $2C_5H_5N + [4HCN.Fe(CN)_2] + 2H_2O$. Gelbe, monokline Prismen (MOHLER, *B.* 21, 1015). — Pikrat $C_5H_5N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 162° (LADENBURG, *A.* 247, 5).

Rhodiumsalze: JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 27, 478. — $Cl_2[Rh.2C_5H_5.N]Cl.HCl + 2H_2O$. Tiefgelbe Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 38, 26). Giebt an Wasser sofort Salzsäure ab. — $4C_5H_5N.RhCl_3 = Cl_2(Rh.4C_5H_5N).Cl$ (bei 100°). *Darstellung.* Man erhitzt eine Lösung von Rhodiumchlorid 2 Stunden lang mit Pyridin (10 Mol. auf 1 Atom Rhodium) auf dem Wasserbade, giebt dann das gleiche Volum koncentrirter HCl hinzu, lässt erkalten, wäscht den erhaltenen Niederschlag erst mit halbverdünnter Salzsäure, dann mit Wasser und krystallisirt aus möglichst wenig siedendem Wasser um. — Hellgelbe, flache, glänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt beim Erhitzen zum schwarzen Oele. Durch Silbernitrat wird aus dem Salz nur ein Atom Chlor gefällt. Mit Ag_2O entsteht eine stark alkalische, ziemlich beständige Base, die CO_2 anzieht, NH_3 austreibt u. s. w. und mit HCl wieder das Salz $4C_5H_5N.RhCl_3$ erzeugt. In siedender Natronlauge löst sich das Chlorid unzersetzt; bei anhaltendem Kochen mit viel NH_3 zerfällt es aber in $RhCl_3$ (resp. Rhodiumbasen) und Pyridin. — $[4C_5H_5N.RhCl_3]_2 + PtCl_4$ (bei 100°). Chamoisfarbener, seideglänzender Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $4C_5H_5N + RhCl_2.Br$. *Darstellung.* Man fällt eine Lösung des Chlorids $4C_5H_5N.RhCl_3$ mit HBr. — Gleicht dem Chlorid. — $4C_5H_5N + RhCl_2(NO_3)$ (bei 100°). *Darstellung.* Wie das Chlorobromid. — Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Weingeist, in Wasser schwerer als das Chlorid. Die wässerige Lösung wird nicht gefällt durch $AgNO_3$; mit HCl entsteht ein Niederschlag des Chlorids. — $[4C_5H_5N.RhCl_2]_2.SO_4$ (bei 100°). Bildet sich beim Zusammenreiben des Chlorids mit Vitriolöl. Hellgelbe, glänzende Blättchen. In Wasser leichter löslich als das Chlorid.

Platinopyridinsalze: JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 33, 504. — Platosemidipyridinchlorid $2C_5H_5N.PtCl_2 = ClPt.C_5H_5N.C_5H_5N.Cl$. Bei 24stündigem Stehen von 10 g Kaliumplatinchlorür (gelöst in 100 g H_2O) mit 3,7 g Pyridin, gelöst in 25 g H_2O. — Schwefelgelbe Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Platosopyridinchlorid $2C_5H_5N.PtCl_2 = Pt(C_5H_5N.Cl)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Platosemidipyridinchlorid mit Wasser und Pyridin; bei mehrstündigem Erwärmen von Platodipyridinchlorid mit sehr koncentrirter Salzsäure. — Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser. Giebt in warmer, wässeriger Lösung mit H_2O_2 und HBr andere Niederschläge als Platosemidipyridinchlorid; ebenso mit NH_3 und Jod verschiedene Verbindungen. — Platodipyridinchlorid $4C_5H_5N.PtCl_2 + 3H_2O = Pt(C_5H_5N.Cl)_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Lösen der beiden Salze $2C_5H_5N.PtCl_2$ in warmem, wässerigem Pyridin und Fällen der Lösung mit Alkohol und Aether. — Weifses Krystallpulver. Aeufserst leicht löslich in Wasser. Giebt mit Kaliumplatinchlorid einen Niederschlag $Pt(C_5H_5N.C_5H_5N.Cl)_2.PtCl_2$, der aus chamoisfarbenen, mikroskopischen Tafeln besteht, und sich nicht in Wasser löst.

Platopyridinamminchlorid $2C_5H_5N.2NH_3.PtCl_2$. a. α-Salz $Cl.C_5H_5N.C_5H_5N.Pt.NH_3.NH_3.Cl$. Wird durch Lösen von Platosemidipyridinchlorid in heifsem, verdünntem NH_3 und von Platosemidiamminchlorid in heifsem, wässerigem Pyridin erhalten. Wird aus der Lösung durch Alkohol und Aether gefällt. Erwärmt man die Lösung (bei Luftabschlufs) mit überschüssiger, koncentrirter Salzsäure, so scheiden sich gelbe Nadeln von Platosopyridinamminchlorid $C_5H_5N.NH_3PtCl_2 = Cl.C_5H_5N.Pt.NH_3.Cl$ aus. Erwärmt man aber die Lösung mit koncentrirter HCl in einer Schale und dampft ein, so erhält man dunkelbraune Prismen von Diplatinpyridinamminchlorid $2C_5H_5N.2NH_3.PtCl_2.PtCl_4$, die in H_2O und verdünnter HCl unlöslich sind. Wird die ammoniakalische Lösung von α-Platopyridinamminchlorid mit HCl stark übersättigt, mit $KMnO_4$ versetzt und erwärmt, so scheiden sich citronengelbe Nadeln von Chlorplatinpyridinamminchlorid $Cl.NH_3.PtCl_2.C_5H_5N.Cl$ aus. — $2(C_5H_5N.NH_3.PtCl_2) = Cl.NH_3.NH_3.Pt.C_5H_5N.C_5H_5N.Cl + PtCl_2$. Lange, flache, chamoisrothe, glänzende Nadeln, erhalten durch Fällen einer salzsauren Lösung von α-Platopyridinamminchlorid mit Kaliumplatinchlorür. Unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist. — b. β-Salz $Cl.C_5H_5N.NH_3.Pt.C_5H_5N.NH_3.Cl + H_2O$. *Bildung.* Man lässt eine ammoniakalische Lösung von Platosopyridinchlorid in verdünntem NH_3 stehen, bis alles freie NH_3 verdunstet ist, versetzt dann mit ein paar Tropfen verdünnter HCl und fällt mit dem 3—4fachen Volumen Alkohol. Oder: man fällt die Lösung von Platosamminchlorid in verdünntem Pyridin durch Alkohol. — Farblose, mikroskopische Prismen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Liefert mit Kaliumplatinchlorür einen Niederschlag $2(C_5H_5N.NH_3.PtCl_2) = Cl.C_5H_5N.NH_3.Pt.C_5H_5N.NH_3.Cl + PtCl_2$, der aus heifser verdünnter HCl in gelbrothen, mikroskopischen Prismen krystallisirt, und sich nicht in kaltem Wasser oder Weingeist löst.

Alloxanpyridindisulfit $C_5H_5N + H_2SO_3 + C_4H_2N_2O_4$. Dicke Krystalle (PELLIZZARI, *A.* 248, 150).

Jodmethylat $C_5H_7N.CH_3J$. Pyridin verbindet sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, äufserst heftig mit CH_3J (LANGE, *B.* 18, 3438). Erhitzt man die Verbindung auf 290°, so entstehen die Hydrojodide von o- und p-Pikolin. — $(C_5H_7N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 201—203° (L.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aetheralkohol.

Ein Chlorid $C_5H_5N.CH_3Cl$ oder eher $CH_3.C_5H_4N.HCl$ (?) entsteht durch Erhitzen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Pyridin mit Holzgeist auf 230° (OSTERMAYER, *B.* 18, 591). — $C_5H_5N.CH_3Cl.ClJ$. *Bildung.* Aus $C_5H_5N.CH_3Cl$ und ClJ (O.). Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von $C_5H_5N.CH_3J$ (BALLY, *B.* 21, 1773). — Gelber Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser in grofsen, citronengelben Blättern. Schmelzp.: 81—82° (O.); 90° (B.). Verliert, beim Kochen mit Wasser, das Chlorjod. — $(C_5H_5N.CH_3Cl).JCl_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus $C_5H_5N.CH_3Cl.ClJ$ und Kalilauge (BALLY, *B.* 21, 1774). Man säuert die hellgelb gewordene Lösung an. — Feine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 179 bis 180°. Geht, beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in $C_5H_5N.CH_3Cl.ClJ$ über. — $(C_5H_5N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Prismen. Schmelzp.: 186—188° (O.), 205—207° (BALLY). — $C_5H_5N.CH_3Cl.AuCl_3$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 252—253°. — $C_5H_5N.CH_3Br.Br_2$. Wird durch Versetzen des Chlorids $C_5H_5N.CH_3Cl$, mit Brom, in Blättchen erhalten, die schon, an der Luft, Brom verlieren und beim Erwärmen mit wässeriger Pikrinlösung in das bei 34° schmelzende Pikrat übergehen. Schmelzp.: 48° (O., *B.* 18, 599). — Pikrat $C_5H_5N.CH_3.O.C_6H_2(NO_2)_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, dicke, grünlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 34°.

Aethylpyridin. Das Jodid $C_5H_5N.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Pyridin mit Aethyljodid auf 100° (ANDERSON, *A.* 94, 364). Es bildet silberglänzende Tafeln, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Beim Erhitzen des Jodids auf 290—300° werden Pyridin, NH_3, α- und γ-Aethylpyridin, αγ-Diäthylpyridin und kleine Menge von Kohlenwasserstoffen (C_2H_6, Benzol, Aethylbenzol) gebildet (LADENBURG, *B.* 16, 2059; 18, 2961). Die, mit Ag_2O, aus dem Jodid abgeschiedene, freie Base gleicht ganz dem Aethylpikolin. — $(C_5H_5N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Granatrothe, rhombische Tafeln; wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aetheralkohol.

Jodäthylpyridinjodid $C_7H_9NJ_2 = CH_2J.CH_2.N(C_5H_5)J$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Platinsalzes des Pyridinhydroxyäthylenammoniums $\begin{matrix} CH_2.N.C_5H_5 \\ \vert \quad\ \vert \\ CH_2.O \end{matrix}$ mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 140° (COPPOLA, *G.* 15, 332). — Lange Prismen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether.

Benzylpyridin. Das Chlorid $C_5H_5N(C_6H_5.CH_2Cl)$ entsteht leicht aus Pyridin und Benzylchlorid (HOFMANN, *B.* 14, 1505). Liefert, beim Behandeln mit Natriumamalgam, die Base $C_{24}H_{24}N_2$. — $(C_{12}H_{12}NCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch, schwer löslich in Wasser.

Dipyridinäthylenbromid $(C_5H_5N)_2.C_2H_4.Br_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyridin mit Aethylenbromid und $\frac{1}{5}$ Vol. Alkohol auf 100° (DAVIDSON, *A.* 121, 254). — Seideglänzende Tafeln (aus Alkohol). Aeufserst löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. Giebt mit Ag_2O die freie, stark alkalische Base. — $(C_5H_5N)_2.C_2H_4.Cl_2.PtCl_4$. Blassgelber Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol; wenig löslich in koncentrirter, siedender Salzsäure und daraus in kleinen, glänzenden Tafeln krystallisirend.

Pyridinhydroxyäthylenammonium $C_7H_9NO = \begin{matrix} CH_2.N.C_5H_5 \\ \vert \quad\ \vert \\ CH_2.O \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyridin mit Chloräthylalkohol $CH_2Cl.CH_2.OH$ auf 100° (COPPOLA, *G.* 15, 331). — $(C_7H_{10}NOCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, rhomboïdale Tafeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol.

Pyridinvinylammonium $C_7H_9NO = C_5H_5N(C_2H_3).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Jodäthylpyridinjodid $C_2H_4J.N(C_5H_5)J$ mit Ag_2O (COPPOLA, *G.* 15, 333). — $(C_7H_8NCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Pyridindihydroxyäthylenammonium $C_7H_{11}NO_3 = C_5H_5N(OH).C_2H_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Kochen des Platinsalzes des Pyridinhydroxyäthylenammoniums mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (COPPOLA, *G.* 15, 333). — Aeufserst unbeständig. — $(C_7H_{10}NO_2Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser).

Pyridinbetaïn $C_7H_7NO_2 + H_2O = C_5H_5.N\langle\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\rangle O + H_2O$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei vorsichtigem Erhitzen von 1 Thl. Pyridin mit 2 Thln. Chloressig-

säure auf dem Wasserbade (GERICHTEN, *B.* 15, 1251). — Das freie Pyridinbetaïn, aus dem salzsauren Salz durch Ag_2O abgeschieden, krystallisirt (im Exsiccator) in glänzenden, rhombenförmigen, hygroskopischen Tafeln. Verwittert bei 100° und entspricht dann der Formel $C_7H_7NO_2$. Reagirt neutral. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich, auf Zusatz von Natriumamalgam, blau. Die Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft, tritt aber beim Erwärmen wieder hervor. Mit Zinkstaub und Natronlauge giebt das salzsaure Salz, nur beim Stehen an der Luft, vorübergehend eine blaue Färbung. Bromwasser erzeugt eine gelbe Fällung eines Bromids. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Grofse, glasglänzende, rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird bei 190° weich und schmilzt bei 202—205°, dabei in CO_2, CH_3Cl und Pyridin zerfallend. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 200° nur langsam zersetzt, unter Entwickelung von CO_2. Beim Kochen mit Natronlauge wird Pyridin abgeschieden. — $(C_7H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, gelbe Krystalle. Ziemlich gut löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Pyridinphenacylbromid $C_5H_5N(CH_2.CO.C_6H_5).Br$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von Pyridin mit ω-Bromacetophenon, beide gelöst in Aether (BAMBERGER, *B.* 20, 3344). — Stark glänzende, feine Prismen. Koncentrirte Natronlauge spaltet leicht Benzoësäure ab.

Chlorpyridin C_5H_4ClN. a. α-(o-)Derivat. *Bildung.* Beim Versetzen von (50 g) Pyrrolkalium mit (500 g) absolutem Aether und (60 g) Chloroform (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 14, 1153). $C_4H_4NK + CHCl_3 = C_5H_4ClN + KCl + HCl$. Entsteht auch bei der Einwirkung von CCl_4, Chloral oder Trichloressigsäureäthylester auf Pyrrolkalium (C., D., *B.* 15, 1179). Man destillirt den Aether ab, kocht den Rückstand mit Salzsäure, übersättigt dann mit Kali und destillirt. Das meiste Chlorpyridin destillirt ölig über, den Rest gewinnt man durch Schütteln des wässerigen Destillates mit Aether. Das noch beigemengte Pyrrol zerstört man durch rauchende Salzsäure. — Stark lichtbrechende, durchdringend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 148° bei 743,5 mm. Nicht unbedeutend löslich in Wasser. Reagirt stark alkalisch. Sehr beständig; wird beim Kochen mit koncentrirten Mineralsäuren nicht verändert. Es gelingt nicht, das Chlor zu eliminiren; durch Behandeln mit Natriumamalgam u. s. w. entstehen NH_3 und ein Additionsprodukt. Die Salze sind zerfliefslich. — Das salzsaure Salz zersetzt sich theilweise beim Kochen mit Wasser. — $(C_5H_4ClN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (C., D., *B.* 15, 1174). Orangerothe, monokline Nadeln. Scheidet sich aus koncentrirter Lösung, bei Gegenwart von starker Salzsäure, wasserfrei und in feinen Nadeln ab. Wenig löslich in Wasser und noch weniger in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung eines schwefelgelben Pulvers $(C_5H_4ClN.Cl)_2.PtCl_2$, das in Wasser, Alkohol und Säuren unlöslich ist.

Hexahydrochlorpyridin $C_5H_{10}ClN$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chlorpyridin mit Natriumamalgam oder mit Zink und Salzsäure (CIAMICIAN, DENNSTEDT). — In Wasser äufserst löslich. — $(C_5H_{10}ClN.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe, monokline Prismen; scheidet sich aus koncentrirter Lösung in goldgelben Blättchen ab.

b. p-Chlorpyridin. *Bildung.* Aus γ-Oxypyridin und überschüssigem PCl_3 bei 150° (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 6, 315). Man übersättigt das Produkt mit Natron und destillirt. — Flüssig. Siedep.: 147—148°. Zersetzt sich manchmal beim Aufbewahren. Ziemlich löslich in Wasser. Nimmt direkt Brom auf. Wird von Sn + HCl nicht verändert. Beim Erhitzen mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 145° entsteht Jodpyridin und bei 190° Pyridin. Natriummethylat erzeugt Methoxylpyridin. — $(C_5H_4ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe, monokline (ZEPHAROVICH, *M.* 6, 317) Krystalle.

Dichlorpyridin $C_5H_3Cl_2N$. *Bildung.* Entsteht, neben Trichlorpyridin, beim Erhitzen von entwässertem pyridindisulfonsaurem Baryum mit PCl_5 auf 200° (KÖNIGS, GEIGY, *B.* 17, 1832). Man zerlegt das Produkt mit Eiswasser und destillirt. Hierbei geht festes Trichlorpyridin über, während das Dichlorpyridin im wässerigen Destillat gröfstentheils gelöst bleibt und daraus durch $HgCl_2$ gefällt wird. Diesen Niederschlag destillirt man mit einer koncentrirten Lösung von KCl. Das beigemengte Trichlorpyridin scheidet man, durch Erwärmen mit HCl (gleiche Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,19 und Wasser), vom Dichlorpyridin. — Atlasglänzende Blätter (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 66—67°. Nicht unerheblich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in mäfsig koncentrirter Salzsäure. Aus der alkoholischen (oder wässerigen) Lösung schlägt $HgCl_2$ ein Doppelsalz nieder, das aus heifsem Alkohol in langen, feinen Nadeln krystallisirt und bei 183° schmilzt. — $(C_5H_3Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen.

Dasselbe (?) Dichlorpyridin entsteht beim Einleiten von trockenem Chlor in wasserfreies Pyridin (KEISER, *Am.* 8, 310). — $C_5H_3Cl_2N.HCl$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $(C_5H_3Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Krystalle.

Trichlorpyridin $C_5H_2Cl_3N$. *Bildung.* Entsteht, neben Dichlorpyridin, beim Erhitzen von 1 Thl. entwässertem, pyridinsulfonsaurem Baryum mit 3 Thln. PCl_5 auf 200° (KÖNIGS, GEIGY, *B.* 17, 1834). — *Darstellung.* Siehe Dichlorpyridin. — Lange, flache Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 49—50°. Kaum löslich in Wasser und Säuren, leicht in absolutem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung fällt $HgCl_2$ eine krystallinische Verbindung, die sich leicht in warmem Alkohol löst und unter Zersetzung gegen 209° schmilzt. Liefert mit Natriumäthylat Dichloroxypyridinäthyläther.

Brompyridin C_5H_4BrN. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dibrompyridin (HOFMANN, *B.* 12, 990). Beim Versetzen eines Gemenges von Pyrrolkalium und Aether mit Bromoform (s. Chlorpyridin) (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 15, 1172). Beim Kochen von Pyrrol mit Natriumäthylat und Bromoform (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 723). — Stark lichtbrechendes Oel. Siedep.: 169,5°; spec. Gew. = 1,645 bei 0°/4° (C., D.). Siedep.: 173°; spec. Gew. = 1,632 bei 10° (HOFMANN, *B.* 16, 589). Nicht unbeträchtlich löslich in Wasser. Reagirt stark alkalisch. Liefert, mit Zink und verdünnter Salzsäure, Pyridin und Dihydropyridin (C., D.); bleibt beim Kochen mit Zn und HCl unverändert (H.). Das bromwasserstoffsaure (oder salzsaure) Salz zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser (Trennung von Dibrompyridin). Liefert mit alkoholischem Kali bei 160° β-Oxypyridinäthyläther. — $(C_5H_4BrN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Das frisch gefällte Salz ist orangegelb, krystallinisch und wasserfrei. Bleibt der Niederschlag einige Zeit mit der Mutterlauge stehen, so nimmt er $2H_2O$ auf. Aus der Mutterlauge scheiden sich, bei langsamem Verdunsten, monokline Krystalle mit $2H_2O$ ab. Das Platinsalz löst sich in siedendem Wasser; beim Erkalten fällt ein gelber Niederschlag $(C_5H_4BrNCl)_2.PtCl_4$ aus (C., D.). — $C_5H_4BrN.HCl.AuCl_3$ (bei 100°) (H., *B.* 16, 589).

Dibrompyridine $C_5H_3Br_2N$. a. α(s-)Derivat (N : Br : Br = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Mol. salzsauren Pyridins mit 2 Mol. Brom auf 200° (HOFMANN, *B.* 12, 988). Entsteht, neben CO_2 und $CH_3.Cl$, beim Erhitzen von Dibromapophyllin (S. 577) mit koncentrirter Salzsäure auf 210° (GERICHTEN, *A.* 210, 101). Beim Erhitzen von trockenem Tropidinhydrobromid (S. 483) mit 5 Mol. trockenen Broms auf 165° (LADENBURG, *A.* 217, 147). Durch Erhitzen von salzsaurem Piperidin $C_5H_{11}N.HCl$ mit viel Brom auf 180° oder leichter durch Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Piperylurethan $C_5H_{10}N.CO_2.C_2H_5$ mit überschüssigem Brom (SCHOTTEN, *B.* 16, 649). Beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der s-Dibrompyridintricarbonsäure ($N.CO_2H.Br.CO_2H.Br.CO_2H$) mit Kalk (PFEIFFER, *B.* 20, 1349). Aus Chinolinsäure ($N : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 3$) und Brom bei 120—130°; aus Pyridinpentacarbonsäure und Brom bei 170° (PFEIFFER, *B.* 20, 1351). — Lange Bänder (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110° (L.). Schmelzp.: 112°; Siedep.: 222° (HOFMANN, *B.* 16, 588). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sublimirt schon unter 100° in langen Nadeln. Wenig löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol und in Aether. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl. Wird von kochenden Alkalien, koncentrirter Salpetersäure und kochender Chamäleonlösung nicht verändert. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160° entstehen Aethyläther des Dioxypyridins. Schwache Base; löst sich sehr leicht in koncentrirter Salzsäure, beim Kochen mit Salzsäure verflüchtigt sich aber alles Dibrompyridin. Wird aus der Lösung in kochender HCl durch Wasser wieder ausgefällt. — $(C_5H_3Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallbüschel oder grofse, orangegelbe, rhombische Tafeln.

b. β-Derivat. *Bildung.* Beim Eintragen von überschüssigem Brom in eine kochende, wässerige Lösung von Pyridinsulfonsäure (O. FISCHER, RIEMERSCHMID, *B.* 16, 1184). Das gebildete Dibrompyridin wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. — Nadeln. Sublimirt langsam schon bei 80°. Schmelzp.: 164—165°. Schwer löslich in Ligroïn, in kaltem Wasser und Natronlauge, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $(C_5H_3Br_2N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Grofse, rothgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Methyldibrompyridyliumchlorid $C_6H_6Br_2NCl = C_5H_3Br_2N.CH_3Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibromapophyllin mit koncentrirter Salzsäure auf 180° (GERICHTEN, *A.* 210, 99). $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 + 2HCl = 2C_6H_6Br_2N.Cl + 2CO_2$. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Dibrompyridin mit Methyljodid auf 100° (GERICHTEN). — Das Chlorid krystallisirt in derben Blättern. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Die durch Silberoxyd aus dem Chlorid abgeschiedene freie Base reagirt stark alkalisch. Erhitzt man das Chlorid mit Natronlauge, so wird die Lösung intensiv roth, mit einem Stich ins Violette, und es fällt ein rothbraunes Oel aus. — $(C_6H_6Br_2N.Cl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in heifsem. — Das Bromid fängt bei 250° an in Dibrompyridin und Methylbromid zu zerfallen.

Ein **Methyldibrompyridin** $C_6H_5Br_2N$ entsteht, neben Aethylenbromid, beim Erhitzen von Tropidinhydrobromid mit 3—4 Thln. Brom auf 165—180° (LADENBURG, *A.*

217, 145). $C_8H_{13}N + 8Br = C_6H_5Br_2N + C_2H_4.Br_2 + 4HBr$. — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 108—109°. Sublimirt äufserst leicht in Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und in koncentrirter Salzsäure. — $(C_6H_6Br_2N.Cl)_2.PtCl_4$. Tafeln.

Dibrompyridinbetaïn $C_7H_5Br_2NO_2 = C_5H_3Br_2N\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$. *Bildung.* Salzsaures Dibrompyridinbetaïn entsteht beim Erhitzen von Dibrompyridin mit Chloressigsäure, im Rohr, auf 100° (GERICHTEN, *B.* 15, 1253). — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln, die sich bei 184° zu zersetzen beginnen und bei 193° zur schwarzen Flüssigkeit schmelzen. Die wässerige Lösung des Salzes verliert beim Eindampfen Salzsäure; beim Kochen mit Natronlauge entwickelt sie Dibrompyridin. — $(C_7H_5Br_2NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, braune, glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser.

p-Jodpyridin C_5H_4JN. *Bildung.* Bei 18stündigem Erhitzen von p-Chlorpyridin mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,8) auf 145° (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 6, 319). Man versetzt das Produkt mit SO_2 und destillirt dann, nach dem Zusatz von genügend NaOH. — Krystallkörner. Schmilzt unter Zersetzung gegen 100°. — $(C_5H_4JN.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Pyridinschwefelsäure $C_5H_5NSO_3 = C_5H_5N\langle{}^{SO_2}_{O}$ (?). *Bildung.* Aus Pyridin und SO_3HCl (J. WAGNER, *B.* 19, 1157). — Krystallinisch. Schmelzp.: 155°. Wird durch Wasser in Pyridinsulfat und H_2SO_4 zerlegt. Mit Anilin entsteht phenylsulfaminsaures Anilin $C_6H_5.NH.SO_3H + C_6H_5.NH_2$.

Pyridinsulfonsäure $C_5H_4N.SO_3H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Pyridin mit 3—4 Thln. Vitriolöl auf 320—330° (O. FISCHER, *B.* 15, 62; O. FISCHER, RIEMERSCHMID, *B.* 16, 1183). — Nadeln oder auch zuweilen schmale, glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert bei der trockenen Destillation Pyridin und m-Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$ (LEONE, OLIVERI, *G.* 15, 276). Beim Eintragen von Brom in die kochende, wässerige Lösung der Säure entsteht β-Dibrompyridin. Bei längerem Kochen der Säure mit Zinn und Salzsäure wird Piperidin (?) gebildet. Beim Schmelzen mit Kali entsteht β-Oxypyridin (Schmelzp.: 123°). Die Salze krystallisiren gut und sind meist sehr leicht löslich in Wasser. Das in kleinen, undeutlichen Warzen krystallisirende Natriumsalz löst sich sehr leicht in Wasser und liefert, beim Glühen mit KCN, das Nitril der Nikotinsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich.

Methylbetaïn der Pyridinsulfonsäure $C_6H_7NSO_3 = C_5H_4\langle{}^{SO_2}_{N(CH_3)}\rangle O$. *Bildung.* Aus pyridinsulfonsaurem Kalium und CH_3J entsteht bei 160° wahrscheinlich die Verbindung $C_5H_4N.SO_3.CH_3 + CH_3J$. Löst man dieselbe in Wasser, so krystallisirt das Betaïn $C_6H_7NSO_3$ aus (HANTZSCH, *B.* 19, 36). — Krystalle. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird durch Säuren nicht zersetzt. Entwickelt, beim Kochen mit Kalilauge, Methylamin.

Pyridindisulfonsäure $C_5H_5NS_2O_6 = C_5H_3N(SO_3H)_2$. *Bildung.* Bei langsamem Destilliren von 1 Thl. Piperidin mit 10 Thln. Vitriolöl, bis das Destillat, auf Zusatz von Kali, Pyridingeruch wahrnehmen lässt (L. HOFFMANN, KÖNIGS, *B.* 16, 735). Man neutralisirt mit Baryt und reinigt die späteren (gefärbten) Krystallisationen des Baryumsalzes durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 und etwas CrO_3. Die überschüssige Chromsäure wird durch SO_2 reducirt und die Lösung hierauf mit $BaCO_3$ behandelt (KÖNIGS, GEIGY, *B.* 17, 593). — Kleine Nadeln (aus Essigsäure). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Eisessig, kaum in Alkohol oder Aether. Wird von Brom sehr schwer angegriffen. Beim Schmelzen mit Kali wird Dioxypyridin gebildet. PCl_5 wirkt auf das entwässerte Baryumsalz bei 120—150° kaum ein; erst bei 200° entstehen Di- und Trichlorpyridin. — $Na_2.\bar{A} + 4H_2O$. Krystalle (K., G.). — $K_2.\bar{A} + 2^1/_2$ oder $3H_2O$. Säulen (K,, G., *B.* 17, 1835). — $Ba.C_5H_3NS_2O_6 + xH_2O$. Kurze Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. Hält bei 110° noch $^1/_2H_2O$, das bei 200° entweicht (H., K.). — $Pb.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$ (K., G.).

Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$. a. γ-Verbindung $\begin{matrix}C_5H_4.N\\ \vert\\ C_5H_4.N\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Kochen von Pyridin mit Natrium (ANDERSON, *A.* 154, 274). — *Darstellung.* Man trägt in 200 g wasserfreies und auf 75—80° erwärmtes Pyridin, in kleinen Antheilen (5 g), etwa 35 g Natrium ein, bis (nach dreitägigem Digeriren) frisch eingetragenes Natrium nicht mehr einwirkt. Die erhaltene Masse wird zerschlagen, die gröfseren Natriumstücke daraus entfernt und dann feuchte Luft über die Masse geleitet, erst (10—12 Stunden lang) in der Kälte und dann bei 100—110°. Nun wird die Masse in Wasser eingetragen und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand destillirt. Das bei 260—320° Siedende wird in mäfsig verdünnter Salzsäure gelöst und

mit der doppelten Menge $HgCl_2$ gefällt. Den erhaltenen Niederschlag krystallisirt man wiederholt aus verdünnter HCl um und zerlegt ihn dann durch H_2S. Die vom HgS abfiltrirte Lösung wird koncentrirt und dann durch starke Kalilauge gefällt. Die freie Base wäscht man mit wenig Wasser, destillirt sie im Wasserstoffstrome, krystallisirt das Destillat aus heifsem Ligroïn um und destillirt es nochmals im Wasserstoffstrome (Weidel, Russo, *M.* 3, 851). — Fettglänzende Tafeln. Schmelzp.: 114°; Siedep.: 293° bei 743,6 mm; 304,8° (kor.). Dampfdichte = 5,9 (ber. = 5,5). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol; etwas schwieriger in Aether. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Krystallisirt aus Wasser mit $2H_2O$ in Nadeln, die bei 73° schmelzen, bei 100° aber das Wasser nicht vollständig verlieren. Erst bei der Destillation entweicht alles Wasser. Sublimirt in langen Nadeln. Schmeckt bitter. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, CO_2 und Isonikotinsäure $C_5H_4N.CO_2H$. Sehr beständig. Giebt mit Brom Dibromdipyridyl. Setzt man einige Tropfen von gelbem Blutlaugensalz zu der nicht allzu verdünnten Lösung von salzsaurem Dipyridyl, so entsteht ein heller Niederschlag, der rasch eine schmutzig indigblaue Farbe annimmt und sich dann in siedendem Wasser mit tief purpurrother Farbe auflöst (charakteristisch). Mit rothem Blutlaugensalz erfolgt unter diesen Umständen, nach einiger Zeit, eine Ausscheidung kleiner, schwefelgelber, stark glänzender Prismen. Wird von Natrium und Alkohol zu Dipiperidyl $C_{10}H_{20}N_2$ reducirt. Wird von Natriumamalgam angegriffen, nicht aber von Jodwasserstoffsäure mit Phosphor. Geht, beim Behandeln mit Sn und HCl, glatt in Isonikotin $C_{10}H_{14}N_2$ über. — Die Salze krystallisiren ausgezeichnet, sind leicht löslich und reagiren sauer (W., R.). — $C_{10}H_8N_2.2HCl$. Grofse, monokline, durchsichtige Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl.ZnCl_2$. Lange Nadeln (aus Wasser); löslich in 8 Thln. kalten Wassers, weniger in Alkohol. — $C_{10}H_8N_2.2HCl.HgCl_2$. Glasglänzende, monokline Tafeln oder Blätter (W., R.). Wird durch Wasser zersetzt. Leicht löslich in verdünnter HCl. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbes, sehr schwer lösliches Krystallpulver. — $C_{10}H_8N_2.2HNO_3$. Grofse, wasserhelle, trimetrische Prismen. Schmelzp.: 256° (W., R.). — $C_{10}H_{10}N_2(HNO_3.AgNO_3)_2$. Glänzende Nadeln, wenig löslich in Wasser. — $C_{10}H_{10}N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Zerfliefsliche Nadeln; fast unlöslich in Alkohol.

Dimethyldipyridyljodid $C_{10}H_8N_2(CH_3.J)_2$. *Darstellung.* Aus Dipyridyl, CH_3J und etwas Holzgeist (Weidel, Russo, *M.* 3, 863). — Gelbrothe, stark glänzende, monokline Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Färbt sich auf Zusatz von Ag_2O oder Kalilauge intensiv blau, ohne dass es gelingt, die freie Base zu erhalten.

Diäthyldipyridyljodid $C_{10}H_8N_2.(C_2H_5.J)_2$. *Bildung.* Aus Dipyridyl und Aethyljodid bei 100° (Anderson). — Glänzende Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, viel weniger in Alkohol. Giebt mit Ag_2O die freie, amorphe, sehr alkalische Base. — $C_{10}H_8N_2(C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, rothe, sehr schwer lösliche Nadeln.

Dibromdipyridyl $C_{10}H_6Br_2N_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in die Lösung eines Dipyridylsalzes (Anderson). — Abgeplattete Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Schwache Base; ziemlich unbeständig.

b. Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Pyridindämpfen durch ein rothglühendes Glasrohr (Roth, *B.* 19, 360). — Flüssig. Siedep.: 280—282°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. — Die Salze sind meist sehr leicht löslich. — $C_{10}H_8N_2.2HCl$. Derbe, glänzende Nadeln. Mäfsig leicht löslich in absolutem Alkohol. — $C_{10}H_8N_2.2HCl.PtCl_4$. Sehr schwer löslich in heifsem, salzsäurehaltigem Wasser. — Das Pikrat bildet hellgelbe Nädelchen, die bei 208° schmelzen.

Dipyridin $C_{10}H_{10}N_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dipyridyl, beim Erhitzen von Pyridin mit Natrium (Anderson; Ramsay, *J.* 1878, 440). — *Darstellung.* Siehe Dipyridyl. Das Filtrat von der Fällung durch $HgCl_2$ liefert beim Eindampfen noch Krystalle vom Quecksilberdoppelsalze des γ-Dipyridyls, dann aber einen Syrup, den man mit gröfseren Mengen Wasser anrührt. Es wird hierdurch ein Harz abgeschieden, und die davon abfiltrirte Lösung wird durch H_2S vom Quecksilber befreit, hierauf eingedampft, mit Kali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, destillirt den Rückstand mit Wasserdämpfen und schüttelt den Destillationsrückstand mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Base wird im Vakuum getrocknet und dann im Wasserstoffstrome destillirt (Weidel, Russo, *M.* 3, 879). — Dickliche, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei — 25°. Siedet nicht unzersetzt bei 286—290° (bei 735 mm) (W., R.). Fast geruchlos. Dampfdichte = 5,0 (ber. = 5,5). Leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Wird von Sn + HCl nicht verändert. Die Salze sind amorph. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$. Eigelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag.

Jodmethylat $C_{10}H_{10}N_2.(CH_3J)_2$. Rothes Pulver, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether (Ramsay). — $C_{10}H_{10}N_2(CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Niederschlag.

Dasselbe (?) Dipyridin entsteht beim Erhitzen von Nikotin mit Kali und rothem

Blutlaugensalz und beim Erhitzen von Thiotetrapyridin mit fein vertheiltem Kupfer (CAHOURS, ETARD, *Bl.* 34, 452). — *Darstellung.* In eine auf 60° erwärmte Lösung von 16 g Nikotin in 3 l Wasser und 150 g Aetzkali giefst man, in zehn Antheilen, eine Lösung von 131 g rothem Blutlaugensalz in 500 g Wasser, indem man mit jedem neuen Zusatz wartet, bis die Lösung sich entfärbt hat. Dann wird destillirt, das angesäuerte Destillat koncentrirt und mit Natron und Aether behandelt. Die freien Basen werden durch Fraktionniren getrennt; auch kann man durch viel Wasser das löslichere Nikotin ausziehen oder durch $PtCl_4$ zunächst Isopyridin fällen. — Bleibt bei — 20° flüssig. Siedep.: 274 bis 275°. Spec. Gew. = 1,124° bei 13°. Inaktiv. Bräunt sich an der Luft. Riecht charakteristisch nach Champignons. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, löslich in Alkohol. Die Lösung des salzsauren Salzes färbt sich, beim Kochen mit Eisenchlorid, allmählich lebhaft orangeroth. — $C_{10}H_{10}N_2.HCl.HgCl_2$. Seideglänzende, grünlich schimmernde Blättchen. — $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Niederschlag; krystallisirt aus Wasser von 70° in braunrothen Tafeln. Scheidet, bei längerem Kochen mit Wasser, ein unlösliches Platinsalz aus. — $(C_{10}H_{10}N_2)_2.3HCN.Fe(CN)_3 + 2H_2O$. Braungrüne, glänzende Tafeln.

Thiotetrapyridin $C_{20}H_{18}N_4S$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Nikotin mit 6 Thln. Schwefel auf 150—155°, bis die Masse chromgrün wird (CAHOURS, ETARD). $2C_{10}H_{14}N_2 + 6S = C_{20}H_{18}N_4S + 5H_2S$. — *Darstellung.* Man lässt das Produkt in der Kälte stehen, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether und krystallisirt sie aus Alkohol um. — Schwefelgelbe, monokline (?) Prismen. Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Benzol und noch weniger in Aether. Entwickelt beim Erhitzen H_2S. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure und Carbopyridinsäure (Nikotinsäure). — $C_{20}H_{18}N_4S.2HCl$. Feine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{20}H_{18}N_4S.HCl.HgCl_2$. Mikrokrystallinischer Niederschlag, löslich in salzsäurehaltigem, siedendem Wasser. — $C_{20}H_{18}N_4S.2HCl.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Hexahydropyridin = Piperidin s. S. 615.

Oxypyridine $C_5H_5NO = OH.C_5H_4N$. a. o- oder α-Oxypyridin (N:OH = 1:2). *Bildung.* Bei der Destillation von salzsaurem oxychinolinsaurem Silber (KÖNIGS, KÖRNER, *B.* 16, 2160; KÖNIGS, GEIGY, *B.* 17, 590; KÖNIGS, FEER, *B.* 19, 2433). $OH.C_5H_2N(CO_2H)_2 = OH.C_5H_4N + 2CO_2$. Beim Erhitzen von p-Oxynikotinsäure $OH.C_5H_3N.CO_2H$ (CO_2H:OH = 1:4) (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 2391), v-Oxynikotinsäure oder des Silbersalzes der α-Isocinchomeronsäure (WEIDEL, STRACHE, *M.* 7, 297). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 106—107°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, ziemlich leicht in Benzol und Aether, schwer in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid geröthet.

Dibromoxypyridin $C_5H_3Br_2NO$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Oxypyridinlösung mit überschüssigem Bromwasser (KÖNIGS, GEIGY, *B.* 17, 591). — Lange Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 206—207°. Leicht löslich in Soda.

b. β-Oxypyridin. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Pyridinsulfonsäure mit 2 Thln. Kali (O. FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 763), bis die Schmelze sich grünlich färbt (FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 1896). Man übersättigt die Schmelze mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und die filtrirte wässerige Lösung abermals mit Aether erschöpft. Das in den Aether übergegangene Oxypyridin wird aus Benzol umkrystallisirt. Aus Brompyridin und alkoholischem Kali entsteht bei 160° β-Oxypyridinäthyläther (WEIDEL, BLAU, *M.* 6, 604). — Nadeln. Schmelzp.: 124,5°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Pyridin. Mit überschüssigem Bromwasser entsteht Dibrompyridin. — Die Salze, auch das Platindoppelsalz, lösen sich sehr leicht in Wasser. — Das Oxalat schmilzt bei 175°; schwer löslich in absolutem Alkohol.

Aethyläther $C_7H_9NO = C_5H_4NO.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Oxypyridin, Kali, Alkohol und (1 Mol.) C_2H_5Br (FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 1897). Aus Brompyridin und alkoholischem Kali bei 160° (WEIDEL, BLAU, *M.* 6, 664). — Flüssig. Färbt sich an der Luft roth und gelb. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Starke Base. — $(C_7H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Prismen. Schmelzp.: 192°.

Acetat $C_7H_7NO_2 = C_5H_4NO.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Oxypyridin und Essigsäureanhydrid (FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 1897). — Flüssig. Siedep.: 210°. Leicht löslich in Wasser und Säuren.

Jodmethylat $C_5H_5NO.CH_3J$. *Bildung.* Aus Oxypyridin und CH_3J bei 100° (FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 1896). — Gelblichweifse Nadeln (aus Aetheralkohol). — $(C_5H_5NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Dicke, orangefarbene Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in Alkohol.

Dibromoxypyridin $C_5H_3Br_2NO$. *Bildung.* Beim Versetzen einer stark verdünnten wässerigen Lösung von Oxypyridin mit überschüssigem Bromwasser (O. FISCHER, RENOUF,

B. 17, 1898). Man krystallisirt das ausgeschiedene Hydrobromid aus Wasser um, versetzt es mit Soda und schüttelt mit Aether aus. — Nadeln (aus Alkohol und Benzol). Zersetzt sich etwas über 200°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — $C_5H_3Br_2NO.HBr$. Kleine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 58°. Schwer löslich in Wasser.

c. γ-Oxypiridin (Pyridon) $C_5H_5NO + H_2O = NH\langle{CH:CH \atop CH:CH}\rangle CO + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chelidamsäure (Ammonchelidonsäure) (Haitinger, Lieben, *M.* 6, 300; Lerch, *M.* 5, 402). $C_7H_7NO_6 = C_5H_5NO + 2CO_2 + H_2O$. Beim Erhitzen von β-Oxypikolinsäure über den Schmelzpunkt (Ost, *J. pr.* [2] 29, 65). $C_6H_5NO_3 = C_5H_5NO + CO_2$. — *Darstellung.* Man erhitzt Chelidamsäure auf 250°, solange noch CO_2 entweicht, oder destillirt chelidamsaures Blei (Lerch). — Nadeln oder monokline (Zepharovich, *M.* 6, 301) Prismen. Schmilzt im wasserhaltigen Zustande bei 62° (Lerch), 66—67° (H., L.) und wasserfrei bei 148,5° (kor.) (H., L.). Destillirt fast unzersetzt oberhalb 350°. Verliert das Krystallwasser, über H_2SO_4, im Vakuum. Löst sich in 1 Thl. Wasser bei 15°. Leicht löslich in Alkohol. Fast unlöslich in Aether und Benzol, sehr schwer löslich in $CHCl_3$. Liefert mit Brom ein Dibromderivat. Wird von Jodwasserstoffsäure bei 200° nicht verändert. Natriumamalgam wirkt nicht ein. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Pyridin. Mit PCl_3 entsteht p-Chlorpyridin.

Salze: Lerch. — $C_5H_5NO.HCl$ (bei 100°). — $C_5H_5NO.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in Wasser. — $C_5H_5NO.HCl + 2HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln. — $(C_5H_5NO.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Dunkelgelbe, rhombische Säulen. Leicht löslich in Wasser (Lerch). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in monoklinen (Zepharovich, *M.* 6, 303) Kryställchen, die in Wasser leicht löslich sind, über H_2SO_4 das Wasser verlieren und dann unter Zersetzung gegen 200° schmelzen (Haitinger, Lieben). Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung des schwerer löslichen, hellgelben Salzes $(C_5H_5NO.HCl)_2.PtCl_4 + (C_5H_5NO).PtCl_4 + H_2O$ (H., L.). — $C_5H_5NO.HNO_3 + AgNO_3$. Rhombische Tafeln (aus Wasser).

Methyloxypyridin $C_6H_7NO = CH_3.N\langle{CH:CH \atop CH:CH}\rangle CO$. *Bildung.* Aus Oxypyridin mit CH_3J und KOH oder mit CH_3J und Ag_2O; durch Erhitzen von Methylammonchelidonsäure (Lieben, Haitinger, *M.* 6, 307). Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vakuum. Beim Erhitzen des isomeren p-Methoxylpyridins $C_5H_4N.OCH_3$ auf 220° (H., L., *M.* 6, 322). — Strahlig-krystallinische Masse. Sehr zerfliefslich. Wird von koncentrirter Jodwasserstoffsäure bei 150° nicht verändert. Liefert mit Brom Dibromoxypyridinmethyläther. — $(C_6H_7NO.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Grofse, trikline Krystalle. Wird über H_2SO_4 wasserfrei und schmilzt dann bei 176° unter Zersetzung.

Jodmethylat $C_6H_7NO.CH_3J$. *Bildung.* Aus Methyloxypyridin und CH_3J bei 100° (Haitinger, Lieben, *M.* 6, 312). — Krystalle. Liefert mit Ag_2O Holzgeist und Methyloxypyridin. Zerfällt beim Erhitzen für sich auf 120° oder beim Behandeln mit Kali in Methyloxypyridin und CH_3J (resp. KJ und $CH_3.OH$). — $(C_6H_7NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelblichrothe, monokline Krystalle (Zepharovich, *M.* 6, 313).

p-Methoxylpyridin $C_6H_7NO = N\langle{CH:CH \atop CH:CH}\rangle C.OCH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Chlorpyridin mit Natriumäthylat bei 100° (Haitinger, Lieben, *M.* 6, 320). — Flüssig. Siedep.: 190,5—191° (kor.) bei 738,3 mm (von 0°). Riecht wie Pyridin. Mit Wasser mischbar. Reagirt stark alkalisch. Wandelt sich, beim Erhitzen auf 220°, in das isomere Methyloxypyridin um. Wird von koncentrirter Jodwasserstoffsäure bei 100° in CH_3J und γ-Oxypyridin zerlegt. — $(C_6H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. In Wasser viel schwerer löslich als das Platinsalz des isomeren Methyloxypyridins.

Phenyloxypyridin $C_{11}H_9NO + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von chelidonsaurem Anilin, solange noch CO_2 entweicht (Lerch, *M.* 5, 407). — Lange Nadeln (aus Wasser). Verliert im Vakuum, über H_2SO_4, das Krystallwasser. Leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser, schwerer in Aether. Indifferent.

Dichloroxypyridin $C_5H_3Cl_2NO = C_5H_2Cl_2N.OH$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen des zugehörigen Aethyläthers (s. u.) mit der 20fachen Menge Salzsäure (2 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,19 und 1 Vol. H_2O) auf 150° (Königs, Geigy, *B.* 17, 1835). — Lange, feine Spiefse (aus Wasser). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in ätzenden und kohlensauren Alkalien und in Säuren. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Aethyläther $C_7H_7Cl_2NO = C_5H_2Cl_2NO.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 24stündigem Kochen von Trichlorpyridin mit einer Lösung von (3 Atomen) Natrium in absolutem Alkohol (Königs, Geigy, *B.* 17, 1834). — Krystalle. Schmelzp.: 31°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dibromoxypyridin $C_5H_3Br_2NO$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer concentrirten Lösung von salzsaurem Piperidin mit überschüssigem Brom auf 200—220° (HOFMANN, *B.* 12, 985). Beim Behandeln von γ-Oxypyridin mit Brom oder beim Erhitzen von Dibromammonchelidonsäure (LIEBEN, HAITINGER, *M.* 6, 306). $C_7H_5Br_2NO_6 = C_5H_3Br_2NO + 2CO_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man wendet auf 1 Thl. Piperidin 7 Thle. Brom an, die man in 2 Antheilen zum Piperidin bringt, indem jedesmal der gebildete Bromwasserstoff ausgelassen wird. Dann fällt man den Röhreninhalt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus siedendem Wasser um. — Glänzende Schuppen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether, wenig löslich in heifsem Wasser, etwas leichter in Alkohol. Leicht löslich in koncentrirter Salzsäure und äuferst leicht in Natronlauge. — $Ag.C_5H_2Br_2NO$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Dibromoxypyridin mit $AgNO_3$. — $(C_5H_3Br_2NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Lange Nadeln, welche durch Wasser sofort zersetzt werden.

Methyläther $C_6H_5Br_2NO = C_5H_2Br_2NO.CH_3$. *Bildung.* Aus Dibromoxypyridin, NaOH und CH_3J (HOFMANN, *B.* 12, 987). Aus γ-Oxypyridinmethyläther und Brom (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 6, 308). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 192—193° (HOFMANN); 196° (HAITINGER, LIEBEN). Unlöslich in Alkalien. Liefert ein beständiges Platindoppelsalz.

Dijodoxypyridin $C_5H_3J_2NO = C_5(N.OH.J.H.J.H)$ (?). *Bildung.* Man versetzt 1 Thl. Chinolinsäure ($N : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 3$) mit mäfsig koncentrirter Natronlauge bis zu alkalischer Reaktion, fügt 2 Thle. KJ und 3 Thle. Jod hinzu und erhitzt das Gemisch einige Stunden lang auf 180—200° (PFEIFFER, *B.* 20, 1352). Man wäscht die ausgeschiedenen Krystalle rasch mit koncentrirter, kalter Natronlauge, dann mit verdünnter HCl und krystallisirt sie aus siedendem Eisessig um. — Hellbraune, flache Nadeln. Schmelzp.: 257—259°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, kaum löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Na.C_5H_2JNO + 3H_2O$. Glänzende Schuppen. Wird durch heifses Wasser etwas zersetzt. Unlöslich in koncentrirter Natronlauge.

Amidooxypyridin $C_5H_6N_2O + H_2O = OH.C_5H_3N.NH_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim 2—3tägigem Digeriren von Oxykomazin mit Sn und HCl (KRIPPENDORFF, *J. pr.* [2] 32, 162). $C_{10}H_7N_3O + H_4 = C_5H_6N_2O + C_5H_5N$ (Pyridin). Man entfernt das gelöste Zinn durch H_2S und fällt dann die koncentrirte Lösung durch $PtCl_4$. Den Niederschlag löst man in warmem Wasser, fällt aus der Lösung das Platin durch Wasserstoff und dampft ein. Das auskrystallisirte Salz wandelt man in das Sulfat um und zerlegt dieses durch die theoretische Menge Baryt. — Grofse, rhombische Pyramiden (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 214°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Eisenchlorid erzeugt eine sehr intensive, rothviolette Färbung, die durch viel HCl verschwindet. Liefert mit Salpetersäure Oxalsäure. — Kräftige Base. — $C_5H_6N_2O.HCl$. Seideglänzende, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 150°. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_5H_6N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellorangerothe Warzen oder Prismen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

Dioxypyridin $C_5H_5NO_2 + \frac{1}{2}H_2O = C_5H_3N(OH)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. pyridindisulfonsaurem Kalium mit 4 Thln. KHO bis zur Grünfärbung der Schmelze (KÖNIGS, GEIGY, *B.* 17, 1836). — Lange, gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Schwärzung und Gasentwickelung gegen 255°. Leicht löslich in heifsem Wasser, bedeutend schwerer in kaltem Wasser und in Alkohol, sehr wenig in Aether, kaum in Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$, leicht in Säuren und Alkalien. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt. — $C_5H_5NO_2.HCl$. Nädelchen (aus Alkohol und Aether). Fängt bei 140° an sich zu zersetzen und ist bei 207° geschmolzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Monoäthyläther $C_7H_9NO = OH.C_5H_3N.OC_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Diäthyläther, bei 24stündigem Erhitzen von Dibrompyridin (Schmelzp.: 111°) mit KOH und absolutem Alkohol auf 160° (WEIDEL, BLAU, *M.* 6, 659). Man verdunstet die vom KBr abfiltrirte Lösung und destillirt den Rückstand, nach dem Ansäuern durch HCl, mit Wasser, um Dibrompyridin zu entfernen. Den Rückstand übersättigt man stark mit Kali und schüttelt sehr oft mit Aether aus. Im Aether löst sich Dioxypyridindiäthyläther. Dann sättigt man die alkalische Lösung mit CO_2 und schüttelt wieder mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in verdünnter HCl gelöst, die Lösung filtrirt, mit $CaCO_3$ neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdampft die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Wasser um. — Grofse Krystalle (aus Aether und Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aetheralkohol. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Dioxypyridin. — $(C_7H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe, trikline

(PALLA, *M.* 6, 662) Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in Salzsäure. — $C_7H_9NO_2.HNO_3$. Blätter. Leicht löslich in warmem Aether.

Diäthyläther $C_9H_{13}NO_2 = C_5H_3N(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Siehe den Monoäthyläther (WEIDEL, BLAU, *M.* 6, 653). — *Darstellung.* Man erhitzt Dibrompyridin mit Natriumäthylat 48 Stunden lang auf 150°, verdunstet dann die alkoholische Lösung, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt oft mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 242—246° bei 749,9 mm. Schwerer als Wasser und darin kaum löslich; leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit HJ auf 120° erfolgt Spaltung in C_2H_5J und Dioxypyridin. Auch beim Schmelzen mit Kali entsteht Dioxypyridin. Verbindet sich mit Säuren. — $C_9H_{13}NO_2.HCl.HgCl_2$. Feine Krystalle (aus verdünnter HCl). Schmelzp.: 104,5—106°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter HCl, löslich in Alkohol. — $(C_9H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe, trikline (PALLA, *M.* 6, 655) Spiefse (aus verdünnter HCl). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Pyrokomenaminsäure $C_6H_5NO_2$ s. Dioxypikolinsäure.

Trioxypyridin $C_5H_5NO_3 = C_5H_2N(OH)_3$. a. s-Trioxypyridin (N : OH : OH : OH = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Bei 3—4 Minuten langem Kochen von Glutazin mit koncentrirter Salzsäure (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2701). $NH:C\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CO}\rangle NH + HCl + H_2O = C_5H_5NO_3 + NH_4Cl$. Die Lösung wird, in Portionen von je 2 g, rasch auf dem Wasserbade verdunstet, der zerriebene Rückstand mit absolutem Alkohol übergossen und die alkoholische Lösung, in kleinen Portionen, rasch verdunstet. Den Rückstand vermischt man mit wenig Wasser (2 Thle. auf 1 Thl. Glutazin) und trägt, unter Abkühlen, festes Natron (3 Thle. auf 10 Thle. Glutazin) ein. Das ausgefällte Trioxypyridin wird abgesogen, zwischen Thonplatten gepresst und auf einer Thonplatte mit Wasser gewaschen. — Pulver, aus mikroskopischen Nadeln oder Prismen bestehend. Schwillt bei 220—230° auf, unter Verlust von Wasser. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in neutralen Lösungsmitteln. Die wässerige Lösung zersetzt sich bald, unter Bildung von Trioxypyridinanhydrid. Wird von Eisenchlorid tief roth gefärbt. Bromwasser erzeugt Pentabromacetylacetamid $CBr_3.CO.CBr_2.CO.NH_2$. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht etwas Pyridin. Beim Erhitzen mit Ammoniumacetat auf 130° entsteht Glutazin. Verbindet sich mit NH_3O und mit Phenylhydrazin. Reagirt sauer; zerlegt Carbonate. Die Alkalisalze werden nicht durch CO_2 zerlegt. Verbindet sich mit HCl. — $Ba(C_5H_4NO_3)_2$. Leicht löslich in Wasser.

Hydroxylaminderivat (1,5-Diketo-3-Oximidopiperidin?) $C_5H_6N_2O_3 + H_2O = OH.N:C\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CO}\rangle NH + H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Trioxypyridin mit salzsaurem Hydroxylamin (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2703). $C_5H_5NO_3 + NH_3O = C_5H_6N_2O_3 + H_2O$. Beim Kochen von Glutazin mit einer wässerigen Lösung von überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin (STOCKES, PECHMANN). $C_5H_6N_2O_2 + NH_3O = C_5H_6N_2O_3 + NH_3$. — Pulver aus sechsseitigen Tafeln bestehend. Schmilzt bei 194—196° unter Gasentwickelung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Wird durch $FeCl_3$, in der Kälte, nicht gefärbt. Leicht löslich in Natron; die Lösung in sehr verdünntem NH_3 wird beim Erwärmen intensiv purpurroth. Die Lösung in koncentrirter Soda wird bald blau und beim Erwärmen roth. Unlöslich in koncentrirter HCl; zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter HCl, in NH_3O und Trioxypyridin. — $C_5H_6N_2O_3.HCl$. Rhombische Platten. Löslich in Alkohol, wird durch Wasser sofort zersetzt.

Phenylhydrazinderivat $C_{11}H_{11}N_3O_2 = C_5H_5NO_2.N_2H(C_6H_5)$ *Bildung.* Aus Trioxypyridin oder Glutazin und Phenylhydrazin (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2705). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Glutazin mit HCl und fügt zu der verdünnten Lösung (1 Thl.) Phenylhydrazin, Natriumacetat und Essigsäure. — Tafeln. Schmilzt bei 230° unter Gasentwickelung. Schwer löslich in heifsem Wasser und in kaltem Alkohol, kaum in verdünnten Säuren, leicht in heifsem Alkohol.

Trioxypyridinanhydrid $C_{10}H_8N_2O_5$. *Bildung.* Bei 4 Minuten langem Kochen von 1 Thl. Glutazin mit 20 Thln. Schwefelsäure (von 10%) (STOCKES, PECHMANN, *B.* 19, 2706). Man kocht die Lösung, im Kolben, mit überschüssigem, koncentrirtem Barytwasser, bis kein NH_3 mehr entweicht, und säuert dann mit Essigsäure schwach an. Das gefällte Salz wird mit koncentrirter HCl gekocht und wiederholt damit abgedampft. Den Rückstand behandelt man mit absolutem Alkohol, verdunstet die alkoholische Lösung und dampft den Rückstand wiederholt mit Wasser ab. Er wird schliefslich mit Wasser ausgekocht. — Fleischfarbene, mikroskopische Prismen. Sehr beständig. Schmilzt in hoher Temperatur unter Zersetzung. Langsam löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Eisessig und in neutralen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien; zerlegt Carbonate.

Wird von NH_3O und Phenylhydrazin (in der Kälte) nicht angegriffen. Wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht verändert, geht aber, beim Abdampfen mit Wasser, in Trioxypyridin über. — Zweibasische Säure; die neutralen Salze werden durch Essigsäure in saure Salze umgewandelt. — Das Hydrochlorid krystallisirt in Nadeln. Es löst sich in Alkohol; durch Wasser wird es zersetzt, unter Bildung einer Gallerte. Verliert beim Abdampfen alle Säure. — $Ba.C_{10}H_6N_2O_5$.

b. 1,3,4-Trioxypyridin s. Pyromekazonsäure Bd. I, S. 566.

2. Pikoline $C_6H_7N = CH_3.C_5H_4N$.

1. 1,2(α)-**Pikolin.** *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Knochen (ANDERSON, *A.* 60, 86) und der Steinkohlen (GOLDSCHMIDT, CONSTAM, *B.* 16, 2979). Beim Erhitzen von Pikolinsäure $C_5H_4N.CO_2H$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250—270° oder leichter durch Zinkstaub und Eisessig (SEYFFERTH, *J. pr.* [2] 34, 244). Bei der Einwirkung von Aldehyd auf Aldehydammoniak (DÜRKOPF, SCHLAUGK, *B.* 21, 297). Beim Erhitzen von Pyridinmethyljodid auf 300° (LADENBURG, LANGE, *A.* 247, 7). — *Darstellung.* Das aus dem Theeröl, ähnlich wie Pyridin, abgeschiedene Pikolin zerfällt bei der Destillation in zwei bei 133° und bei 140° siedende Antheile (WEIDEL, *B.* 12, 2008). Man löst die bei 128—134° siedenden Antheile (50 g) in 170 g HCl (von 11%) und fällt mit 312 g $HgCl_2$ (gelöst in $4^1/_2$ l Wasser). Der Niederschlag wird aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt und mit Kalilauge destillirt (LADENBURG, LANGE, *A.* 247, 6). — Flüssig. Siedep.: 129°; spec. Gew. = 0,9652 bei 0°/4° (L., L.). Siedep.: 133,5° (kor.); spec. Gew. = 0,96161 bei 0°/4° = 0,95257 bei 10°; Ausdehnungscoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 223. Inaktiv. Giebt, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Pikolinsäure $C_5H_4N.CO_2H$. Reaktionen des Pikolins: OECHSNER, *Bl.* 43, 172. Wird durch mehrtägiges Stehen mit Natrium polymerisirt (OECHSNER). Beim Eintragen von Natrium in erhitztes Pikolin entsteht Dipikolyl $C_{12}H_{12}N_2$ (s. Basen $C_nH_{2n-12}N_2$). Beim Erhitzen mit Methylal und etwas $ZnCl_2$ auf 280° resultirt Dipikolylmethan $CH_2(CH_2.C_5H_4N)_2$. — $2C_6H_7N + ZnCl_2$ (bei 120°). Krystalle (aus Alkohol) (LACHOWICZ, BANDROWSKI, *M.* 9, 517). — $C_6H_7N.HCl + 2HgCl_2$. Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 154° (LANGE, LADENBURG). — $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Große, gelbe, monokline Tafeln. Krystallisirt aus stark salzsauren Lösungen wasserfrei in großen, glänzenden, morgenrothen, monoklinen Prismen (W.). Nicht schwer löslich in Wasser. Schmelzp.: 178° (LADENBURG, LANGE). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (SEYFFERTH). — $C_6H_7N.HCl + AuCl_3$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 167 bis 168° (L., L.). — Pikrat $C_6H_7N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 165° (L., L.). Mäßig löslich in Wasser.

Chlorpikolin C_6H_6ClN. *Bildung.* Beim Erhitzen von Penta- oder Hexachlorpikolin (aus Komenaminsäure) mit einer Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig auf 200—220° (OST, *J. pr.* [2] 27, 278). — Große Prismen. Schmelzp.: 21°; Siedep.: 164—165°; spec. Gew. = 1,146 bei 20°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht intensiv nach Pyridin. Wird von koncentrirter Jodwasserstoffsäure erst bei 270° angegriffen; dabei entsteht NH_3 und eine kleine Menge einer in Wasser leicht löslichen Base $C_6H_{13}N$(?). — Chlorpikolin reagirt stark alkalisch. — $C_6H_6ClN.HCl$. Schiefwinkelige Prismen. Verliert, beim Erwärmen mit Wasser, Säure. — $(C_6H_6ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln und Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Pentachlorpikolin $C_6H_2Cl_5N$. *Bildung.* Entsteht, neben Hexachlorpikolin, beim Erhitzen von 1 Thl. Komenaminsäure mit 6,7 Thln. PCl_5 und $POCl_3$ auf 250° (OST). — *Darstellung.* Wie bei Hexachlorpikolin. — Wurde nicht frei von Hexachlorpikolin erhalten. Zersetzt sich langsam, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Dichlorpyridincarbonsäure $C_6H_3Cl_2NO_2$. Leichter entsteht diese Säure durch Kochen von Pentachlorpikolin mit Schwefelsäure (von 80%).

Hexachlorpikolin $C_6HCl_6N = C_5HCl_3N.CCl_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. entwässerter Komenaminsäure $OH.C_5H_3NO.CO_2H$ mit 8—9 Thln. PCl_5 und 4—5 Thln. $POCl_3$ (OST, *J. pr.* [2] 27, 277). Man kocht einige Stunden, bis die Gasentwickelung aufhört, und erhitzt dann das Gemisch, in Röhren, auf 280—290°. Von dem Produkte wird das Phosphoroxychlorid abdestillirt, der Rückstand mit Wasser zersetzt, mit heißem Wasser gewaschen und dann mit Wasserdämpfen destillirt. Das übergegangene Hexachlorpikolin krystallisirt man aus Alkohol um. — Große, schiefwinkelige Prismen oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt. Wird von PCl_5 unterhalb 300° nicht angegriffen. Wird von, mit HJ gesättigtem, Eisessig zu Chlorpikolin reducirt. Liefert, beim Kochen mit Schwefelsäure (von 80%), Dichloroxypikolinsäure $C_6H_3Cl_2NO_3$.

Chlorjodpikolin C_6H_5ClJN. *Bildung.* Beim Behandeln von Chlorpikolin (aus Hexachlorpikolin) mit Jod und Natronlauge (OST). — Rhombische(?) Prismen (aus Alkohol).

Schmelzp.: 111°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Das Hydrochlorid ist in Wasser schwer löslich.

ω-**Trichlor-α-Oxypropylpyridin** $C_8H_8Cl_3NO = C_5H_4N.CH_2.CH(OH).CCl_3$. *Bildung.* Aequivalente Mengen Chloral und α-Pikolin verbinden sich unter Erhitung. Kocht man das Additionsprodukt 8—10 Stunden lang, oder behandelt es mit $ZnCl_2$ u.s.w., so geht es in Trichloroxypropylpyridin über (EINHORN, LIEBRECHT, *B.* 20, 1592). — Sechsseitige Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 86—87°. Geht durch Erwärmen mit alkoholischem Kali in die Säure $C_8H_7NO_3$ über. Starke Base. — $C_8H_8Cl_3NO.HCl$. Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 201—202° unter Zersetzung.

α-**Furfuräthenpyridin** $C_{11}H_9NO = C_5H_4N.CH:CH.C_4H_3O$. *Bildung.* Durch 6—7 stündiges Erhitzen gleicher Mengen α-Pikolin und Furfurol mit etwas $ZnCl_2$ auf 160—170° (MERCK, *B.* 21, 2709). — Krystallinisch. Schmelzp.: 51—53°. Destillirt im Vakuum. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Natrium und Alkohol zu Furfuräthanpiperidin $C_{11}H_{17}NO$ umgewandelt. — $C_{11}H_9NO.HCl + HgCl_2 + H_2O$. Gelber Niederschlag. Krystallisirt in Nadeln. Schmelzp.: 133°. — $(C_{11}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag oder mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 155° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{11}H_9NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 185—190°.

α-**Furfuräthanpiperidin** $C_{11}H_{17}NO = NH.C_5H_9.CH_2.CH_2.C_4H_3O$. *Bildung.* Durch Behandeln von α-Furfuräthenpyridin mit Natrium und absolutem Alkohol, in der Wärme (MERCK, *B.* 21, 2711). — Flüssig. Siedep.: 245—247°. Riecht piperidinartig. — $C_{11}H_{17}NO.HCl$. Schmelzp.: 145—148°. — $C_{11}H_{17}NO.HBr$. Schmelzp.: 133—135°. — $C_{11}H_{17}NO.HJ$. Nadeln. Schmelzp.: 119—121°.

2. 1,3(β)-**Pikolin** (N : CH_3 = 1 : 3). *Bildung* und *Darstellung.* Siehe α-Pikolin (WEIDEL). Bei der Destillation von Akroleïnammoniak (BAEYER, *A.* 155, 283; vgl. CLAUS, *A. Spl.* 2, 134; 130, 185). $2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_7N + 2H_2O$. Nach CLAUS (*A.* 158, 222) entsteht hierbei aus dem Akroleïnammoniak zunächst eine nicht flüchtige Base, die dann bei der Destillation Pikolin liefert. Entsteht auch in kleiner Menge beim Erhitzen von Tribromhydrin mit alkoholischem Ammoniak auf 250° (BAEYER). $2C_3H_5.Br_3 + NH_3 = C_6H_7N + 6HBr$. Bei der Destillation von Strychnin mit Kalk (STÖHR, *B.* 20, 2728; LÖBISCH, MALFATTI, *M.* 9, 632). Im Steinkohlentheer (MOHLER, *B.* 21, 1007). Bei 24 stündigem Erhitzen eines Gemenges von 10 g Acetamid, 32 g Glycerin und 25 bis 27 g P_2O_5 (ZANONI, *J.* 1882, 498; HESEKIEL, *B.* 18, 3091). Entsteht, neben homologen Basen, bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniumsulfat und etwas Vitriolöl (STORCH, *B.* 19, 2458). — Flüssig. Siedep.: 148—149° (STÖHR); 140—142° (HESEKIEL, BACHER, *B.* 21, 293). Spec. Gew. = 0,97712 bei 0°/4°; 0,94965 bei 30°/4° (Z.). Optisch-inaktiv (LANDOLT, *B.* 19, 157). In Wasser weniger löslich als α-Pikolin. Giebt, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Nikotinsäure $C_5H_4N.CO_2H$.

Absorptionsspektrum des Pikolins: HARTLEY, *Soc.* 41, 47.

Salze: LADENBURG, *A.* 247, 9. — Das Chlorzinkdoppelsalz schmilzt bei 158°. — $C_6H_7N.HCl + 2HgCl_2$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 143°. Fast unlöslich in kaltem, reinem Wasser, löslich in salzsäurehaltigem Wasser. — $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Chromrothe, kurze, dicke Prismen (BAEYER, *A.* 155, 286). Monokline Prismen (GROTH, *A.* 155, 286; vgl. HJORTDAHL, *B.* 18, 3093). Leicht löslich in heifsem Wasser, kaum in Alkohol. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und schmilzt dann bei 195° unter Zersetzung (STÖHR). Beim Kochen einer wässerigen Lösung des Platindoppelsalzes scheiden sich hellgelbe Körner $(C_6H_7N)_2.PtCl_4$ ab, und das Filtrat davon liefert, beim Erkalten, gelbe Nadeln $(C_6H_7N)_2.HCl.PtCl_4$ (BAEYER). — $C_6H_7N.HCl.AuCl_3$. Gelber Niederschlag; Nadeln. Schmelzp.: 182—184°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Pikrat $C_6H_7N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Glänzende Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 145—146°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

β-**Pipekolin** (Pikolinhexahydrür-β-Methylpiperidin) $C_6H_{13}N$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von m-Methylpyridin mit Natrium (HESEKIEL, *B.* 18, 911; *A.* 247, 67). — Flüssig. Siedep.: 124—126°; spec. Gew. = 0,8684 bei 0°. Wird nicht gefällt durch $HgCl_2$. Sehr leicht löslich in Wasser (STÖHR, *B.* 20, 2732). — $(C_6H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Orangegelbe Säulen, die an der Luft schnell verwittern. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 192°. — $C_6H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 130—131°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{13}N.HJ$. Schmelzp.: 131°. — $(C_6H_{13}N.HJ)_2.CdJ_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, der beim Erwärmen mit Wasser schmilzt, sich löst und dann in Tafeln von Schmelzp.: 144—145° auskrystallisirt. — Pikrat $C_6H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelbe, prismatische Säulen. Schmelzp.: 136—138°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethyl-β-Pipekolin. Das Jodid $C_8H_{18}NJ = C_6H_{12}(CH_3)N.CH_3J$ entsteht aus Pipekolin, CH_3J und Holzgeist bei 100° (HESEKIEL, *B.* 18, 3099; *A.* 247, 69). — Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 191—192,5°. Wird von Natronlauge nicht zersetzt. — $(C_8H_{18}NCl)_2.PtCl_4$. Hellorangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Wird bei 234° schwarz. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

3. 1,4-p-**Pikolin.** *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (SCHULZE, *B.* 20, 413; LADENBURG, *A.* 247, 10). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichlor-p-Pyridincarbonsäure mit (5 Thln.) stärkster Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 170—180° (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2696). Beim Erhitzen von Pyridinmethyljodid auf 300° (LADENBURG, LANGE, *B.* 18, 3439; *A.* 247, 12). Beim Glühen von Sparteïn $C_{15}H_{26}N_2$ mit Kalk (AHRENS, *B.* 21, 828). — Flüssig. Siedep.: 142,5—144,5° (kor.); spec. Gew. = 0,9742 bei 0°/4° (LADENBURG). Liefert mit $KMnO_4$ p-Pyridincarbonsäure. — $C_6H_7N.HCl + 2HgCl_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 128—129° (LADENBURG). — $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$. Vierseitige Blättchen (B., H.). Schmilzt unter Zersetzung bei 231° (LADENBURG). Schwer löslich. — $C_6H_7N.HCl.AuCl_3$. Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser. Schmelzp.: 205° (LADENBURG). — Pikrat $C_6H_7N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 167° (LADENBURG). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Thierölpikolin. Die nachfolgenden Derivate sind aus rohem Thierölpikolin bereitet, das man bis auf WEIDEL's Arbeit für eine homogene Substanz gehalten hat. Da ANDERSON für sein Pikolin den Siedepunkt 133° und das spec. Gew. = 0,955 bei 0° angiebt, so dürfte dasselbe wesentlich aus α-Pikolin bestanden haben. Bei einer späteren Untersuchung (*A.* 105, 342) fand er den Siedepunkt 135° und das spec. Gew. = 0,9613 bei 0°; dieses Präparat wird wohl aus einem Gemenge von α- und β-Pikolin bestanden haben. — Pikolin ist ein stark durchdringend riechendes Oel, das bei — 18° flüssig bleibt. Aeufserst flüchtig. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Reagirt stark alkalisch; bildet, beim Zusammenbringen mit Salzsäure, Nebel. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Natrium, in Parapikolin um. Brom wirkt auf bromwasserstoffsaures Pikolin bei 180° nicht ein. Alkoholisches Kali ist bei 250° ohne Wirkung auf Pikolin und ebenso siedendes Vitriolöl. Pikolindampf kann ohne Zersetzung über rothglühenden Kalk oder PbO geleitet werden (RAMSAY, *J.* 1876, 781).

Salze: RAMSAY. — $C_6H_7N.HgCl_2$. Flockiger Niederschlag; ziemlich löslich in kaltem Wasser und leichter in heifsem Alkohol (ANDERSON, *A.* 60, 99; RAMSAY). — $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Lange, orangegelbe Nadeln; löslich in 4 Thln. siedenden Wassers (A.). Zersetzt sich äufserst langsam beim Kochen mit Wasser, schneller in Gegenwart von Pikolin. Man erhält dann das Salz $(C_6H_7N.PtCl_2)_2 + (C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ (ANDERSON, *A.* 96, 203). Erhitzt man das Salz $(C_6H_7N.HCl_2).PtCl_4$ mit wenig Wasser auf 170°, so entstehen gelbe Flocken von $(C_6H_7N)_2.PtCl_4$ und ein gelbgrünes, in Wasser unlösliches Pulver $C_6H_7N.PtCl_4$ (RAMSAY, *J.* 1877, 436). — $C_6H_7N.HBr$. Krystallinisch, zerfliefslich. Schmelzp.: 187°. — $C_6H_7N.HBr.Br_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 85° unter Bromverlust. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Brom und Pikolinsalz. — $C_6H_7N.Br_2$. Wird durch Versetzen einer Pikolinlösung in $CHCl_3$ mit Brom in kleinen Nadeln erhalten. — $C_6H_7N.HJ.J_2$. Braune Nadeln. Schmelzp.: 79°. Löst sich in Alkohol unter Zersetzung. — $C_6H_7N.ClJ$. Lange, gelbe Tafeln. — $C_6H_7N.HNO_3$ (bei 100°). Grofse, vierseitige Prismen (ANDERSON, *A.* 105, 342). — Tartrat $(C_6H_7N)_2.C_4H_6O_6$. Lange Nadeln. — $(C_6H_7N.HCN)_2.Pt(CN)_2 + 4H_2O$. Gelbe Krystalle; aus heifser Lösung schiefst das Salz mit $5H_2O$ in Nadeln an. Löslich in 83 Thln. Wasser bei 10°.

Jodmethylat $C_6H_7N.CH_3J$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226,5—227° (RAMSAY). Das daraus mit Ag_2O abgeschiedene Aethylpikolin zersetzt sich beim Erhitzen. — $C_6H_7N.CH_3Cl$. — $(C_6H_7N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_7N.CH_3J.J_2$. Blauschwarze Tafeln. Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Jodäthylat $C_6H_7N.C_2H_5J$. Silberglänzende Tafeln (aus Aetheralkohol (ANDERSON, *A.* 94, 361). Schmilzt unter 100°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Kali nicht zerlegt. Die mit Ag_2O dargestellte freie Base ist sehr unbeständig und zersetzt sich, beim Kochen mit Kali, unter Abgabe von Aethylamin. Nach RAMSAY entsteht hierbei kein Aethylamin. — $C_6H_7N.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Goldgelbe, abgeplattete Prismen.

Allylpikolin $(C_6H_7N.C_3H_5Cl)_2.PtCl_4$ (RAMSAY).

Pikolinäthylenbromid krystallisirt schwierig und schmilzt bei 276° unter Zersetzung (R.).

Pikolinacetylchlorid $C_6H_7N.C_2H_3O.Cl$. *Darstellung.* Durch Vermischen der Lösungen beider Komponenten in $CHCl_3$ (RAMSAY). — Zerfliefsliche, braune Krystalle. Zerfällt mit Wasser in salzsaures Pikolin und Essigsäure.

Trichlorpikolin $C_6H_4Cl_3N$. *Bildung.* Beim Eingiefsen von Pikolin in überschüssiges Chlor entsteht die Verbindung $C_6H_4Cl_3N.HCl$ (ANDERSON, *A.* 105, 343). Dieselbe bildet ein amorphes Pulver; löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren,

leicht in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Hinterlässt bei 100° freies Trichlorpikolin.

Nach RAMSAY (*J.* 1876, 781) kommt obigem Körper die Formel $C_6H_6N(OCl)_3.HCl$ zu. Er löst sich in Eisessig und wird von Sn und HCl zu Pikolin reducirt.

Dipikolin (Parapikolin) $(C_6H_7N)_2$. *Bildung.* Bei 2tägigem Kochen von Pikolin mit $^1/_4$—$^1/_8$ seines Gewichtes an Natrium (ANDERSON, *A.* 105, 344). — Blassgelbes Oel. Siedep.: 310—320°; spec. Gew. = 1,12 (RAMSAY, *J.* 1878, 440). Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Die Salze krystallisiren meistens nicht. — $C_{12}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Blassgelbes Pulver, unlöslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{12}H_{14}N_2.(CH_3J)_2$. Gelbes Pulver, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether (RAMSAY). — $C_{12}H_{14}N_2.(CH_3Cl)_2.PtCl_4$. — $C_{12}H_{14}N_2.(CH_3J)_2.J_6$.

Bromdipikolin. Beim Versetzen von Dipikolin mit Bromwasser entsteht ein lederfarbener Niederschlag $C_{12}H_{13}BrN_2.2HBr$ (RAMSAY).

Pyrophtalon $C_{14}H_9NO_2 = N.C_5H_4CH:C_2O_2.C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Steinkohlentheerpikolin mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ auf 200° (JACOBSEN, REIMER, *B.* 16, 2604). — Hellgelbe, seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 260°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Pikolin verschiedener Herkunft. In den bei 93—98° siedenden Antheilen des Theeröls aus bituminösen Schiefern fand WILLIAMS (*J.* 1854, 494) Pikolin. — Eine sehr kleine Menge Pikolin entsteht beim Durchleiten eines Gemenges von Acetylen und Blausäure durch ein rothglühendes Rohr (RAMSAY, *J.* 1877, 436).

Chlorpikoline C_6H_6ClN. *Bildung.* Beim Behandeln der Kaliumverbindungen des rohen Homopyrrols mit $CHCl_3$ (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 14, 1162). $C_5H_6NK + CHCl_3 = C_6H_6ClN + KCl + HCl$. — Flüssig. Siedep.: 160—170°. Starke Basen. — $(C_6H_6ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle.

Dioxypikolin $C_6H_7NO_2$ s. Methyloxypyridon.

3. Basen C_7H_9N. 1. **α-Lutidin** $(CH_3)_2.C_5H_3N$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation der Knochen (ANDERSON, *A.* 80, 57), der bituminösen Schiefer (WILLIAMS, *J.* 1854, 494) und des Torfes (CHURCH, OWEN, *J.* 1860, 359). — Flüssig. Siedep.: 154°; spec. Gew. = 0,9467 bei 0°; löslich in 3—4 Volumen Wasser, die Lösung trübt sich beim Erhitzen milchig (WILLIAMS, *J.* 1864, 437). Siedep.: 156,5°; spec. Gew. = 0,9377 bei 0° (RICHARD, *Bl.* 32, 486). Nach WEIDEL und HERZIG (*M.* 1, 1) siedet das Theeröllutidin bei 156° und bei 159° und ist daher offenbar ein Gemenge zweier isomerer Basen. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert dieses Gemisch zwei Pyridindicarbonsäuren (Lutidinsäure und Isocinchomeronsäure), sowie zwei Pyridinmonocarbonsäuren (Nikotinsäure und Isonikotinsäure). — $C_7H_9N.HgCl_2$. Niederschlag (ANDERSON). — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Rhomboëder (LANG, *J.* 1867, 490). Leicht löslich in kaltem Wasser (ANDERSON). — $C_7H_9N.HCl.AuCl_3$. Glänzende, gelbe Blättchen (OECHSNER, *Bl.* 34, 634). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, unter Abscheidung des in feinen, rothen, goldglänzenden Blättchen krystallisirenden Salzes $C_7H_9N.HCl.AuCl_3 + (C_7H_9N)_2.AuCl_3$. Bei weiterem Kochen bildet sich ein dunkelrothes Krystallpulver $(C_7H_9N)_2.AuCl_3$. — Das Dichromat löst sich schwer in Wasser (HANTZSCH).

Aus Thieröl isolirten WEIDEL und PICK (*M.* 5, 658) ein bei 162—167° siedendes Lutidin, das ein gut krystallisirendes, schwer lösliches Platinsalz liefert. Ueber Theeröllutidin vgl. auch p-Aethylpyridin.

2. op-2,4-**Lutidin.** *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (LADENBURG, ROTH, *A.* 247, 35; LUNGE, ROSENBERG, *B*, 20, 131; LADENBURG, *B.* 21, 286). — *Bildung.* Beim Glühen von Pseudolutidostyril $CH_3.\dot{C} — NH — \dot{C}O$ (mit Bogen $CH.C(CH_3):CH$) mit Zinkstaub (HANTZSCH, *B.* 17, 2908). Beim Glühen von Lutidintricarbonsäure (HANTZSCH, *A.* 215, 56) oder αβ-Lutidindicarbonsäure (MICHAEL, *B.* 18, 2025) mit Kalk. — *Darstellung.* Die bei 158—160° siedenden Antheile des Thieröles werden, in stark saurer Lösung, durch $HgCl_2$ gefällt, der Niederschlag umkrystallisirt und dann mit Kali destillirt. — Flüssig. Siedep.: 157°; spec. Gew. = 0,9493 bei 0°/4°. Löslich in 5 Thln. kalten Wassers, schwerer in heifsem. Wird von koncentrirter Salzsäure oder Benzoylchlorid nicht roth gefärbt. Wird von $KMnO_4$ zu Lutidinsäure oxydirt. — $C_7H_9N.HCl + 2HgCl_2 + {^1/_2}H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 132°. — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Prismen oder hellgelbe, glänzende Tafeln. Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Wasser. — $C_7H_9N.HCl.AuCl_3$. Amorpher Niederschlag, der sich bald in kurze Prismen umwandelt. Schwer löslich in heifsem Wasser (L., R.). — Das Pikrat bildet feine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 179°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Oxylutidin $C_7H_9NO = (CH_3)_2.C_5H_2N.OH(N:CH_3:CH_3:OH = 1:2:4:6)$. **Aethyläther** $C_9H_{13}NO = C_7H_8NO.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen von Acetessigester mit überschüssigem Chlorzinkammoniak auf 100° (CANZONERI, SPICA, *G.* 16, 449). $2CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = C_9H_{13}NO + CO_2 + C_2H_5.OH + 2H_2O$. Man erwärmt das Produkt mit Sodalösung und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter HCl, hebt die saure Lösung ab, übersättigt sie mit NaOH und schüttelt mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand über KOH entwässert und destillirt. Was bei 240—290° übergeht, erhitzt man, im Rohr, auf 105—110° mit $ZnCl_2$ und fraktionnirt es dann. — Flüssig. Siedep.: 245—247°. — Das Platindoppelsalz ist syrupförmig und äufserst leicht löslich.

3. oo-**Dimethylpyridin** (Lutidin) $(N:CH_3:CH_3) = 1:2:6)$. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (LADENBURG, ROTH, *A.* 247, 28; LUNGE, ROSENBERG, *B.* 20, 129). — *Bildung.* Beim Glühen von v-lutidintricarbonsaurem Kalium mit Kalk (EPSTEIN, *A.* 231, 18). Beim Glühen von lutidindicarbonsaurem Kalium mit Kalk (ENGELMANN, *A.* 231, 54). Beim Glühen von Lutidondicarbonsäure $C_9H_9NO_5$ (siehe Bd. II, S. 1273) mit Zinkstaub (CONRAD, EPSTEIN, *B.* 20, 162). — *Darstellung.* Der bei 139—142° siedende Antheil des Thieröles wird in HCl gelöst, mit $HgCl_2$ gefällt, der Niederschlag aus Wasser umkrystallisirt und durch H_2S zerlegt. — Flüssig. Siedep.: 142—143°; spec. Gew. = 0,9420 bei 0° (LADENBURG, ROTH). Mischt sich mit kaltem Wasser, die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Dipikolinsäure. — $C_7H_9N.HCl.HgCl_2$. Niederschlag. Krystallisirt aus säurehaltigem Wasser in Schuppen. Schmelzp.: 186° (L., R.); 188—189° (E.). — $C_7H_9N.HCl.2HgCl_2$. Fällt aus sehr verdünnten, fast neutralen Lösungen aus (MOHLER, *B.* 21, 1008). — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, monokline (GROTH, *A.* 247, 32) Krystalle. Schmelzp.: 208° (L., R.). Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_7H_9N.HCl.AuCl_3$. Hellgelbe, matte Nadeln. Schmelzp.: 124,5° (L., R.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_7H_9N)_2.AgNO_3$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (EPSTEIN). — $(C_7H_9N)_2.H_2Cr_2O_7$. Fällt als braunes Oel nieder, das beim Reiben zu gelbrothen Prismen erstarrt. Schmelzp.: 92° (E.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Aus einer Lösung von salzsaurem Dimethylpyridin scheiden sich, auf Zusatz von CrO_3 und von überschüssigem NH_3, lange, chromgelbe Prismen $(C_7H_9N.NH_3).H_2Cr_2O_7$ ab, die gegen 160° unter Zersetzung schmelzen (E.). — Das Pikrat krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, hellgelben Nadeln, die bei 161° schmelzen (E.).

Chlorlutidin $C_7H_8ClN = (CH_3)_2.C_5H_2ClN(N:CH_3:Cl:CH_3 = 1:2:4:6)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 20 g Lutidon $NH\langle{C(CH_3):CH \atop C(CH_3):CH}\rangle CO$ mit 35 g PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 140° (CONRAD, EPSTEIN, *B.* 20, 164). — Flüssig. Siedep.: 178°; spec. Gew. = 1,105 bei 17°. Wenig löslich in Wasser. Setzt sich, bei 195°, mit Anilin um in HCl und Phenylamidolutidin $NH(C_6H_5).C_7H_8N$. — $(C_7H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 225°, ohne zu schmelzen. — Das Sublimatdoppelsalz schmilzt bei 155°; das Dichromat schwärzt sich bei 140°; das Pikrat schmilzt bei 150—156°.

Dibromlutidin $C_7H_7Br_2N = C_5(N.CH_3.Br.H.Br.CH_3)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von s-lutidindicarbonsaurem Kalium $C_5(N.CH_3.CO_2H.CO_2H.CH_3)$ mit (4 At.) Brom auf 180° (PFEIFFER, *B.* 20, 1350). — Schmelzp.: 65°. Sehr leicht flüchtig. — $(C_7H_7Br_2N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln.

Phenylamidolutidin $C_{13}H_{14}N_2 = NH(C_6H_5).C_5H_2N(CH_3)_2$ $(N:CH_3:NH:CH_3 = 1:2:4:6)$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von Chlorlutidin mit Anilin auf 195° (CONRAD, EPSTEIN, *B.* 20, 165). — Krystallinisch. Schmelzp.: 150°; Siedep.: 335—338°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Vitriolöl wird auf Zusatz einer Spur HNO_3 blutroth gefärbt. — Das Platindoppelsalz schmilzt bei 209° unter Zersetzung.

Oxylutidin C_7H_9NO. **Methyläther** $C_8H_{11}NO = N\langle{C(CH_3):CH \atop C(CH_3):CH}\rangle C.OCH_3$. *Bildung.* Aus Chlorlutidin, Natriummethylat und Holzgeist bei 150—160° (CONRAD, ECKHARDT, *B.* 22, 81). — Flüssig. Siedep.: 203°; spec. Gew. = 1,011 bei 24°/15°. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, oktaëdrische Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_8H_{11}NO.CH_3J$. Lange Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 204° unter Zersetzung zu einer rothen Flüssigkeit. Beim Behandeln mit Silberoxyd entsteht Methyllutidon (s. Bd. II, S. 1274).

Aethyläther $C_9H_{13}NO = C_7H_8NO.C_2H_5$. *Bildung.* Wie der Methyläther (CONRAD, ECKHARDT). — Flüssig. Siedep.: 215°.

Jodmethylat $C_9H_{13}NO.CH_3J$. Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 196° (C., E.). Wird von Silberoxyd in Methyllutidon, AgJ und Alkohol zerlegt.

4. 2,5-**Lutidin** (Dimethylpyridin). *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (LUNGE, ROSENBERG, *B.* 20, 134). — Siedep.: 162—166°. Liefert bei der Oxydation Isocinchomeronsäure.

5. o-(α-)**Aethylpyridin** $N.C_2H_5.C_5H_4$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Aethylpyridin, C_2H_6 und etwas Aethylbenzol, als Hauptprodukt bei einstündigem Erhitzen von Pyridinäthyljodid auf 320° (LADENBURG, *A.* 247, 13). Beim Glühen von salzsaurem Norhydrotropidin $C_7H_{13}N.HCl$ mit Zinkstaub (LADENBURG, *B.* 20, 1651). — Flüssig. Siedep.: 148,5° (kor.) bei 752,5 mm; spec. Gew. = 0,9498 bei 0°. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Pikolinsäure. — Das Hydrochlorid schmilzt bei etwa 110°. — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 164°. Leicht löslich in Wasser. — $C_7H_9N.KCl.AuCl_3$. Glänzende, gelbe Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 121°. — Pikrat $C_7H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Prismen (aus Wasser).

6. m-**Aethylpyridin** (β-Lutidin) $C_2H_5.C_5H_4N$. *Bildung.* Bei der Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat (WILLIAMS, *J.* 1855, 549; 1864, 437) oder Brucin (OECHSNER, *Bl.* 42, 100) mit Kali. — Flüssig. Siedep.: 166° (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 11, 184). Spec. Gew. = 0,9555 bei 0° (WILLIAMS), = 0,95935 bei 0° (OECHSNER, *A. ch.* [5] 27, 462). Riecht unangenehm. Löslich in 25 Thln. Wasser; die Lösung bleibt beim Erhitzen klar (WILLIAMS). Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und H_2SO_4) Nikotinsäure und mit Natriumamalgam Hydrolutidin (WYSCHNEGRADSKY). Nach WILLIAMS (*J.* 1881, 430) wirkt Natriumamalgam nicht ein, während mit Natrium Polylutidine entstehen. Mit $KMnO_4$ entsteht Nikotinsäure, neben Ameisensäure (OECHSNER). — Sehr giftig (OECHSNER)). — $C_7H_9N.HCl$. Sehr zerfliefsliche Blätter (OE.). — $(C_7H_9N.HCl)_2.Ur_2O_2Cl_2$. Gelb (WILLIAMS, *J.* 1881, 431). — $(C_7H_9N.HCl)_2.PdCl_2$. Granatrothe Krystallmasse. — $(C_7H_9N)_2.PdCl_2$. Schwer löslich. — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle; zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung der unlöslichen Verbindung $(C_7H_9N)_2.PtCl_4$ (W.) [hellgelbe Blättchen (OE.)]. — $C_7H_9N.HCl.AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen (OE.). Vermischt man kochende Lösungen von salzsaurem Lutidin und $AuCl_3$ und kocht, bis der entstandene Niederschlag in Lösung gegangen ist, so krystallisirt beim Erkalten das Salz $C_7H_9N.HCl.AuCl_3 + (C_7H_9N)_2.AuCl_3$ in goldglänzenden, rothen Blättchen. Bei sehr anhaltendem Kochen bildet sich wenig eines dunkelrothen Krystallpulvers $(C_7H_9N)_2.AuCl_3$ (OE.). — $C_7H_9N.HBr$. Zerfliefsliche Krystalle (OE.). — $3C_7H_9N.AgNO_3$. Nadeln. Löslich in Alkohol und daraus durch Wasser fällbar (WILLIAMS, *J.* 1881, 431). — $(C_7H_9N)_2.H_2SO_4 + Ur_2O_2(SO_4)_3$. Kleine, gelbe Nadeln (W.). — $(C_7H_9N)_2.CuSO_4 + 4H_2O$. Grofse, blaue Prismen. — Pikrat $C_7H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (W.).

Lutidinglykolsäure. *Bildung.* Das Chlorid $C_9H_{12}NO_2Cl = Cl.N(C_7H_9).CH_2.CO_2H$ entsteht aus Lutidin und Chloresssigsäure bei 100° (PICTET, *J.* 1882, 1079). — Das Chlorid bildet sehr hygroskopische Nadeln. Schmelzp.: 162,5°. Wenig löslich in Aether. Die freie Lutidinglykolsäure bildet zerfliefsliche Krystallkrusten. — $(C_9H_{12}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallisirt. — Das Goldsalz ist ölig.

Dilutidin $C_{14}H_{18}N_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Lutidin in Toluol (WILLIAMS, *J.* 1881, 430). — $C_{14}H_{18}N_2.HCl.PtCl_4$.

Bei der Einwirkung von Natrium auf Lutidin entsteht, neben Tetralutidin, ein oberhalb 360° siedendes **Dilutidin**, das ein Platinsalz $C_{14}H_{18}N_2.3HCl.PtCl_4$ liefert (W.).

Tetralutidin $C_{28}H_{36}N_4$. *Bildung.* Man behandelt Lutidin erst bei gewöhnlicher Temperatur mit Natrium und dann bei Schmelzwärme des Natriums. Man lässt die Masse 1 Tag stehen, kocht sie hierauf 5 Minuten lang und giefst sie in Wasser. Aus dem Niederschlage stellt man ein Platinsalz dar (WILLIAMS). — $C_{28}H_{39}N_4.HCl.PtCl_4$.

Trichlorlutidin $C_7H_6Cl_3N$. *Bildung.* Man leitet bei 100° Chlor durch, mit Jod versetztes, Lutidin (WILLIAMS). — $(C_7H_6Cl_3N.HCl)_2.PtCl_4$.

Hexahydrolutidin $C_7H_{15}N$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Lutidin mit Natrium (OECHSNER, *Bl.* 42, 121). — Flüssig. Siedep.: 155—160°. Verbindet sich leicht mit Methyljodid. Destillirt man die erhaltene **Verbindung** $C_7H_{15}N.CH_3J$ mit Kali, so geht eine bei 160° siedende **Base** $C_8H_{17}N$ über.

Hexahydrolutidin $C_7H_{15}N$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von β-Lutidin mit Natriumamalgam (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2401).

Aethylhexahydrolutidin $C_9H_{19}N = C_7H_{14}N(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Hexahydrolutidin und C_2H_5J entsteht das Salz $C_7H_{14}N(C_2H_5).HJ$ (WYSCHNEGRADSKY). — Die freie Base siedet bei 175°. Sie liefert mit C_2H_5J ein Jodür, das von Kali nicht mehr zerlegt wird.

Bei der Destillation von Cinchonin mit KOH erhielt OECHSNER (*A. ch.* [5] 27, 459) eine kleine Menge eines isomeren Lutidins, das bei 150—160° siedete, und dessen Platindoppelsalz goldgelb war.

7. β-**Aethylpyridin** $(C_2H_5)C_5H_4N$. Identisch mit β-Lutidin (?). *Bildung.* Entsteht,

neben Chinolin und Pyridin, bei der Destillation der syrupförmigen Säure, welche bei der Oxydation von Cinchonin mit CrO_3 und H_2SO_4 erhalten wird, mit 8 Thln. Zinkstaub (WEIDEL, HAZURA, *M.* 3, 780). — Nach Pyridin riechendes Oel. Siedep.: 162,6° bei 750,4 mm; 165,9° (kor.). Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.; wenig löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in heifsem. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Nikotinsäure $C_5H_4N.CO_2H$. — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerother Niederschlag, leicht löslich in heifsem Wasser. Krystallisirt aus kalter, konc. HCl in gelbrothen, glänzenden, monoklinen Tafeln. — $C_7H_9N.HCl.AuCl_3$. Grofse, dünne, hellgelbe, glänzende Blättchen, Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Oxyäthylpyridin $C_7H_9NO = C_5H_4N.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Destillation von m-pyridinmilchsaurem Baryum (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 230). — Flüssig. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. — $2C_7H_9NO.PtCl_4$. Gelbbrauner Niederschlag.

8. p-(γ-) **Aethylpyridin** $C_2H_5.C_5H_4N$. *Bildung.* Entsteht, neben o-Aethylpyridin, bei einstündigem Erhitzen von Pyridinäthyljodid auf 320° (LADENBURG, *A.* 247, 18). Man fraktionnirt das Destillat, löst die Basen in Salzsäure und fällt das p-Aethylpyridin durch eine koncentrirte Blutlaugensalzlösung aus. — Widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 164—166°; spec. Gew. = 0,9522 bei 0°; 0,9358 bei 20°. Liefert mit $KMnO_4$ Isonikotinsäure. — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Tafeln. Schmelzp.: 208°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 138°. — Das Pikrat schmilzt bei 163°; das $HgCl_2$-Doppelsalz bei 149—150°.

Dasselbe (?) p-**Aethylpyridin** entsteht, in kleiner Menge, bei der Destillation von Brucin mit Kali (OECHSNER, *Bl.* 42, 101).

Nach OECHSNER (*Bl.* 41, 249) ist das Lutidin aus Steinkohlentheeröl p-Aethylpyridin. Siedep.: 153,5—154,5°. Mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser (Unterschied von β-Lutidin). Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, p-Pyridincarbonsäure. Wird durch Natrium polymerisirt. Verbindet sich viel langsamer mit Aethyljodid als β-Lutidin.

Reaktionen des Lutidins: OECHSNER, *Bl.* 43, 173.

Oxyäthylpyridin C_7H_9NO s. Oxyäthylpyridincarbonsäure $C_8H_9NO_3$.

Lutidon (Dimethylpyridon) C_7H_9NO s. Bd. II, S. 1274.

4. Basen $C_8H_{11}N$.

1. α-(o-)**Propylpyridin** $C_3H_7.C_5H_4N$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Coniin mit $ZnCl_2$ oder besser durch Erhitzen von 2 Thln. salzsaurem Coniin $C_8H_{17}N.HCl$ mit 3 Thln. Zinkstaub (HOFMANN, *B.* 17, 825; LADENBURG, *A.* 247, 20). Man trennt die überdestillirte Base vom beigemengten Coniin durch Binden an HCl, wobei zunächst salzsaures Coniin auskrystallisirt. — Flüssig. Siedep.: 165—168°. Leichter als Wasser. Wird von $KMnO_4$ zu Pikolinsäure $C_5H_4N.CO_2H$ oxydirt. Beim Erhitzen mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280—300° entsteht Coniin. — Die Salze sind äufserst löslich und krystallisiren schwer. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, vierseitige, monokline (WLEUGEL, LIWEH, *A.* 247, 21) Tafeln. Schmelzp.: 159—160° (L.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (HOFMANN).

Jodmethylat $C_8H_{11}N.CH_3J$. Oel. Leicht löslich in Wasser und daraus durch koncentrirte Kalilauge fällbar. — $(C_8H_{11}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

2. **Collidin** (Propylpyridin) $C_3H_7.C_5H_4N$ (?). *Bildung.* Beim Durchleiten von Nikotin durch ein glühendes Rohr (CAHOURS, ETARD, *J.* 1881, 928). — Siedep.: 170°. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Nikotinsäure.

3. o-(α-) **Isopropylpyridin** $C_3H_7.C_5H_4N$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyridin mit Propyljodid oder mit Isopropyljodid auf 290° entstehen α- und γ-Isopropylpyridin, die man durch Fraktionniren und dann durch Krystallisiren der Platindoppelsalze trennt (LADENBURG, *A.* 247, 25).

o-(α-)Isopropylpyridin ist flüssig. Siedep.: 158—159°; spec. Gew. = 0,9342 bei 0°. Schwer löslich in Wasser. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Pikolinsäure. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hexagonal-rhomboëdrische (HJORTDAHL, *A.* 247, 23) Tafeln und Prismen. Schmelzp.: 170°. Nicht schwer löslich. — $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Blätter. Schmelzp.: 91°. — Pikrat $C_8H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Alkohol.

4. p-γ-**Isopropylpyridin.** Flüssig. Siedep.: 177—178°; spec. Gew. = 0,9439 bei 0° (LADENBURG). Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Isonikotinsäure. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Tafeln. Schmelzp.: 205°. In Wasser schwerer löslich als das Platinsalz des α-Isopropylpyridins. — Auch das Goldsalz ist sehr schwer löslich.

Jodmethylat $C_8H_{11}N.CH_3J$. Zerfliefsliche Krystallmasse (LADENBURG, *A.* 247, 24). — $C_8H_{11}N.CH_3Cl.AuCl_3$. Gelbe Blätter. Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

5. **α-Collidin** (α-Methyläthylpyridin $CH_3.C_5H_3N.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation der Knochen (ANDERSON, *A.* 94, 360), der bituminösen Schiefer (WILLIAMS, *J.* 1854, 495), des Torfes (CHURCH, OWEN, *J.* 1860, 359). — Flüssig. Siedep.: 179—180°; spec. Gew. = 0,9291 bei 0° (RICHARD, *Bl.* 32, 488). Siedep.: 177,8° bei 758,4 mm; spec. Gew. = 0,9286 bei 16,8° (WEIDEL, PICK, *M.* 5, 659). In warmem Wasser weniger löslich als in kaltem; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Lutidinsäure $C_5H_3N(CO_2H)_2$ (W., P.). — Das Platindoppelsalz scheidet sich ölig ab; es löst sich in heifsem Wasser und in Salzsäure. Riecht stark aromatisch. Die Salze sind meist zerfliefslich und gummiartig; sie lösen sich in Alkohol.

Jodäthylat $C_8H_{11}N.C_2H_5J$ (ANDERSON). — $(C_{10}H_{16}NCl)_2.PtCl_4$.

Bei der Destillation von Cinchonin mit Kali entsteht ein bei 179° siedendes **Collidin**, identisch mit dem obigen (?) (OECHSNER, *A. ch.* [5] 27, 468).

6. **β-Collidin** $CH_3.C_5H_3N(C_2H_5)$. *Bildung.* Bei der Destillation von (1 Thl.) Cinchonin mit (3 Thln.) Aetzkali (WILLIAMS, *J.* 1855, 550; OECHSNER, *A. ch.* [5] 27, 469). Ebenso aus Brucin und Kali (OECHSNER, *Bl.* 42, 102). — Flüssig. Siedep.: 179° (RICHARD, *Bl.* 32, 488). Siedep.: 195—196° bei 753,3 mm; spec. Gew. = 0,96562 bei 0° (OE.). Bildet mit Wasser ein flüssiges Hydrat $C_8H_{11}N_4.H_2O$ (?) (OECHSNER). Liefert, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130—140°, ein bei 200—205° siedendes Hydrocollidin $C_8H_{13}N$ (OECHSNER, *Bl.* 42, 117). Beim Erhitzen mit viel überschüssiger Jodwasserstoffsäure auf 240—250° entsteht ein braunes, dickes Oel $C_8H_{12}NJ_3$ (OE.). Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in der Kälte, Cinchomeronsäure $C_7H_5NO_4$ und Homonikotinsäure $C_7H_7NO_2$, während bei der Oxydation in der Hitze Ameisensäure und Nikotinsäure $C_6H_5NO_2$ entstehen (OE.). Wirkt sehr giftig (OE.). — $C_8H_{11}N.HCl$. Sehr zerfliefsliche Tafeln (OE.). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.HgCl_2$. Mikroskopische Nadeln. Schmilzt in warmem Wasser. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol (OE.). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. 1 ccm der wässerigen Lösung hält bei 60° 0,0213 g Salz (RICHARD). Orangerothes Krystallpulver; liefert, beim Kochen mit Wasser, ein gelbes Krystallpulver $(C_8H_{11}N)_2.PtCl_4$ (OE.). — $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Kleine, hellgelbe Blättchen (OE.). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.AuCl_3$. Gleicht dem vorigen Salz (O.).

Jodmethylat $C_8H_{11}N.CH_3J$. Kleine, feine Nadeln (OECHSNER).

Verbindung mit salzsaurem Glykol $C_{10}H_{16}NOCl = C_8H_{11}N(OH.C_2H_4).Cl$. *Bildung.* Aus β-Collidin und salzsaurem Glykol bei 100° (WÜRTZ, *Bl.* 39, 536). — $(C_{10}H_{16}NOCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. In Wasser viel weniger löslich und weniger beständig als das entsprechende Salz des Aldehydins. Liefert, beim Kochen mit Wasser, das Salz $(C_{10}H_{15}NOCl)_2.PtCl_2$ in braunen Schuppen. — $C_{10}H_{16}NOCl.AuCl_3$. Dunkelgelbe Krystalle.

Hexahydrocollidin $C_8H_{17}N$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Collidin mit Natrium (OECHSNER, *Bl.* 42, 122). — Flüssig. Siedep.: 175—180°.

7. **Aldehydcollidin** (Aldehydin) $CH_3.C_5H_3N(C_2H_5)$ ($N:C_2H_5:CH_3 = 1:5:2$). *Vorkommen.* An Essigsäure gebunden im Vorlaufe des Fuselöls vom Rohspiritus (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 77). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylidenchlorid (KRÄMER, *B.* 3, 202) oder Aethylidenbromid (TAWILDAROW, *A.* 176, 15) mit alkoholischem Ammoniak auf 160°. $4C_2H_4Cl.Cl + NH_3 = C_8H_{11}N + 8HCl$. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aldehydammoniak auf 120° (BAEYER, ADOR, *A.* 155, 297). $4C_2H_4O.NH_3 = C_8H_{11}N + 4H_2O + 3NH_3$. Daneben entstehen Paracollidin (B., A.), Pikolin und Lutidin (VOHL, *J.* 1870, 807). Bei der Destillation von Aldolammoniak (WÜRTZ, *Bl.* 31, 433). $2C_4H_8O_2.NH_3 = C_8H_{11}N + 4H_2O + NH_3$. Beim Erhitzen von Glykol mit trocknem Salmiak auf 180—190°, wahrscheinlich weil zunächst Aldehyd entsteht (HOFMANN, *B.* 17, 1906). $4C_2H_6O_2 + NH_4Cl = C_8H_{11}N.HCl + 8H_2O$. Aus Aethylenchlorid und Aethylamin bei 180—200° (HOFMANN, *B.* 17, 1907). $4C_2H_4.Cl_2 + 7C_2H_5.NH_2 = C_8H_{11}N.HCl + 6C_2H_5.NH_2.HCl + C_2H_5Cl$. Bei 20stündigem Erhitzen von Paraldehyd mit Acetamid und P_2O_5 auf 160° (HESEKIEL, *B.* 18, 3095). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Mol. Aldehydammoniak mit 3 Mol. Paraldehyd auf 220° (DÜRKOPF, *A.* 247, 42). Man erhitzt reines Aethylidenchlorid mit überschüssigem, koncentrirtem Ammoniak 9 Stunden lang auf 160° (DÜRKOPF, *B.* 18, 921). — Flüssig. Riecht stark aromatisch. Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,9389 bei 4° (DÜRKOPF). Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,9389 bei 0° (LADENBURG, *A.* 247, 42; vgl. RICHARD, *Bl.* 32, 488). Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether und in Vitriolöl. Bildet mit Salzsäure Nebel. Wird von Natrium polymerisirt. Mit $KMnO_4$ entsteht Methylpyridincarbon-

säure ($N:CH_3:CO_2H = 1:2:5$) und dann Isocinchomeronsäure (DÜRKOPF, SCHLAUGK, *A.* 247, 42). Verbindet sich direkt mit Brom zu einer öligen Verbindung. Liefert, beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 140°, braunblaue Prismen $C_8H_{14}NJ_3$ (?), die bei der Zersetzung Collidin regeneriren (LADENBURG, *B.* 14, 232). — Die Salze sind meist löslich und krystallisiren schwer. Charakteristisch ist das schwer lösliche Pikrat, das aus heifsem Wasser in regelmäfsigen, grünlichgelben viereckigen Tafeln krystallisirt (LADENBURG), die bei 157° schmelzen (HESEKIEL). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Nadeln oder trikline Prismen (BAEYER, ADOR). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 60° 0,0498 Thle. Salz (RICHARD). Zersetzt sich nicht bei 2tägigem Kochen mit Wasser. — $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Gelbe, lange Blätter; ziemlich leicht löslich in Wasser. Wird bei 65° weich und schmilzt bei 69—71° (HERZIG, *M.* 2, 404).

Jodäthylat $C_8H_{11}N.C_2H_5J$. Rhombische Tafeln, sehr löslich in Wasser und Alkohol (BAEYER, ADOR). — $(C_8H_{11}N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Nadeln und Prismen.

Verbindung mit salzsaurem Glykol $C_{10}H_{16}NOCl = C_8H_{11}N(OH).C_2H_4.Cl$. *Bildung.* Collidin verbindet sich bei 100° sehr leicht mit salzsaurem Glykol (WÜRTZ, *Bl.* 37, 194; 39, 535). — Die aus diesem Salz, durch Ag_2O, in Freiheit gesetzte Base reagirt stark basisch und löst sich in Wasser. — $(C_{10}H_{16}NOCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle; ziemlich löslich in heifsem Wasser.

Hexahydrocollidin $C_8H_{17}N$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer Lösung von Collidin in absolutem Alkohol mit Natrium (DÜRKOPF, *B.* 17, 1131). — Flüssig. Siedep.: 165°. Mit Wasserdämpfen flüchtig,

8. **Isocollidin.** *Vorkommen.* Findet sich, in kleiner Menge, neben α-Methyläthylpyridin, im Thieröle (WEIDEL, PICK, *M.* 5, 662). — Flüssig. Siedep.: 173,8°. — Das Platinsalz krystallisirt undeutlich. Identisch mit Aldehydcollidin?

9. **Paracollidin** $C_8H_{11}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Collidin, beim Erhitzen von Aldehydammoniak (BAEYER, ADOR, *A.* 155, 307). — Flüssig. Siedep.: 220—230°. Riecht stechend aromatisch. Reducirt, in der Hitze, Silberlösung unter Spiegelbildung. — Die Salze krystallisiren schwer; das Platindoppelsalz ist ein harziger Niederschlag.

Jodäthylat $C_8H_{11}N.C_2H_5J$. Syrup (B., A.). — Das Platindoppelsalz ist amorph.

10. **α-Methyl-α'-Aethylpyridin** $CH_3.C_5H_3N.C_2H_5$ ($N:CH_3:C_2H_5 = 1:2:6$). *Bildung.* Entsteht, neben α-Methyl-γ-Aethylpyridin, bei 1—1½ stündigem Erhitzen auf 280—300° von α-Pikolinjodäthylat (SCHULTZ, *A.* 247, 46). Man trennt die Basen durch Fraktionniren. — Flüssig. Siedep.: 158—163°; spec. Gew. = 0,9361 bei 0°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Trikline Tafeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 173—174°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Wird von Chamäleonlösung zu Dipikolinsäure $C_7H_5NO_4$ (Schmelzp.: 226°) oxydirt. — $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 110°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether-Alkohol.

Hexahydro-2-Methyl-6-Aethylpyridin $C_8H_{17}N$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Methyl-α'-Aethylpyridin mit Natrium und absolutem Alkohol (SCHULTZ, *A.* 247, 95). Man reinigt das Produkt durch Darstellung des Nitrosoderivates, das man durch HCl zerlegt. — Flüssig. Siedep.: 147—151°; spec. Gew. = 0,8550 bei 0°; 0,8410 bei 20°. Riecht stechend und nach faulendem Heu. Reagirt stark alkalisch. — $C_8H_{17}N.HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{17}N.HBr$. Nadeln.

11. **α-Methyl-γ-Aethylpyridin** $CH_3.C_5H_3N.C_2H_5$ ($N:CH_3:C_2H_5 = 1:2:4$). *Bildung.* Siehe α-Methyl-α'-Aethylpyridin (SCHULTZ, *A.* 247, 47). — Flüssig. Siedep.: 169—174°; spec. Gew. = 0,9353 bei 0°. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Lutidinsäure (?). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Rothgelbe Tafeln. Schmelzp.: 190°. — $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der allmählich krystallinisch erstarrt. Schmelzp.: 90°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Hexahydro-2-Methyl-4-Aethylpyridin $C_8H_{17}N$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Methyl-γ-Aethylpyridin mit Natrium und absolutem Alkohol (SCHULTZ, *A.* 247, 47). — Flüssig. Siedep.: 155—160°; spec. Gew. = 0,8515 bei 0°; 0,8389 bei 20°. — $C_8H_{17}N.HCl$. Nadeln. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Bräunt sich bei 190° und schmilzt gegen 213°.

12. **s-Trimethylpyridin** (γ-Collidin) $(CH_3)_3.C_5H_2N$ ($N:CH_3:CH_3:CH_3 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Glühen des Kaliumsalzes der Collidindicarbonsäure mit 2 Thln. CaO (HANTZSCH, *A.* 215, 32). Beim Erhitzen von Aceton mit NH_4Cl auf 265° (RIEHM, *A.* 238, 17). $3C_3H_6O + NH_4Cl = C_8H_{11}N.HCl + 3H_2O + CH_4$. Aus Aceton und Harnstoff bei 110 bis 140° (RIEHM). Im Steinkohlentheeröle (MOHLER, *B.* 21, 1011). — Flüssig. Siedep.: 171—172°; spec. Gew. = 0,917 bei 15°. In Wasser etwa dreimal so leicht löslich als Aldehydcollidin; die kalt gesättigte Lösung scheidet beim Erwärmen fast alles Collidin wieder aus. Liefert mit $AgNO_3$ einen krystallinischen Niederschlag, der sich beim

Kochen löst (Aldehydcollidin wird durch $AgNO_3$ nicht gefällt). Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, op-Dimethyl-o-Pyridincarbonsäure und Uvitoninsäure.

Salze: HANTZSCH. $C_8H_{11}N.HCl$. Feine Nadeln. Nicht schmelzbar (MOHLER). — — $C_8H_{11}N.HCl.2HgCl_2$. Tafeln oder lange Prismen. Schmelzp.: 155° (MOHLER). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Gelber Niederschlag, der aus heifsem Wasser in wolligen Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 112—113°. Schmilzt unter kochendem Wasser (Unterschied vom Golddoppelsalz des Aldehydcollidins). — $C_8H_{11}N.Br_2$. Orangefarbene, sehr unbeständige Krystalle, erhalten durch Eintragen von Brom in eine Lösung von s-Trimethylpyridin CS_2 (PFEIFFER, *B.* 20, 1344). — $C_8H_{11}N.HJ$. Derbe Prismen. Bräunt sich bei 230°. Leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Wird durch Fällen der Base mit CrO_3 bereitet und krystallisirt aus siedendem Wasser in grofsen, rothgelben Krystallen. — Das Sulfat schmilzt bei 203°. — Das Pikrat bildet lange, seideglänzende, gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (R.). Schmelzp.: 155—156° (M.).

Dasselbe Collidin entsteht offenbar durch 9—10stündiges Erhitzen von Aldehydammoniak mit Aceton auf 200° (DÜRKOPF, *B.* 21, 2713). — Siedep.: 167—168°; spec. Gew. = 0,9312 bei 4°. Wird von $KMnO_4$ zu Uvitoninsäure oxydirt. — $C_8H_{11}N.HCl + 2HgCl_2$. Schmelzp.: 155—156°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Verkohlt bei 240°. — $C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 106°. — Das Sulfat schmilzt bei 205°. — Pikrat $C_8H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Schmelzp.: 155—156°.

Dihydrocollidin $C_8H_{13}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Tetrahydrodicollidin und stickstofffreien Körpern, bei mehrstündigem Erhitzen von je 13,5 g Dihydrocollidindicarbonsäureester $C_{10}H_{11}NO_4(C_2H_5)$ mit 15 ccm Salzsäure (von 25 %) auf 120—130° (HANTZSCH, *A.* 215, 44). Die bei den Versuchen erhaltene wässerige, saure Flüssigkeitsschicht hebt man ab, übersättigt sie mit Kalilauge und destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand, nach dem Entwässern über KOH, fraktionnirt. Erst destillirt Hydrocollidin über und dann Tetrahydrodicollidin. — Durchdringend riechende, stark alkalische Flüssigkeit. Siedep.: 175—180°. Reichlich löslich in kaltem Wasser; die Lösung scheidet, beim Erwärmen, alles Hydrocollidin wieder aus. Stärker basisch als γ-Collidin; fällt Zink und Nickelsalze in der Kälte, Magnesialösungen in der Wärme. Wird durch salpetrige Säure oder alkalische Ferridcyankaliumlösung nicht oxydirt. Wird von ammoniakalischer Silberlösung, in der Wärme, äufserst langsam oxydirt. — $(C_8H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, fast weifse, mikroskopische Nadeln. Schwärzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen. — $C_8H_{13}N.HJ$. Glänzende, kleine Prismen (aus Aetheralkohol).

Tetrahydrodicollidin $C_{16}H_{26}N_2$. *Bildung.* Siehe Dihydrocollidin (HANTZSCH). Entsteht namentlich bei längerer Einwirkung von HCl in höherer Temperatur. — Flüssig. Siedep.: 255—260°. Riecht in der Kälte schwach alkalisch, beim Erwärmen mit Wasser aber äufserst stechend. Reducirt, bei längerem Kochen, ammoniakalische Silberlösung. Schwache Base; fällt nur Zink- und Quecksilberoxydlösungen. — $C_{16}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4$. Oeliger, langsam erstarrender Niederschlag. — $C_{16}H_{26}N_2.HJ$. Krystallisirt schwer. In Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt.

s-Dibromcollidin $C_8H_9Br_2N = C_5(N.CH_3.Br.CH_3.Br.CH_3)$. *Bildung.* Beim Eintragen von 2 Thln. Brom in eine Lösung von 1 Thl. collidindicarbonsaurem Kalium in 2—3 Thln. Wasser (PFEIFFER, *B.* 20, 1345). $(CH_3)_3.C_5N(CO_2K)_2 + 4Br = C_8H_9Br_2N + 2CO_2 + 2KBr$. Zum Schluss erhitzt man einige Stunden lang zum Kochen und übersättigt dann mit Natron. — Perlmutterglänzende Krystallbänder (aus Alkohol). Schmelzp.: 81°. Siedet fast unzersetzt bei 262—263° bei 726 mm. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von $KMnO_4$ zu s-Dibrompyridintricarbonsäure (Schmelzp.: 204—206°) oxydirt. — $C_8H_9Br_2N.HCl$. Kleine, dicke, stark glänzende Polyeder. Schmilzt unter Aufschäumen bei 202 bis 204°. Leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° Salzsäure. — $(C_8H_9Br_2N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Reichlich löslich in heifsem Wasser. Das bei 120° entwässerte Salz schmilzt nicht bei 290°. — $C_8H_9Br_2N.Br_2$. Roth, krystallinisch. — $(C_8H_9Br_2N)_2.H_2Cr_2O_7$. Nadeln. Schmelzp.: 146°. — Das Pikrat bildet dunkelgelbe, flache Prismen, die bei 159—160° schmelzen und sich leicht in heifsem Alkohol lösen.

Diäthoxycollidin $C_{10}H_9NO_2 = (CH_3)_3.C_5N(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus s-Dibromcollidin $C_5(N.CH_3.Br.CH_3.Br.CH_3)$ und Natriumäthylat (PFEIFFER, *B.* 20, 1350). — Flüssig. Siedep.: 217—219° bei 726 mm. — $(C_{10}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

13. **Base** $C_6H_5.CH(CH_3).NH_2$ (?). *Bildung.* Bei der Fäulniss von Leim (NENCKI, *J. pr.* [2] 26, 49). — *Darstellung.* Ein Gemenge von 200 g Ochsenpankreas, 600 g Gelatine und 10 l Wasser bleibt 5 Tage lang bei 40° stehen. Dann säuert man mit verdünnter H_2SO_4 an und destillirt die Fettsäuren ab. Der Rückstand wird mit Baryt gekocht und

die übergehenden Basen in HCl aufgefangen. Aus dem Gemenge der salzsauren Salze zieht man, durch absoluten Alkohol, das Salz der Base $C_8H_{11}N$ aus. — Flüssig. In Wasser leichter löslich als Aldehydin. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Flache, mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (N.).

13. **Base** $C_8H_{11}N$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Basen, beim Faulen des Fleisches des Tintenfisches (OECHSNER, *Soc.* 54, 730, 1118). — Unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 202°; spec. Gew. = 0,9865 bei 0°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. — $C_8H_{11}N.HCl$. Zerfliefslich — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.HgCl_2$. Kleine Nadeln. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.3HgCl_2$. Lange, unlösliche Nadeln. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Tiefgelb; unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem. Beim Erwärmen mit Wasser auf 80—100° scheidet sich ein gelbes Pulver $(C_8H_{11}N)_2.PtCl_4$ aus, das in heifsem Wasser unlöslich ist.

Jodmethylat $C_8H_{11}N.CH_3J$. Feine Nadeln (OECHSNER, *Bl.* 51, 159).

Hydrocollidin $C_8H_{13}N$. *Bildung.* Bei der Fäulniss von Fischfleisch (Makrele) (GAUTIER, ETARD, s. GAUTIER, *Les alcaloïdes* ..., Paris 1886, p. 19). Bei der Fäulniss von Pferde- und Ochsenfleisch (GAUTIER, *Bl.* 48, 11). — Penetrant riechendes Oel. Siedep.: 210°; spec. Gew. = 1,0296 bei 0°. Absorbirt an der Luft CO_2. — Das Platin- und Golddoppelsalz werden, in der Wärme, reducirt. — $(C_8H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelb, krystallinisch. Wenig löslich.

Basen $C_8H_{11}NO$. 1. **Aethoxylanilin** s. Bd. II, S. 305. — 2. **Anisamin** s. Bd. II, S. 711. — 3. **Oxyphenyläthylamin** s. Bd. II, S. 490.

5. **Basen** $C_9H_{13}N$. 1. **α-Parvolin.** *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von bituminösem Schiefer (WILLIAMS, *J.* 1854, 495), der Steinkohlen (THENIUS, *J.* 1861, 502). — Flüssig. Siedep.: 188°; spec. Gew. = 0,986 bei 22° (T.).

2. **β-Parvolin.** *Bildung.* Bei der Destillation von Cinchonin mit Kali (OECHSNER, *Bl.* 34, 214). — Siedep.: 220°. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Braungelbes Krystallpulver.

3. Ein **Parvolin** $C_9H_{13}N$ entsteht bei der Fäulniss von Pferdefleisch und Fischfleisch (Makrele) (GAUTIER, ETARD, s. GAUTIER, *Bl.* 48, 11). — Flüssig. Siedet etwas unterhalb 200°. Verharzt rasch an der Luft. Wenig löslich in Wasser.

4. **Parvolin** $(CH_3)C_5H_3N(C_3H_7)$ (?) $(N : CH_3 : C_3H_7 = 1 : 2 : 5)$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen des öligen Zersetzungsproduktes des Propionaldehydammoniaks oder der Verbindung $C_{15}H_{29}N_3$ (s. Propionaldehyd), im Rohr, auf 230° (A. WAAGE, *M.* 4, 718). Beim Erhitzen von Methyläthylakroleïnammoniak $C_6H_{10}O.NH_3$ auf 150° (WAAGE; HOPPE, *M.* 9, 643). Durch Erhitzen von Propionaldehyd mit Acetamid und P_2O_5 auf 160—170° (HESEKIEL, *B.* 18, 3097). — Intensiv aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 198—200° (kor.) bei 745,5 mm. Leichter als Wasser. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Isocinchomeronsäure $C_5H_3N(CO_2H)_2$. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, spitzige, monokline (KÖCHLIN), *M.* 9, 645) Krystalle mit blaugrünem Flächenschimmer. Schmelzp.: 188°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem Wasser und in Alkohol. — Pikrat $C_9H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 149°. In Alkohol leichter löslich als in Wasser.

5. **op-(αγ-)Diäthylpyridin** $(C_2H_5)_2.C_5H_3N$ $(N : C_2H_5 : C_2H_5 = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von Pyridinäthyljodid auf 290° (LADENBURG, *A.* 247, 48). — Unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 187—188°; spec. Gew. = 0,9338 bei 0°. Liefert mit $KMnO_4$ (a-)m-Lutidinsäure. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. Schmelzp.: 170—171°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_9H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—100°. Sehr schwer löslich in Wasser.

6. **Dimethyläthylpyridin** $(CH_3)_2.C_5H_2N.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 210° von Propionaldehydammoniak mit (1 Mol.) Paraldehyd (DÜRKOPF, SCHLAUGK, *B.* 21, 833). Man fraktionnirt das Produkt, fällt den bei 180—200° siedenden Antheil mit $HgCl_2$ (und HCl) und zerlegt den (aus Wasser umkrystallisirten) Niederschlag durch KOH. — Stark lichtbrechendes Oel. Siedep.: 188°; spec. Gew. = 0,94185 bei 0°/4°; 0,92894 bei 4°. Wird von $KMnO_4$ in Carbodinikotinsäure $C_5H_2N(CO_2H)_3$ (Schmelzp.: 319°) umgewandelt. — $C_9H_{13}N.HCl.3HgCl_2$. Lange, glänzende Nadeln oder kleine Tafeln (aus heifsem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, spiefsige Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Wasser. — Das (über H_2SO_4 getrocknete) Golddoppelsalz schmilzt bei 86—87°. — Das Pikrat schmilzt bei 152°.

7. **Dimethyläthylpyridin** $(CH_3)_2.C_5H_2N.C_2H_5$ $(N : CH_3 : C_2H_5 : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 6)$. *Bildung.* Beim Glühen von 1 Thl. des Kaliumsalzes der entsprechenden Parvolin-

dicarbonsäure $C_9H_{11}N(CO_2H)_2$ mit 2 Thln. Kalk (ENGELMANN, *A.* 231, 44). — Flüssig. Siedep.: 186°; spec. Gew. = 0,916 bei 14°. Löst sich bei 0° in 76 Thln. Wasser; die Lösung trübt sich beim Erwärmen. Liefert mit $KMnO_4$: 6,4-Methyläthyl-o-Pyridincarbonsäure und Uvitoninsäure. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 210—211°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $(C_9H_{13}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Krystallinischer Niederschlag, leicht löslich in heifsem Wasser. Schwärzt sich bei 180° ist bei 200° flüchtig, unter totaler Zerstörung. — Das Pikrat bildet feine Nadeln, die bei 119—120° schmelzen.

6. Basen $C_{10}H_{15}N$.

1. **n-Propyllutidin** $C_3H_7.C_5H_2N(CH_3)_2$ ($N : CH_3 : C_3H_7 : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Bei vorsichtigem Erhitzen von 1 Thl. rohem propyllutidindicarbonsaurem Kali mit 2 Thln. Kalk (JÄCKLE, *A.* 246, 37). — Flüssig. Siedep.: 193—196° bei 718 mm. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Spiefse. Schmelzp.: 185°.

2. **Coridin.** *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (THENIUS, *J.* 1861, 502). — Bleibt bei —17° flüssig. Siedep.: 211°; spec. Gew. = 0,974 bei 22°. Wenig löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkel orangegelber, schwer löslicher Niederschlag.

3. **Camphimid** s. S. 275. — 4. **Base** s. S. 285.

Oxypentaldin $C_{10}H_{15}NO$ s. Bd. I, S. 751. — **Base** $C_{10}H_{15}NO_2$ s. Bd. II, S. 553.

7. Basen $C_{11}H_{17}N$.

1. **Rubidin.** *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (THENIUS, *J.* 1861, 502). — Flüssig. Siedep.: 230°; spec. Gew. = 1,017 bei 22°. Die Salze röthen sich meistens an der Luft. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Röthliches, unlösliches Krystallpulver.

2. **Dimethylisobutylpyridin** $(CH_3)_2.C_5H_2N.C_4H_9$ ($N : CH_3 : C_4H_9 : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Glühen des Kaliumsalzes der entsprechenden Isobutyllutidindicarbonsäure mit Kalk (ENGELMANN, *A.* 231, 65). — Nach Veilchen riechendes Oel von sehr bitterem Geschmack. Siedep.: 210—213°; spec. Gew. = 0,8961 bei 18°. In kaltem Wasser bedeutend leichter löslich als in heifsem. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unter Aufschäumen bei 208—209°. — $(C_{11}H_{17}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelbe Blättchen, leicht löslich in siedendem Wasser. — Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die bei 114—115° schmelzen.

3. **α-Furfuräthanpiperidin** $C_{11}H_{17}NO$ s. S. 676.

8. Basen $C_{12}H_{19}N$.

Viridin. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (THENIUS, *J.* 1861, 503). — Flüssig. Siedep.: 251°; spec. Gew. = 1,024 bei 22°. — $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Grünbrauner, unlöslicher Niederschlag.

Base $C_{12}H_{19}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Parvolin und wenig eines Pikolins, beim Erhitzen von Methyläthylakroleïn mit alkoholischem NH_3 (HOPPE, *M.* 9, 651). Man erhitzt 5 Stunden lang auf 100°, verjagt dann den Alkohol und erhitzt den Rückstand 40—42 Stunden lang auf 200°, wobei man alle 10 Stunden die gebildeten Gase auslässt. Man löst das Produkt in Salzsäure, schüttelt mit Aether aus, übersättigt dann mit Natron und destillirt im Dampfstrome. Das ölige Destillat wird über Natrium entwässert und fraktionnirt. Den bei 230—235° siedenden Antheil fällt man, fraktionnirt, mit $HgCl_2$ und entfernt die ersten Niederschläge. — $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, monokline (KÖCHLIN, *M.* 9, 653) Krystalle. Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{12}H_{19}N.HCl.AuCl_3$. Goldgelb, krystallinisch. Schmelzp.: 93°.

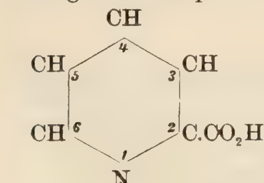
9. n-Hexyllutidin $C_{13}H_{21}N = C_6H_{13}.C_5NH_2(CH_3)_2$ ($N : CH_3 : C_6H_{13} : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von rohem hexyllutidindicarbonsaurem Kali mit Kalk (JÄCKLE, *A.* 246, 41). — Flüssig. Siedep.: 249—251° bei 718,5 mm. Fluorescirt schwach blau. — $(C_{13}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, orangefarbene Prismen. Schmelzp.: 163°. — $(C_{13}H_{21}N)_2.AgNO_3$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 65°. Löslich in heifsem Wasser und Alkohol.

10. Paradiconiin $C_{16}H_{27}N$ s. S. 635.

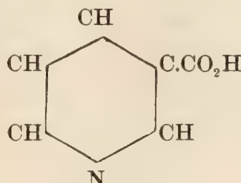
1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-7}NO_2$ der Pyridinbasen.

Diese Säuren entstehen bei der Oxydation (mit $KMnO_4$) der Homologen des Pyridins und einiger Alkaloïde (Chinin, Cinchonin, Nikotin). Ihre Entstehung aus den Homologen

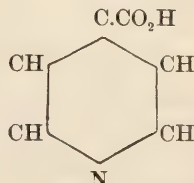
des Pyridins kann ebenso gedeutet werden, wie die Entstehung der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ aus den Homologen des Benzols. In den höheren Pyridinbasen wird durch die Oxydation die Seitenkette in Carboxyl übergeführt. Sind mehrere Seitenketten vorhanden, so entstehen natürlich Di- und Tricarbonsäuren. Aus der Konstitution des Pyridins ergiebt sich, dass schon durch den Eintritt einer Carboxylgruppe in das Pyridinmolekül drei isomere Monocarbonsäuren entstehen müssen, dass 6 Dicarbonsäuren theoretisch möglich sind u. s. w. Betrachten wir das Pyridin, dem Benzol analog, als ein regelmäfsiges Sechseck und nehmen den Stickstoff an der Stelle 1 an, so lässt sich für die Carbonsäure eine ähnliche Nomenklatur durchführen, wie für die aromatischen Verbindungen überhaupt.



o-Pyridincarbonsäure.



m-Pyridincarbonsäure.



p-Pyridincarbonsäure.

Die Pyridinmonocarbonsäuren sind fest, unlöslich in Aether und verbinden sich nicht blos mit Basen, sondern auch mit starken Säuren und mit Alkyljodiden. Beim Glühen mit Kalk zerfallen sie in CO_2 und Pyridinbasen. Die Polycarbonsäuren verlieren beim Erhitzen für sich — oder besser durch Kochen mit Eisessig (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 14, 974) — CO_2 und gehen in Di-, resp. Monocarbonsäuren über. Alle Pyridincarbonsäuren, auch die Di- und Tricarbonsäuren, welche ein Carboxyl in der o-Stellung enthalten ($N : CO_2H = 1 : 2$) geben mit $FeSO_4$ eine rothgelbe Färbung (SKRAUP, *M.* 7, 212).

1. Pyridincarbonsäuren $C_6H_5NO_2 = C_5H_4N.CO_2H$.

1. **Pikolinsäure** (o-Pyridincarbonsäure) ($N : CO_2H = 1 : 2$). *Bildung.* Bei der Oxydation von α-Pikolin mit $KMnO_4$ (WEIDEL, *B.* 12, 1992) oder von α-(o)Phenylpyridin $C_6H_5.C_5H_4N$ mit CrO_3 und H_2SO_4 (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 477). — *Darstellung.* Man giefst 50 g Pikolin (Siedep.: 132—140°) in die siedende Lösung von 180 g $KMnO_4$ in 4500 ccm Wasser. Die farblose Flüssigkeit wird filtrirt, das Unlösliche wiederholt mit Wasser ausgekocht und die wässerigen Flüssigkeiten erst destillirt, um das nicht oxydirte Pikolin wieder zu gewinnen, und dann im Wasserbade, im CO_2-Strome, eingedampft (bis auf 2 l pro 200 g Pikolin). Hierauf wird mit H_2SO_4 genau neutralisirt, das gefällte Kaliumsulfat mit Alkohol gewaschen und die Filtrate zum Syrup verdunstet. Die nunmehr sich ausscheidenden Kaliumsalze werden in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand in Wasser von 70° gelöst und mit Kupferacetat versetzt. Hierdurch wird Pikolinsäuresalz gefällt, während das eingedunstete Filtrat, beim Kochen mit Kupferacetat und etwas Essigsäure, einen Niederschlag von Nikotinsäuresalz liefert. Das pikolinsaure Kupfer wird durch H_2S zerlegt, die wässerige Lösung mit Thierkohle gekocht und eingedampft. Die freie Säure krystallisirt man aus Wasser oder Alkohol um. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 134,5—136°. Sublimirt in glänzenden Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2, Pyridin und etwas Dipyridin. Mit alkoholischem Kali ist die Zerlegung in CO_2 und Pyridin bei 240° eine glatte. Zerfällt, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in NH_3 und Oxysorbinsäure $C_6H_8O_3$. Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure erst bei 250—270° angegriffen und dabei zerlegt in CO_2, NH_3, α-Pikolin und Piperidin (SEYFFERTH, *J. pr.* [2] 34, 242). Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht glatt α-Pikolin. Wird von Chlor, $SbCl_5$, $KClO_3 + HCl$ nicht verändert. Liefert mit 5 Mol. PCl_5 gechlorte Pikoline, aus denen durch Vitriolöl Chlorpikolinsäure hervorgeht. Bei der trocknen Destillation von pikolinsaurem Kupfer entsteht Dipyridyl. — $NH_4.C_6H_4NO_2$. Grofse, trikline Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Mg.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende, monokline Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_3 H_2O$. Feine Nadeln; ist, einmal ausgeschieden, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Mikroskopische Prismen; viel schwerer löslich als das Calciumsalz. — $Cd.\bar{A}_2$ (bei 120°). Kleine Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 110°). Kleine, blauviolette, metallglänzende Nadeln (charakteristisches Salz). — $C_6H_5NO_2.HCl$. Grofse, rhombische Krystalle. — $(C_6H_5NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Grofse, glänzende, orangerothe, monokline Krystalle. Spec. Gew. = 2,0672 bei 21,8°. Wird (erst) bei 110° wasserfrei.

Methylbetaïn der Pikolinsäure $C_7H_7NO_2 = C_5H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle O$. *Bildung.* Aus

pikolinsaurem Kali und CH_3J bei 100° (HANTZSCH, *B.* 19, 37). — Zerfliefsliche Krystalle. — $(C_7H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Hexahydropikolinsäure $C_6H_{11}NO_2 = C_5H_{10}N.CO_2H$. Entsteht, neben wenig Pikolinsäure, bei dreitägigem Erhitzen von Dichlorpikolinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160° (OST, *J. pr.* [2] 27, 287). Das Produkt wird durch Destillation mit Wasser vom Jod befreit und dann abgedampft. Den Rückstand versetzt man mit Wasser, wobei Chlorpikolinsäure ungelöst bleibt. Aus der wässerigen Lösung entfernt man durch PbO Jodwasserstoffsäure und Pyridin, fällt das gelöste Blei durch H_2S und verdunstet zum Syrup. Auf Zusatz von HCl scheidet sich aus diesem Syrup zunächst salzsaure Pikolinsäure ab und dann salzsaure Hexahydropikolinsäure. — $C_6H_{11}NO_2HCl$. Warzen. — $(C_6H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerothe bis braunrothe, monokline (?) Prismen. Wird erst bei 120° wasserfrei. Leicht löslich in Wasser.

Chlorpikolinsäuren $C_6H_4ClNO_2$. a. α-Säure $C_6H_4ClNO_2 + H_2O = C_5H_3ClN.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichlorpikolinsäure mit einer gesättigten Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig auf 140—150° (OST, *J. pr.* [2] 27, 284). — Schiefwinkelig zugespitzte, verästelte Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 168°. Sublimirt ziemlich leicht bei 100°. Verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Niederschlag; krystallisirt aus viel heifsem Wasser in Blättchen.

b. β-Chlorpikolinsäre. *Bildung.* Man erhitzt je 1,5 g Pikolinsäure mit 13 g PCl_5 4 Stunden lang auf 250—270°, zerlegt das Produkt mit Wasser und destillirt, wobei mit den Wasserdämpfen bald erstarrendes Tetra- und Pentachlorpikolin übergeht. Je 10 g dieses Chlorpikolins werden mit 20 ccm Schwefelsäure (von 80 %) 1 Stunde lang, am Kühler, nahe zum Sieden erhitzt. Dann giefst man die Flüssigkeit in Wasser, filtrirt die gefällten Säuren ab und gewinnt den Rest an Säuren durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether. Die freien Säuren trocknet man und kocht sie dann mit $CHCl_3$ aus, wobei Chloroxypikolinsäure ungelöst bleibt. Die Chloroformlösung wird verdunstet, der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt und dann an Kalk gebunden (SEYFFERTH, *J. pr.* [2] 34, 252). — Kleine Nadeln und Prismen. Schmilzt bei 180° unter beginnender Gasentwickelung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und $CHCl_3$, ziemlich leicht in Aether. Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 160° zu Pikolinsäure reducirt. Verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Baryumsalz bildet schwer lösliche Warzen.

Tetrahydrochlorpikolinsäure $C_6H_8ClNO_2 = C_5H_7ClN.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Dichlorpikolinsäure mit Zinn und Salzsäure (OST, *J. pr.* [2] 27, 283). Aus der entzinnten Lösung krystallisirt salzsaure Tetrahydrochlorpikolinsäure, aus welcher, durch Natriumacetat, die freie Säure gefällt wird. — Rechtwinkelige, glänzende Blättchen. Schmilzt bei 265—270° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Die freie Säure giebt mit Kupferacetat einen in Wasser unlöslichen Niederschlag, aus blauen Prismenbündeln bestehend (charakteristisch). — $C_6H_8ClNO_2.HCl$. Schiefwinkelige Tafeln und Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Dichlorpikolinsäure $C_6H_3Cl_2NO_2 + H_2O = C_5H_2Cl_2N.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Chloroxypikolinsäure und Dichloroxypikolinsäure, bei einstündigem Kochen von je 10 g des Gemenges von Penta- und Hexachlorpikolin (aus Komenaminsäure und PCl_5 bereitet) mit 20 ccm Schwefelsäure (von 80 %) (OST, *J. pr.* [2] 27, 281). $C_5H_2Cl_2N.CCl_4 + 2H_2O = C_6H_3Cl_2NO_2 + 3HCl$. Man bringt das Produkt in Wasser und kocht den erhaltenen Niederschlag mit $CHCl_3$, in welchem sich nur Dichlorpikolinsäure löst. Die ungelösten Oxysäuren kocht man mit Wasser und $CaCO_3$ und erhält dadurch zunächst das schwer lösliche Salz der Dichlorpikolinsäure, während jenes der Chloroxypikolinsäure gelöst bleibt. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol, wenig in Aether, leicht in heifsem Chloroform. Verflüchtigt sich stark bei 100°. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird, in alkalischer Lösung, von Natriumamalgam zersetzt unter Bildung von NH_3. Mit Sn und HCl entsteht Tetrahydrochlorpikolinsäure. Jodwasserstoff reducirt zunächst zu Chlorpikolinsäure, dann entstehen Pikolinsäure und Hexahydropikolinsäure. — Starke Säure. Verbindet sich nicht mit Mineralsäuren. — $Na.\bar{A}$. Trapezförmige Blättchen und Spiefse. Nicht ganz leicht löslich in Wasser, unlöslich in Natronlauge. — $K.\bar{A}$. Stumpfwinkelige Dreiecke oder Trapeze.

2. **Nikotinsäure** (m-Pyridincarbonsäure) ($N : CO_2H = 1 : 3$). *Bildung.* Bei der Oxydation von β-Pikolin mit $KMnO_4$ (WEIDEL, *B.* 12, 2004), von Nikotin mit HNO_3 (WEIDEL, *A.* 165, 330), mit Chromsäure (HUBER, *A.* 141, 271; *B.* 3, 849) oder mit $KMnO_4$ (LAIBLIN, *A.* 196, 134); von (Theeröl-)Lutidin mit $KMnO_4$ (WEIDEL); von (Cinchonin-)

Lutidin mit CrO_3 (WYSCHNEGRADSKY, Ж. 11, 187; HERZIG, *M.* 1, 43). Von β-Phenylpyridin $C_{11}H_9N$ mit $KMnO_4$ und von β-Phenylpyridincarbonsäure $C_{12}H_9NO_2$ mit CrO_3 (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 453); von m-Dipyridyl $C_{12}H_8N_2$ mit $KMnO_4$ (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 4, 595). Folgende Pyridindicarbonsäuren zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und Nikotinsäure: Cinchomeronsäure (HOOGEWERFF, DORP, *A.* 204, 117; 207, 226), Isocinchomeronsäure (WEIDEL, HERZIG, *M.* 1, 16), Chinolinsäure (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 1, 121). Berberonsäure zerfällt bei 215° in CO_2 und Nikotinsäure; ebenso das berberonsaure Dikaliumsalz bei 285° (FÜRTH, *M.* 2, 420). Entsteht auch beim Erhitzen von Chinolinsäure mit Eisessig (H., D.). Das Nitril entsteht bei der Destillation von pyridinsulfonsaurem Natrium mit KCN (O. FISCHER, *B.* 15, 63). — *Darstellung.* Aus Pikolin — siehe Pikolinsäure (s. oben). Durch Erhitzen von saurem chinolinsauren Kalium auf 230° (SKRAUP, *M.* 2, 150). Man erhitzt Chinolinsäure mit Salzsäure auf 180° (OST, *J. pr.* [2] 27, 286) oder die reine Säure für sich auf 150—160° (HOOGEWERFF, DORP). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 228 bis 229° (WEIDEL, *B.* 12, 2004). Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in heifsem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Wird von Natriumamalgam in NH_3 und Oxysorbinsäure $C_6H_8O_3$ (?) zerlegt. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser und Brom auf 120°, CO_2, Pyridin und Bromoform (W.). Die wässerige Lösung der Nikotinsäure giebt mit Eisenvitriol keine Färbung und wird durch Bleizucker nicht gefällt. Beim Erhitzen mit PCl_5 (5 Mol.) auf 250° entstehen Trichlorpyridin $C_5H_2Cl_3N$ (?) (Schmelzp.: 64—65°) und andere chlorhaltige Oele, aus denen, durch Erwärmen mit Schwefelsäure, Dichlornikotinsäure und Chloroxynikotinsäure hervorgehen.

Salze: LAIBLIN; WEIDEL, *A.* 165, 334. — Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 2, 902. — $K.C_6H_4NO_2$ (bei 110°). Kleine Blättchen, in absolutem Alkohol in jedem Verhältniss löslich (L.). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine, monokline Prismen, die, einmal ausgeschieden, sich sehr schwer in Wasser lösen. — $Ag.C_6H_4NO_2$. Lange, feine Nadeln (aus siedendem Wasser) (L.). — $C_6H_4NO_2.Cu.OH$. Hellblaugrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag (OECHSNER, *Bl.* 42, 100).

$C_6H_5NO_2.HCl$. Kleine, monokline Krystalle oder Tafeln (WEIDEL, *B.* 12, 2005). — $(C_6H_5NO_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Grofse, orangerothe, monokline Krystalle. Spec. Gew. = 2,1297 bei 21,8° (W.). Wird bei 100° wasserfrei (SKRAUP, COBENZL). — $(C_6H_5NO_2.HCl)_2.AuCl_3$. Kleine, leicht lösliche, gelbe Blättchen (L.). — $C_6H_5NO_2.HBr$. Gekrümmte Tafeln. — $C_6H_5NO_2.HNO_3 + H_2O$. Blätter oder kurze Prismen (W.).

Aethylester. Konnte nicht aus dem Silbersalz und C_2H_5J dargestellt werden. Eine krystallinische Verbindung $C_6H_4NO_2.C_2H_5.HCl$ scheint bei der Einwirkung des Nikotinsäurechlorides auf Alkohol zu entstehen (LAIBLIN). Der freie Aethylester ist flüssig.

Chlorid $C_6H_4NOCl.HCl$. *Bildung.* Beim Behandeln von nikotinsaurem Kalium mit PCl_5 (LAIBLIN). — Sublimirt in Nadeln. Sehr unbeständig. Fast unlöslich in absolutem Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn. Verliert sehr leicht Salzsäure. Zerfällt mit Wasser in HCl und Nikotinsäure. Liefert mit NH_3 kein Amid.

Nitril $C_6H_4N_2 = C_5H_4N.CN$. *Darstellung.* Man destillirt 3 Thle. getrocknetes, pyridinsulfonsaures Natrium mit 1 Thl. KCN, versetzt das Destillat mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand abgepresst und aus Ligroïn umkrystallisirt (O. FISCHER, *B.* 15, 63). — Nadeln. Schmelzp.: 48—49°. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Ligroïn. Wird durch konc. HCl bei 110—120° in NH_3 und Nikotinsäure gespalten. Giebt mit HCl eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. — Das Platindoppelsalz bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche, wenig gelb gefärbte Nadeln.

Trigonellin (Methylbetaïn der Nikotinsäure) $C_7H_9NO_3 = C_5H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle O + H_2O$. *Vorkommen.* In den Samen von Trigonella foenum graecum (JAHNS, *B.* 18, 2521; 20, 2840). — *Bildung.* Man verdampft Nikotinsäure mit (1 Mol.) Kali zur Trockene und erhitzt den Rückstand mit überschüssigem CH_3J auf 150° (HANTZSCH, *B.* 19, 31). Hierbei wird das Jodmethylat des Nikotinsäuremethylesters $(CO_2.CH_3).C_5H_4N.CH_3J$ gebildet (s. u.). Man zerlegt dasselbe durch Ag_2O und schüttelt mit $CHCl_3$, wobei das Betaïn $C_7H_7NO_2 + H_2O$ in Lösung geht. — Lange, glänzende Nadeln (aus kaltem Wasser); flache Prismen aus Alkohol von 96%. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, gegen 130°. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O und schmilzt dann bei 218° unter Aufschäumen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Reagirt neutral. Verbindet sich mit Säuren. Bleibt beim Kochen mit Vitriolöl unverändert. Beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure auf 260° entstehen CH_3Cl, Nikotinsäure und etwas Pyridin. Beim Kochen mit Kalilauge oder Baryt entweicht Methylamin. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid röthlich gefärbt. Wird durch Quecksilberjodid-

jodkalium aus saurer Lösung gefällt, nicht aber aus neutraler. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Flache Säulen oder Tafeln (J.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $(C_7H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Krystallisirt auch zuweilen in wasserfreien Prismen. Kaum löslich in Alkohol. — $C_7H_7NO_2.HCl.AuCl_3$. Vierseitige Blättchen (aus verdünnter HCl). Schmelzp.: 197—198° (J.). Bei überschüssigem Goldchlorid entsteht das Salz $(C_7H_7NO_2)_4.3HCl.3AuCl_3$ (J.). Es krystallisirt in feinen Nadeln. Schmelzp.; 185—186°.

Jodmethylat des Nikotinsäuremethylesters $(CO_2.CH_3).C_5H_4N.CH_3J$. *Bildung.* Siehe Methylbetaïn der Nikotinsäure (HANTZSCH, *B.* 19, 32). Man schüttelt das Jodid mit AgCl, verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, wobei das Chlormethylat $(CO_2.CH_3).C_5H_4N.CH_3Cl$ in Lösung geht. Aus demselben gewinnt man, durch Ag_2O, das Betaïn $C_7H_7NO_2 + H_2O$ (s. oben). — $(C_8H_{10}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$. Krystallisirt auch mit $1H_2O$.

Dichlornikotinsäure $C_6H_3Cl_2NO_2$. *Bildung.* Man erhitzt Nikotinsäure mit 5 Mol. PCl_5, im Rohr, auf 250—270°, zerlegt das Produkt mit Wasser und destillirt rasch im Dampfstrome. Die im Rückstande befindliche Dichlornikotinsäure wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Das im Destillate befindliche Oel erwärmt man mit Schwefelsäure (von 80 %) und giefst dann in Wasser, wodurch Chloroxynikotinsäure ausfällt. Der von dieser Säure abfiltrirten Lösung wird, durch Schütteln mit Aether, die Dichlornikotinsäure entzogen (SEYFFERTH, *J. pr.* [2] 34, 262). — Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 138°. Löslich in $CHCl_3$. — Das Ca- und Ba-Salz sind amorph und in Wasser leicht löslich.

Aethylester $C_8H_7Cl_2NO_2 = C_6H_2Cl_2NO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 50° (SEYFFERTH). Riecht anisartig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w.

3. (γ-)p-**Pyridincarbonsäure** (Isonikotinsäure). *Bildung.* α-Pyridintricarbonsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und p-Pyridincarbonsäure (SKRAUP, *B.* 12, 2332); ebenso Berberonsäure bei 243° und das berberonsaure Monokaliumsalz bei 275° (FÜRTH, *M.* 2, 422). Bei der Oxydation von Lutidin (aus Knochentheer) mit $KMnO_4$ (WEIDEL, HERZIG, *M.* 1, 41). Bei der Oxydation von p-Pikolin $CH_3.C_5H_4N$ mit $KMnO_4$ (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2698). Die folgenden Pyridindicarbonsäuren zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und p-Pyridincarbonsäure: Cinchomeronsäure (HOOGEWERFF, DORP, *A.* 204, 112), Lutidinsäure (WEIDEL, HERZIG) und Pyridindicarbonsäure (BOETTINGER, *B.* 14, 68). — *Darstellung.* Aus Lutidin, siehe Isocinchomeronsäure. Die löslichen Bleisalze werden durch H_2S zerlegt, die Flüssigkeit eingedunstet und die auskrystallisirte Säure nochmals mit $PbCO_3$ behandelt, um einen Rest an Lutidinsäure und Isocinchomeronsäure zu entfernen. Aus den löslichen Bleisalzen resultirt nun ein Gemenge von Nikotinsäure und p-Pyridincarbonsäure, das man durch Alkohol trennt (WEIDEL, HERZIG). — Feine, büschelförmig vereinigte Nadeln. Sublimirt beim Erhitzen in Täfelchen, ohne vorher zu schmelzen. Schmilzt in zugeschmolzenen Röhrchen bei 298—299° (HOOGEWERFF, DORP, *A.* 207, 222); bei 309,5° (W., H.). Sehr schwer löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Wasser, leicht in siedendem; fast unlöslich in kochendem Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen gallertartigen Niederschlag; mit Kupferacetat entsteht, in der Hitze, ein hellgrüner, krystallinischer Niederschlag, der fast unlöslich in Wasser ist.

Beweis der Konstitution: LADENBURG, *B.* 18, 2968.

Salze: WEIDEL, HERZIG; HOOGEWERFF, DORP (*A.* 207, 222). — $NH_4.C_6H_4NO_2$. Feine Nadeln (W., H.). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln, ziemlich löslich in Wasser.

$C_6H_5NO_2.HCl$. Grofse, glänzende, monokline Säulen. — $(C_6H_5NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellorangegelbe, stark glänzende, monokline Krystalle. Spec. Gew. = 2,1568 bei 18,9°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

p-Chlornikotinsäure $C_6H_4ClNO_2 = C_5H_3ClN.CO_2H(CO_2H : Cl = 1 : 4)$. *Bildung.* Aus p-Oxynikotinsäure und (3 Mol.) PCl_5 (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 2392). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 199°. Sublimirbar. Leicht löslish in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in konc. HCl. Wird von Sn + HCl in Nikotinsäure umgewandelt.

Dichlorpyridincarbonsäure $C_6H_3Cl_2NO_2$. *Bildung.* Bei 3—4stündigem Erhitzen von (1 Thl.) Citrazinsäure mit (5 Thln.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 250° (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2694). $C_6H_5NO_4 + 3PCl_5 = C_6H_2Cl_2NO.Cl + 3POCl_3 + 3HCl$. Man verdunstet das gebildete Phosphoroxychlorid, zersetzt das Produkt mit Wasser und leitet Wasserdampf hindurch, um ein flüchtiges Oel zu entfernen. Beim Erkalten krystallisirt Dichlorpyridincarbonsäure aus, die man wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Blättchen. Schmelzp.: 210°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sublimirt unter starker Verkohlung. Schwer löslich in kaltem Wasser, mäfsig in kaltem Alkohol, äufserst leicht in Aether, unlöslich in HCl. Wandelt sich beim Erhitzen mit koncentrirter

Jodwasserstoffsäure auf 180°, in p-Pyridincarbonsäure um, während beim Erhitzen mit HJ und Phosphor p-Pikolin entsteht. — Ag.Ā. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

2. Säuren $C_7H_7NO_2 = CH_3.C_5H_3N.CO_2H$.

1. **Pikolincarbonsäure** $C_7H_7NO_2 + H_2O$ (N : CH_3 : CO_2H = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Erhitzen von Uvitoninsäure $C_8H_7NO_4$ auf 274° (BOETTINGER, *B.* 14, 67; 17, 92). — Schiefprismatische Krystalle (aus heifsem Wasser). Sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, fast unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Lutidinsäure. Das Ammoniaksalz wird nicht gefällt durch Bleiacetat, giebt aber mit Kupferacetat einen dunkelbraunen, krystallinischen, unlöslichen Niederschlag. — Ca.$\bar{A}_2$ + H_2O. Durchsichtige, vierseitige, schräg abgeschnittene Säulen. Verliert bei 120° kein Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + 11H_2O. Breite, glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei 120° 10H_2O. — $Cu(C_7H_6NO_2)_2$ (bei 160°). — $C_7H_7NO_2$.HCl. Glänzende, langgestreckte Säulen. — Das Platindoppelsalz löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

2. **Methylpyridincarbonsäure** (Homonikotinsäure). *Bildung.* Methylchinolinsäure $C_8H_7NO_4$ zerfällt bei 180—185° oder besser beim Kochen mit Eisessig in CO_2 und Methylpyridincarbonsäure (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 2, 21). Bei mehrmonatlichem Stehen von β-Collidin mit Chamäleonlösung (OECHSNER, *A. ch.* [5] 27, 493; *Bl.* 43, 107). Wird von der gleichzeitig entstandenen Cinchomeronsäure dadurch getrennt, dass man das Säuregemenge an Kali bindet und die Kaliumsalze mit absolutem Alkohol behandelt, in welchem sich nur das Salz der Methylpyridincarbonsäure löst. — Feine Warzen oder Nadeln. Bräunt sich gegen 200° und schmilzt bei 211—212°. Verflüchtigt sich in der Hitze unter theilweiser Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, sehr leicht in kochendem. Fast unlöslich in Aether und Benzol. Wird nicht gefällt durch Calcium- oder Baryumacetat. Wird von $KMnO_4$ in Cinchomeronsäure übergeführt. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Pikolin.

Salze: OECHSNER, *A. ch.* [5] 27, 493. — K.Ā. Kleine Blättchen. — Cu.$\bar{A}_2$. Blauer, flockiger Niederschlag, der sich bald in kleine Krystalle umwandelt (H., D.). — Ag.Ā. Gummiartiger Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in kochendem und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Blättchen. — $C_7H_7NO_2$.HCl. Kleine, glänzende, flache Prismen. — $(C_7H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Prismen. — $C_7H_7NO_2.HCl.AuCl_3$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden, gelben, mikroskopischen Nadeln.

3. 2, 5-**Methylpyridincarbonsäure** (N : CH_3 : CO_2H = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Bei der Oxydation von Aldehydcollidin durch $KMnO_4$ (LADENBURG, DÜRKOPF, *A.* 247, 42). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 207°. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit gelöschtem Kalk, in CO_2 und o-Methylpyridin. Wird von $KMnO_4$ zu Isocinchomeronsäure oxydirt. — $2Cu(C_7H_6NO_2)_2 + Cu(C_2H_3O_2)_2$. Blaugrünes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser. — $(C_7H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — Das Golddoppelsalz krystallisirt in langen, gelben Nadeln, die gegen 202° schmelzen.

3. Säuren $C_8H_9NO_2$.

1. **Lutidincarbonsäure** $(CH_3)_2.C_5H_2N.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei 12stündigem Erhitzen auf 100° von 30 g Acetessigsäureäthylester mit 5 g Formamid und 30 g $ZnCl_2$ (CANZONERI, SPICA, *G.* 14, 449). $2C_4H_5O_3.C_2H_5 + NH_2.CHO = C_8H_8NO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH + CO_2 + 2H_2O$. Man verseift den Aethylester durch alkoholisches Kali. — Seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_9NO_2$.HCl + H_2O. Durchsichtige Rhomboëder (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Verliert das Krystallwasser langsam über H_2SO_4. — $(C_8H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_2 = C_8H_8NO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 260° (CANZONERI, SPICA, *G.* 14, 450).

2. β-**Lutidincarbonsäure** $(CH_3)_2.C_5H_2N.CO_2H + 2H_2O$. (N : CH_3 : CO_2H : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Der Aethylester entsteht durch Vermischen von 130 g Acetessigester mit 61 g Aldehydammoniak und 50 g Aldehyd (MICHAEL, *B.* 18, 2022). $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3.CHO.NH_3 + CH_3.CHO = C_8H_8NO_2.C_2H_5 + 3H_2O + H_2$. Man digerirt das Gemisch längere Zeit bei 100°, destillirt dann mit Wasser und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. Die Aetherlösung wird über K_2CO_3 entwässert und dann destillirt. Der bei 220—270° übergehende Antheil wird fraktionnirt und der 240—252°

siedende Antheil durch alkoholisches Kali verseift. Man verdunstet die alkalische Lösung, löst den Rückstand in Wasser, schüttelt erst die wässerige Lösung mit Aether und verdampft sie dann mit Salzsäure. Durch absoluten Alkohol zieht man aus dem Rückstande die salzsaure Lutidincarbonsäure aus, destillirt den Alkohol ab, löst den Rückstand in wenig H_2O, verdunstet die wässerige Lösung über H_2SO_4 und zerlegt das auskrystallisirte Hydrochlorid durch Ag_2O. — Klare Prismen. Gleicht der Collidincarbonsäure. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und 2, 4-Lutidin. Wird von $KMnO_4$ zu α-Pyridintricarbonsäure oxydirt. — $C_8H_9NO_2.HCl$. Grofse Prismen oder dicke Tafeln. Schmelzp.: 166°. — $(C_8H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Rothgelbe Prismen. Schmelzp.: 216°. Mäfsig löslich in Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_2 = C_8H_8NO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 246—247° (MICHAEL). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und daraus durch Alkalien fällbar. Verbindet sich nicht mit Methyljodid. — $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne, spiefsförmige Prismen. Schmelzp.: 191°. Sehr schwer löslich in starkem Alkohol und Wasser.

3. 2, 6-**Dimethylnikotinsäure** $(CH_3)_2.C_5H_2N.CO_2H + {}^1/_2H_2O$ ($N : CH_3 : CO_2H : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 6$). *Bildung.* Beim Destilliren von Lutidindicarbonsäure ($N : CH_3 : CO_2H : CO_2H : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5 : 6$) im Wasserstoffstrome (WEISS, *B.* 19, 1308). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 160°. Aeufserst löslich in Wasser. Wird von $KMnO_4$ zu 1, 2, 3, 6-Pyridintricarbonsäure oxydirt. — Die Salze sind meist sehr leicht löslich. — $Ag.\bar{A}$. Undeutlich krystallinisch. — $C_8H_9NO_2.HCl$. Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

4. 4, 6-**Dimethylnikotinsäure** $(CH_3)_2.C_5H_2N.CO_2H + {}^1/_2 H_2O$ ($N : CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Behandeln von s-Collidin ($N : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:2:4:6$) mit $KMnO_4$ (ALTAR, *A.* 237, 185). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 153°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Liefert, beim Glühen mit Kalk, 2, 4-Dimethylpyridin. — $C_8H_9NO_2.HCl + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4C_2H_5.OH$. Rothe Prismen. Verliert an der Luft rasch 2 Mol. Alkohol. Schmelzp.: 221°.

4. Säuren $C_9H_{11}NO_2$.

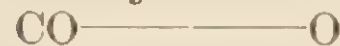
1. **Collidincarbonsäure** $(CH_3)_3.C_5HN.CO_2H + 2H_2O$. Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in Hydrocollidincarbonsäureester (HANTZSCH, *A.* 215, 42). $C_9H_{13}NO_2.C_2H_5 + O = C_9H_{11}NO_2.C_2H_5 + H_2O$. Beim Erhitzen von Collidindicarbonsäure oder besser von deren Monoäthylester (R. MICHAEL, *A.* 225, 131). $CO_2H.C_8H_9N.CO_2.C_2H_5 = CO_2 + C_8H_{10}N.CO_2.C_2H_5$. Im letzteren Falle destillirt Collidincarbonsäureester über, den man durch alkoholisches Kali verseift. Man giebt zur Lösung so viel HCl, dass alles Kalium in KCl übergeht, verdunstet die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. — Kurze Nadeln oder Würfel (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser unter 100°. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 110°, die wasserfreie bei 155°. Aeufserst leicht löslich. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, erst Lutidindicarbonsäure $C_9H_9NO_4$, dann Pikolintricarbonsäure $C_9H_7NO_6$ und zuletzt Pyridintetracarbonsäure $C_9H_5NO_8$.

Salze: MICHAEL. — $K.\bar{A}$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallpulver; löslich in Wasser. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Glänzende Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_9H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dicke, gelbrothe Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Aethylester $C_{11}H_{15}NO_2 = C_9H_{10}NO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Siehe die Säure (R. MICHAEL, *A.* 225, 132). — Flüssig. Siedep.: 255—256°; spec. Gew. = 1,0315 bei 15°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und in verdünntem Mineralsäuren. — $(C_{11}H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 194° (HANTZSCH). Leicht löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{11}H_{15}NO_2.CH_3J$. *Bildung.* Collidincarbonsäureester verbindet sich, schon in der Kälte, mit Methyljodid (MICHAEL, *A.* 225, 133). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser.

Methylbetaïn der Collidincarbonsäure $C_{10}H_{13}NO_2 + 3H_2O = CH_3.$



CO———O

$C\langle\begin{matrix}\dot{C}—C(CH_3)\\ CH:C(CH_3)\end{matrix}\rangle NCH_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Aus dem Jodmethylat des Collidincarbonsäuremethylesters $C_9H_{10}NO_2.CH_3 + CH_3J$ und Ag_2O (HANTZSCH, *B.* 19, 35). —

Krystalle. Zersetzt sich völlig oberhalb 200°. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl + H_2O$.

Hydrocollidincarbonsäure $C_9H_{13}NO_2 = C_8H_{12}N.CO_2H$. Der Aethylester $C_{11}H_{17}NO_2 = C_9H_{12}NO_2.C_2H_5$ entsteht beim Erwärmen von Hydrocollidindicarbonsäureester mit Salzsäure (von 25%) auf dem Wasserbade (HANTZSCH, *A.* 215, 40). Man erwärmt, nöthigenfalls unter Zusatz von HCl, bis das Produkt einen dicken Syrup bildet, trägt diesen in Wasser ein und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Dann übersättigt man die saure Flüssigkeit mit Natron und destillirt, solange noch das Destillat durch Natronlauge getrübt wird. Das Destillat wird mit etwas Kali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug abdestillirt.

Der Aethylester ist ein eigenthümlich riechendes Oel von schwach basischen Eigenschaften. Geht bei der Oxydation, durch salpetrige Säure, in Collidincarbonsäureester über. — Das salzsaure Salz ist ein hellgelber, zäher Syrup. Es ist äufserst unbeständig und scheidet schon bei 100° langsam NH_4Cl ab. — $(C_{11}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellbraune, mikroskopische Nadeln.

2. 6,4-**Methyläthyl-o-Pyridincarbonsäure** $CH_3.C_5H_2N(C_2H_5).CO_2H$ ($N:CO_2H:C_2H_5:CH_3 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Bei der Oxydation von s-Dimethyläthylpyridin ($N:CH_3:C_2H_5:CH_3 = 1:2:4:6$) mit $KMnO_4$ (ALTAR, *A.* 237, 190). — $(C_9H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Prismen. Schmilzt bei 194—195° unter Gasentwickelung.

2. Carbonsäuren $C_nH_{2n-7}NO_3$ der Basen $C_nH_{2n-5}N$.

1. Säuren $C_6H_5NO_3 = OH.C_5H_3N.CO_2H$.

1. **α-Oxypikolinsäure** $C_6H_5NO_3 + H_2O = OH.C_5H_3N.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichlor-α-Oxypikolinsäure mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig auf 200—210° (OST, *J. pr.* [2] 27, 289). — Krystallisirt meist mit $1 H_2O$ in langen Nadeln, seltener wasserfrei in kurzen Nadeln. Wird bei 130° wasserfrei und schmilzt bei 267°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Nicht flüchtig. Reducirt nicht Silberlösung. Wird von HJ oberhalb 220° zersetzt, unter Abspaltung von NH_3. Löst sich leicht in koncentrirter HCl, dabei eine krystallisirte Verbindung bildend, wird aber aus der sauren Lösung, durch Wasser, fast völlig gefällt. — $K_2.C_6H_3NO_3 + H_2O$. Wird in Nadelbüscheln gefällt, wenn man eine Lösung der Säure in koncentrirter Kalilauge mit Aetheralkohol versetzt. — $Ca(C_6H_4NO_3)_2$. Kurze Prismen oder rhomboïdische Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Stumpfwinkelig zugespitzte Säulen und Nadeln (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dichlor-α-Oxypikolinsäure $C_6H_3Cl_2NO_3 + H_2O = OH.C_5HCl_2N.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hexachlorpikolin mit Schwefelsäure (OST, *J. pr.* [2] 27, 288). — *Darstellung.* Siehe Dichlorpikolinsäure. — Feine, verfilzte Nadeln oder kleine Prismen (aus Wasser). Schmilzt gegen 282° unter Zersetzung. Giebt mit Eisenchlorid eine schwach gelbrothe Färbung. Wird von Sn und HCl oder durch Kochen mit HJ nicht zersetzt. Mit Eisessigjodwasserstoff entsteht bei 200° α-Oxypikolinsäure. Natriumamalgam wirkt leicht ein. — $Ca(C_6H_2Cl_2NO_3)_2$. Silberglänzende, kleine Sterne. Schwer löslich in Wasser, in heifsem kaum mehr als in kaltem.

2. **β-Oxypikolinsäure** $C_6H_5NO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chlor-β-Oxypikolinsäure mit Eisessigjodwasserstoff auf 200° (OST, *J. pr.* [2] 27, 291). Bei gelindem Erwärmen von Komansäure mit koncentrirtem NH_3 auf dem Wasserbade (OST, *J. pr.* [2] 29, 63). $C_6H_4O_4 + NH_3 = C_6H_5NO_3 + H_2O$. Durch Behandeln von Dioxypyridincarbonsäure $C_6H_5NO_4$ mit Sn + HCl (OST, *J. pr.* [2] 29, 379). — Uebereinander geschobene, rechtwinkelige, glänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Zerfällt beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes in CO_2 und Oxypyridin $C_5H_4N.OH$ (Schmelzp.: 148°. In Wasser und Alkohol leichter löslich als die α-Säure. Unlöslich in Aether. Nicht flüchtig. Verbindet sich leichter mit Säuren als die α-Säure. — Das Hydrochlorid krystallisirt aus koncentrirter HCl in dicken Prismen, welche durch Wasser nur dann zersetzt werden, wenn die überschüssige Säure entfernt ist. — $Ba(C_6H_4NO_3)_2 + 2H_2O$. Kleine Tafeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, aber doch leichter als das Salz der α-Säure.

Chlor-β-Oxypikolinsäure $C_6H_4ClNO_3 + H_2O = OH.C_5H_2ClN.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Erwärmen des Gemenges von Penta- und Hexachlorpikolin mit Schwefelsäure (von 80%) (OST, *J. pr.* [2] 27, 290). — *Darstellung.* Siehe Dichlorpikolinsäure. — Dicke Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 257° unter Zersetzung. In Wasser bedeutend leichter löslich als Dichlor-α-Oxypikolinsäure. Nicht flüchtig. Giebt

mit Eisenchlorid eine schwachgelbe, rothe Färbung. Reagirt stark sauer. Wird von HJ zu β-Oxypikolinsäure reducirt. — $Ca(C_6H_3ClNO_3)_2 + 4H_2O$. Rhombische, fast rechtwinkelige Tafeln. In Wasser leicht löslich.

γ-**Monochloroxypikolinsäure** $C_6H_4ClNO_3 = OH.C_5H_2ClN.CO_2H$. *Bildung.* Aus Pikolinsäure, PCl_5 u. s. w. (siehe β-Chlorpikolinsäure) (SEYFFERTH, *J. pr.* [2] 34, 254). — Aeufserst voluminöse, verfilzte, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 315°. Sublimirt in langen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Wird durch Eisenchlorid gelbroth gefärbt. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200° wird NH_3 abgespalten.

3. γ-**Oxypikolinsäure** $C_6H_5NO_3 + H_2O$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Behandeln von Chlor-γ-Oxypikolinsäure mit Zinn und Salzsäure bei mäfsiger Wärme (BELLMANN, *J. pr.* [2] 29, 7). — Kleine, durchsichtige Tafeln (aus Wasser). Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 258° unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid gelbroth gefärbt. — $Ca(C_6H_4NO_3)_2 + 4H_2O$. Kleine, büschelförmig vereinigte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_4NO_3)_2$. Mikroskopische Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

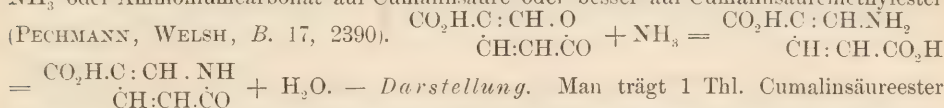
Chlor-γ-Oxypikolinsäure $C_6H_4ClNO_3 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, wenn 1 Thl. Komenaminsäure mit 6,7 Thln. PCl_5 und 4,5 Thln. $POCl_3$ erst an freier Luft, dann im Rohr auf 220° erhitzt wird und das Produkt, nach dem Abdestilliren des $POCl_3$, durch Wasser zerlegt wird (BELLMANN, *J. pr.* [2] 29, 2, 13). $C_6H_5NO_4 + 3PCl_5 = 2HCl + 3POCl_3 + C_5H_3Cl_3N.COCl$ und $C_5H_3Cl_3N.COCl + 2H_2O = C_6H_4ClNO_3 + 3HCl$. Die erhaltene wässerige Lösung wird eingedampft, die ausgeschiedenen Krystalle in heifsem Wasser gelöst und mit NH_3 fast neutralisirt. Beim Erkalten scheidet sich komenaminsaures Ammoniak ab, das man nach einigem Stehen abfiltrirt. Das Filtrat versetzt man mit $CaCl_2$, lässt längere Zeit stehen und filtrirt dann das chloroxypikolinsaure Salz ab. Es wird aus Wasser umkrystallisirt und dann mit verdünnter HCl abgedampft. Dem Rückstande entzieht man, durch kaltes Wasser, $CaCl_2$ und krystallisirt die freie Säure aus Wasser um. — Kleine, zugespitzte Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt unter Zersetzung bei 224°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; löslich in 25—30 Thln. siedendem Wasser; ebenso leicht löslich in heifsem Alkohol. Unlöslich in $CHCl_3$, Aether und Benzol. Die wässerige Lösung giebt mit $FeCl_3$ einen schmutzig-rothen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit schwach gelbrother Farbe löst. Wird von Sn + HCl zu γ-Oxypikolinsäure reducirt. — $Ca(C_6H_3ClNO_3)_2 + 2H_2O$ (?). Scheidet sich, beim Stehen einer mit NH_3 nicht völlig neutralisirten und mit $CaCl_2$ versetzten Lösung der Säure, in grofsen Nadeln ab, die an der Luft rasch verwittern. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Setzt man $CaCl_2$ zu einer mit NH_3 genau neutralisirten Lösung der Säure, so erhält man das Salz $Ca.C_6H_2ClNO_3 + {}^1/_2HO_2$ als einen gelblichweifsen, pulverigen Niederschlag. Es ist selbst in heifsem Wasser äufserst schwer löslich. — $C_6H_4ClNO_3.HCl$. Feine, spitze Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser.

Chlorkyaminsäure $C_8H_8ClNO_4 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben der Chlor-γ-Oxypikolinsäure, beim Behandeln von Komenaminsäure mit (5 Mol.) PCl_5 (BELLMANN, *J. pr.* [2] 29, 11). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Chlor-γ-Oxypikolinsäure wird eingedampft und dadurch noch etwas von dieser Säure und auch Komenaminsäure entfernt. Dann neutralisirt man mit NH_3, krystallisirt das ausgeschiedene Ammoniaksalz aus Wasser um und verdampft es dann mit HCl zur Trockne. Aus dem Rückstande wird die freie Säure durch absoluten Alkohol ausgezogen, dieselbe an Baryt gebunden und das Baryumsalz mit HCl verdampft. Nun wird die freie Säure abermals mit absolutem Alkohol ausgezogen und schliefslich aus Wasser umkrystallisirt. — Seideglänzende, sehr weiche Blättchen (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 186°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, äufserst leicht in Salzsäure. Die wässerige Lösung giebt mit 1 Tropfen Eisenchlorid eine violette Färbung, die sofort in dunkelblau übergeht. — $Ba(C_8H_7ClNO_4)_2 + 8H_2O$. Kleine, kugelig vereinigte Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_8H_7ClNO_4$. Voluminöser, gallertartiger Niederschlag, der beim Rühren bald pulverig wird.

4. α-(v-)**Oxynikotinsäure** ($N : OH : CO_2H = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Bei 3 bis 4stündigem Erhitzen von α-Oxyisocinchomeronsäure $C_7H_5NO_5$ mit Eisessig (dem 2% Essigsäureanhydrid zugesetzt sind) auf 210° (WEIDEL, STRACHE, *M.* 7, 295). — Sehr feine, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 256°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt; $FeSO_4$ erzeugt eine schwach gelbliche Färbung. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und α-Oxypyridin. — Ag.Ā. Feine, seideglänzende Nadeln.

Chloroxynikotinsäure $C_6H_4ClNO_3 = OH.C_5H_2ClN.CO_2H$. *Bildung.* Siehe Dichlornikotinsäure (SEYFFERTH, *J. pr.* [2] 34, 260). Man reinigt die Säure durch Lösen in $CHCl_3$. — Monokline Prismen und Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 302°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol; unlöslich in $CHCl_3$ und Aether. Wird durch Eisenchlorid schmutzigroth gefärbt. Verbindet sich nicht mit Mineralsäuren. — Das Baryumsalz löst sich schwer in kaltem Wasser.

5. **p-Oxynikotinsäure** (Oxypyridincarbonsäure) $\begin{matrix} CO_2H.C:CH.NH \\ \dot{C}H:CH.\dot{C}O \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxychinolinsäure $OH.C_5H_2N(CO_2H)_2$ (aus Chinolinsäure dargestellt) mit Wasser, im Rohr auf 195° (KÖNIGS, GEIGY, *B.* 17, 589). Bei der Einwirkung von NH_3 oder Ammoniumcarbonat auf Cumalinsäure oder besser auf Cumalinsäuremethylester (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 2390).



$\begin{matrix} CO_2H.C:CH.O \\ \dot{C}H:CH.\dot{C}O \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CO_2H.C:CH.NH_2 \\ \dot{C}H:CH.CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CO_2H.C:CH.NH \\ \dot{C}H:CH.\dot{C}O \end{matrix} + H_2O$. — *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Cumalinsäureester allmählich in kalt gehaltenes Ammoniak (von 15%) ein, kocht die erhaltene Lösung 5 Minuten lang mit der Lösung von 1 Thl. NaOH in 5 Thln. H_2O, fällt mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Essigsäure von 50% um (PECHMANN, WELSH). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 301—302° unter Zersetzung. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Schwer löslich in siedendem Wasser; die Lösung wird durch Eisenchlorid schwach gelb gefärbt. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich nicht mit Säuren. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Pyridin. Zerfällt, beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes, in CO_2 und 2-Oxypyridin. Mit PCl_5 entsteht Chlornikotinsäure. — $Pb(C_6H_4NO_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 160° $2H_2O$.

p-Methoxylnikotinsäure $C_7H_7NO_3 + H_2O = CH_3.C_5H_3NO.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Aus Oxynikotinsäure mit KOH, CH_3J und Holzgeist; beim Eintragen von 1 Thl. Cumalinsäuremethylester in 4 Thln. Methylaminlösung (von 18%) und Kochen der Lösung mit 5 Thln. Natronlauge (1 : 5) (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 2394). — Flache, atlasglände Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 237—238°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, reichlich löslich in kochendem, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Entwickelt mit Natriumamalgam Methylamin (PECHMANN, *B.* 18, 318). Verbindet sich kaum mit Basen.

Phenoxylnikotinsäure $C_{12}H_9NO_3 = C_6H_5.C_5H_3NO.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Cumalanilidsäuremethylester (s. u.) mit Natronlauge (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 2393). $NH(C_6H_5).C_4H_3(CO_2H).CO_2.CH_3 + H_2O = CH_3(OH) + C_{12}H_9NO_3$. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 275—280°. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Eisessig; fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Entwickelt mit Natriumamalgam Anilin (PECHMANN, *B.* 18, 318).

Cumalanilidsäuremethylester $C_{13}H_{13}NO_4 = NH(C_6H_5).C_4H_3(CO_2H).CO_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Cumalinsäuremethylester mit Anilin (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 2393). $C_6H_3O_4.CH_3 + NH_2(C_6H_5) = C_{13}H_{13}NO_4$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 140° unter Aufschäumen. Leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Natronlauge, Phenoxylnikotinsäure.

Bromoxynikotinsäure $C_6H_4BrNO_3 = OH.C_5H_2BrN.CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester entsteht beim Eintragen von 1 Thl. Bromcumalinsäuremethylester in 2 Thln. koncentrirten Ammoniaks (PECHMANN, *B.* 17, 2398). Durch koncentrirte Natronlauge wird der Ester verseift. — Krystallisirt, bei schnellem Abkühlen der heifsen Lösung, in langen, dünnen Nadeln, die, beim Kochen mit wenig Wasser, in rhombische Täfelchen übergehen. Diese entstehen auch bei langsamem Erkalten der wässerigen Lösung. Schmelzp.: 296°. Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Methylester $C_7H_6BrNO_3 = C_6H_3BrNO_3.CH_3$. Asbestglänzende Nadeln. Schmelzp.: 221—222° (PECHMANN). Unlöslich in kalten Lösungsmitteln, löslich in heifsen. Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch CO_2 gefällt.

Bromphenoxylnikotinsäuremethylester $C_{13}H_{10}BrNO_3 = C_6H_5O.C_5H_2BrN.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Bromcumalinsäuremethylester mit Anilin (PECHMANN, *B.* 17, 2399). — Stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183,3°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

2. Säuren $C_8H_9NO_3$.

1. **Oxyäthylpyridincarbonsäure** $C_8H_9NO_3 + {}^1/_2H_2O = OH.C_5H_2N(C_2H_5).CO_2H +$

$^1/_2 H_2O$. *Bildung.* Aus Komansäure und Aethylamin (OST, *J. pr.* [2] 29, 380). $C_6H_4O_4 + NH_2.C_2H_5 = C_8H_9NO_3 + H_2O$. — Glänzende, wasserhelle Prismen. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt bei 100° in CO_2 und öliges Oxyäthylpyridin C_7H_9NO.

2. **m-Pyridinmilchsäure** $C_5H_4N.C(CH_3,OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei 12stündigem, lebhaftem Kochen von Pilocarpin mit Wasser (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 227). $C_{11}H_{16}N_2O_2 + H_2O = C_8H_9NO_3 + N(CH_3)_3$. Man verdunstet die Lösung mit HCl zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Alkohol und versetzt die alkoholische Lösung mit $AuCl_3$, wodurch Pilocarpidin gefällt wird und Pyridinmilchsäure gelöst bleibt. — Gummiartig. Die Salze sind meist amorph. — $2C_8H_9NO_3.PtCl_4$. Prismatische Nadeln. — $C_8H_9NO_3.AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 153—154°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

3. **Hydroxylutidincarbonsäure** $C_8H_9NO_3 + H_2O$ s. Bd. I, S. 542.

3. Carbonsäure $C_nH_{2n-17}NO_3$ der Basen $C_nH_{2n-5}N$.

β-Benzoylpikolinsäure $C_{13}H_9NO_3 = CO_2H.C_5H_3.N.CO.C_6H_5(N : CO_2H : CO = 1 : 2 : 3)$. *Bildung.* Aus Chinolinsäureanhydrid, Benzol und $AlCl_3$ (BERNTHSEN, METTEGANG, *B.* 20, 1209). — Prismen. Schmelzp.: 147°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Phenylpyridylketon $C_5H_4N.CO.C_6H_5$.

4. Carbonsäuren $C_nH_{2n-7}NO_4$ der Basen $C_nH_{2n-5}N$.

1. Säuren $C_6H_5NO_4$.

1. **Dioxypikolinsäure** (Komenaminsäure) $C_6H_5NO_4 + 2H_2O = (OH)_2.C_5H_2N.CO_2H + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem komensaurem Ammoniak auf 190°; beim Kochen von Komensäure mit überschüssigem Ammoniak (HOW, *A.* 80, 91). Man kocht, bis alles NH_3 ausgetrieben ist, lässt erkalten und zerlegt das ausgeschiedene komenaminsaure Ammoniak mit nicht zu viel Salzsäure. Entsteht auch beim Erhitzen von Bromkomensäure mit starkem Ammoniak auf 150° (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 285). — Tafeln. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und kochendem, absolutem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Wird durch Kochen mit Kali nicht verändert. Färbt Eisenoxydsalze tief purpurfarbig. Geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Oxykomenaminsäure $C_6H_5NO_5$ über. Liefert mit Bromwasser Bromoxykomenaminsäure und viel Oxalsäure. Mit N_2O_3 entsteht, in Gegenwart von Eisessig, Oxalimid $C_2O_2.NH$. Salpetersäure wirkt beim Erwärmen ein und erzeugt Oxalsäure und HCN. Koncentrirte Jodwasserstoffsäure fängt bei 250° an, CO_2 abzuspalten und erzeugt Pyrokomenaminsäure $C_5H_5NO_3$. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Pyridin (LIEBEN, HAITINGER, *B.* 16, 1263). Beim Kochen von Komenaminsäure mit 3 Mol. PCl_5 und Fällen des Produktes mit Eiswasser wird ein amorpher, phosphorhaltiger Körper gebildet, vermuthlich das Chlorid $C_5H_3N.COCl$, mit H_3PO_4 verbunden, enthaltend. Mit Wasser regenerirt der Körper Komenaminsäure; mit Sn und HCl liefert er Methyloxypyridon $C_6H_7NO_2$ (OST, *J. pr.* [2] 27, 274). Erhitzt man das Gemenge von Komenaminsäure, (3 Mol.) PCl_5 (und $POCl_3$) im Rohr auf 200°, so entstehen Penta- und Hexachlorpikolin und Chloride, aus welchen, durch Wasser, Chlor-γ-Oxypikolinsäure $C_6H_4ClNO_3$ und Chlorkyaminsäure $C_8H_8ClNO_4$ hervorgehen. Bei 240° entsteht weniger Chloroxypikolinsäure und noch viel weniger Chlorkyaminsäure. Bei 250° verschwinden diese Säuren völlig und man erhält nur noch Penta- und Hexachlorpikolin (BELLMANN, *J. pr.* [2] 29, 13). Bei der trocknen Destillation von komenaminsaurem Ammoniak entsteht Oxykomazin $C_{10}H_7N_3O$. — Zweibasische Säure.

$NH_4.C_6H_4NO_4$. Krystallisirt aus der nicht völlig mit NH_3 neutralisirten Lösung der Säure in Körnern. Wenig löslich in siedendem Wasser. — $Ba(C_6H_4NO_4)_2 + 2H_2O$. Aus dem Ammoniaksalz und Chlorbaryum. — Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in Prismen. — $Ba.C_6H_3NO_4 + H_2O$. Aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure und $BaCl_2$. — Pulver, unlöslich in siedendem Wasser.

Aethylester $C_8H_9NO_4 + H_2O = C_6H_4NO_4.C_2H_5 + H_2O$. *Bildung.* Komenaminsäure wird in absolutem Alkohol gelöst, mit Salzsäuregas behandelt und die Lösung bei 100° verdunstet. Der Rückstand, in Alkohol gelöst, giebt Krystalle von salzsaurem Komenaminsäureester. Durch NH_3 oder Silberoxyd wird der Verbindung die Salzsäure entzogen (HOW, *J.* 1855, 495). — Nadeln, löslich in heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem. Schmelzp.: 205° (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 284). Leicht löslich in Mineralsäuren. Wird von kaltem Ammoniak nicht verändert. — $Ba(C_8H_8NO_4)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird von heifsem Wasser allmählich

zerlegt in Alkohol und komenaminsaures Baryum (R.). — $C_2H_5.C_6H_4NO_4.HCl + H_2O$. Nadeln.

Erwärmt man Komenaminsäureester mit Essigsäureanhydrid, so entsteht erst ein Monoacetyl- und dann ein Diacetylderivat. Erhitzt man auf 220°, so wird, in kleiner Menge, eine Verbindung $C_8H_7NO_3 (= C_6H_4NO_4.C_2H_5 - H_2O)$ gebildet, die aus Alkohol in kleinen Prismen krystallisirt, bei 261° schmilzt und in Wasser fast unlöslich ist (OST, *J. pr.* [2] 27, 270.)

Acetylderivat $C_{10}H_{11}NO_5 = C_2H_3O_2.C_5H_2N(OH).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Komenaminsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid (OST, *J. pr.* [2] 29, 59). — Ziemlich schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 152°. Wird durch Wasser, schon in der Kälte, verseift.

Diacetylderivat $C_{12}H_{13}NO_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_5H_2N.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Komenaminsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid (OST). — Leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.: 38°.

Dibenzoylderivat $C_{22}H_{17}NO_6 = (C_7H_5O_2)_2.C_5H_2N.CO_2.C_2H_5$. Beim Kochen von Komenaminsäureäthylester mit Benzoylchlorid und etwas $CHCl_3$ (OST, *J. pr.* [2] 29, 60). — Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 101—102°. Aeufserst leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Aether.

Aethylkomenaminsäure $C_8H_9NO_4 + 2H_2O = (OH)_2.C_5HN(C_2H_5).CO_2H + 2H_2O$. *Bildung.* Bei 3—4stündigem Erhitzen von Komensäure mit (1 Mol.) Aethylamin (in 33procentiger Lösung, im Rohr, auf 100° (MENNEL, *J. pr.* [2] 32, 178). Man kocht das Produkt mit PbO und zerlegt das gebildete Bleisalz durch H_2S. — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 210°, dabei in CO_2 und Aethylpyromekomenaminsäure $C_7H_9NO_2$ (s. Bd. I, S. 1087) zerfallend. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_4 + H_2O = C_8H_8NO_4.C_2H_5 + H_2O$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (MENNEL, *J. pr.* [2] 32, 179). Man erhält hierbei das Hydrochlorid des Esters, das man durch Natron zersetzt. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 114—115°. Liefert mit Essigsäureanhydrid bei 160° Acetyläthylpyromekonaminsäure (s. Bd. I, S. 1087). — $Ba(C_{10}H_{12}NO_4)_2 + H_2O$. Gelber Niederschlag, aus langen, haarfeinen Nadeln bestehend. Zersetzt sich sehr leicht bei 100°. — $(C_{10}H_{13}NO_4)_2.HCl$. Kleine Nadeln (aus Alkohol).

Phenylkomenaminsäure $C_{12}H_9NO_4 + H_2O = (OH)_2.C_5HN(C_6H_5).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen einer wässerigen Lösung von Komensäure mit (1 Mol.) Anilin (MENNEL, *J. pr.* [2] 32, 177). — Tetraëder. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Methyloxypyridon $C_6H_7NO_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln des Chlorids der Komenaminsäure (siehe S. 696) mit Zinn und Salzsäure (OST, *J. pr.* [2] 27, 275; BELLMANN, *J. pr.* [2] 29, 14). — *Darstellung.* Man mischt 15 Thle. Komenaminsäure mit 65 Thln. PCl_5 und erwärmt bis keine Salzsäure mehr entweicht. Hierauf destillirt man das Phosphoroxychlorid ab und giefst den Rückstand sehr vorsichtig in Eiswasser. Das ausgefällte Chlorid behandelt man mit Sn und verdünnter Salzsäure in der Kälte, bis völlige Lösung erfolgt, und erwärmt dann mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade. Die durch H_2S entzinnte Lösung wird verdunstet und das auskrystallisirte Phosphat $C_6H_7NO_2.H_3PO_4$ durch NH_3 zerlegt (BELLMANN). — Krystallisirt aus Wasser in grofsen, durchsichtigen, wasserfreien, rhombischen Prismen oder mit $1H_2O$ in langen Säulen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid dieselbe Reaktion wie Komenaminsäure. Reducirt äufserst leicht ammoniakalische Silberlösung. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Oxalsäure oxydirt. Brom wirkt substituirend. Rauchende Jodwasserstoffsäure erzeugt bei 275° NH_3 und Pikolin (?). Beim Erhitzen mit (3 Mol.) PCl_5 auf 200° entstehen Hexachlorpikolin und Chlor-γ-Oxypikolinsäure. Verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Alkalien. Läfst sich mit Alkohol und HCl nicht ätherificiren. — $C_6H_7NO_2.HCl$. Feine, lange Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser (B.). — $C_6H_7NO_2.H_3PO_4$. Kleine Warzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Brommethyloxypyridon $C_6H_6BrNO_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in, mit Wasser angerührtes, Methyloxypyridon (BELLMANN, *J. pr.* [2] 29, 18). Die Lösung wird koncentrirt und mit NH_3 gefällt. — Kleine, glänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt. Reducirt sehr leicht ammoniakalische Silberlösung.

Pyrokomenaminsäure (Dioxypyridin?) $C_5H_5NO_2 + H_2O$. *Bildung.* Bei dreitägigem Erhitzen von Komenaminsäure mit stärkster Jodwasserstoffsäure auf 270° (OST, *J. pr.* [2] 27, 270). $C_6H_5NO_4 = C_5H_5NO_2 + CO_2$. Man entfernt das freie Jod durch Kochen mit Wasser, verdunstet die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Wasser, wobei freie Komenaminsäure zurückbleibt. Das Filtrat versetzt man mit Ammoniumacetat und krystallisirt die ausgeschiedene Pyrokomenaminsäure aus Wasser

um. — Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol, unlöslich in Aether, CS_2 und $CHCl_3$. Wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Reagirt schwach sauer; löst sich leicht in Alkalien ohne aber mit diesen krystallisirende Salze zu bilden. — $C_5H_5NO_2.HBr$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. Krystallisirt unzersetzt aus Wasser.

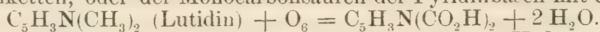
Oxykomazin $C_{10}H_7N_3O = \begin{matrix} OH.C_5H_3N \\ C_5H_3N \end{matrix} > N$ (?). *Bildung.* Bei raschem Destilliren von je 25 g (bei 120° getrocknetem) komenaminsaurem Ammoniak (KRIPPENDORFF, *J. pr.* [2] 32, 153). $2C_6H_4NO_4.NH_4 = C_{10}H_7N_3O + 2CO_2 + NH_3 + 3H_2O$. Man operirt im Kohlensäurestrome und unter vermindertem Druck. Das Destillat wird in verdünntem HCl gelöst und die filtrirte Lösung durch NH_3 gefällt. — Wird aus saurer Lösung, durch NH_3 als eine Gallerte gefällt, die allmählich krystallinisch wird. Scheidet sich aus heifsem Alkohol in langen, vierseitigen Prismen ab. Schmilzt gegen 360° und sublimirt theilweise unzersetzt in langen, glänzenden Prismen. Fast unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol. 1 l Wasser löst bei 20° 0,035 g Oxykomazin. Leichter löslich in Alkohol, mit weingelber Farbe und schwach blauvioletter Fluorescenz. Aeufserst löslich in Säuren; die verdünnte saure Lösung fluorescirt hellgrün, die starksaure Lösung azurblau. Reichlich löslich in heifser Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar; sehr wenig löslich in Ammoniak. Wird von koncentrirter Salzsäure oder HJ bei 230° nicht angegriffen. Rauchende Salpetersäure und Königswasser sind, bei Siedehitze, ohne Wirkung. Mit Zinn und Salzsäure entstehen Amidooxypyridin $C_5H_6N_2O$ und Piperidin (?). Mit $KMnO_4$ entsteht eine amorphe Komazinsäure (KR., *J. pr.* [2] 32, 174). — Sehr giftig. — $Ag.C_{10}H_6N_3O$. Schwefelgelbe, mikroskopische Prismen. Unlöslich in Wasser und in kaltem Ammoniak; ziemlich schwer löslich in heifsem Ammoniak. — $C_{10}H_7N_3O.2HCl$. Hellgelbe, sechsseitige, schiefe Prismen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{10}H_7N_3O.2HCl.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser; krystallisirt aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser in kurzen, hellgelben Prismen. — $C_{10}H_7N_3O.H_2SO_4 + 3H_2O$. Grofse, gelbe Tafeln. Schmilzt unzersetzt gegen 295°. Aeufserst löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Das salzsaure Salz giebt mit gelbem Blutlaugensalz einen dunkelrothen Niederschlag, der aus charakteristischen, mikroskopischen Krystallen besteht.

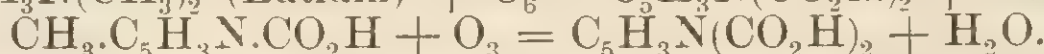
2. **Dioxypyridincarbonsäure** (Oximidokomansäure) $C_6H_5NO_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von 10 g Komansäure, 6 g salzsaurem Hydroxylamin und 4,5 g Na_2CO_3 in 100 g Wasser (OST, *J. pr.* [2] 29, 378). $C_6H_4O_4 + NH_3O = C_6H_5NO_4 + H_2O$. — Kleine gezackte Nadeln und Prismen. Zersetzt sich bei etwa 200° unter stürmischer Gasentwickelung. Wird von Sn + HCl leicht in β-Oxypikolinsäure umgewandelt. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200°, in CO_2 und den Körper $C_5H_5NO_2$, welcher in Wasser leicht löslich ist, in schiefwinkeligen Prismen krystallisirt und basische Eigenschaften besitzt.

3. **Citrazinsäure** s. Bd. I, S. 1105.

5. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-9}NO_4$ der Pyridinbasen.

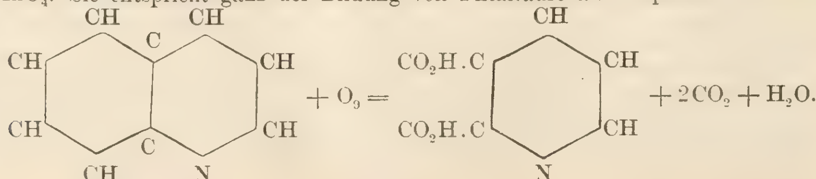
Diese Säuren entstehen durch Oxydation (mit $KMnO_4$) der Homologen des Pyridins mit zwei Seitenketten, oder der Monocarbonsäuren der Pyridinbasen mit einer Seitenkette.


$$C_5H_3N(CH_3)_2 \text{ (Lutidin)} + O_6 = C_5H_3N(CO_2H)_2 + 2H_2O.$$


$$CH_3.C_5H_3N.CO_2H + O_3 = C_5H_3N(CO_2H)_2 + H_2O.$$

Die Tricarbonsäuren der Pyridinbasen verlieren in der Wärme CO_2, gehen in Dicarsäuren über, und diese Säuren vermögen, in der Hitze, abermals CO_2 abzugeben und in Monocarbonsäuren überzugehen. Ester der Dicarbonsäuren entstehen durch Oxydation (mit salpetriger Säure, in Gegenwart von Alkohol) der Ester der entsprechenden Dihydroderivate, d. h. der Ester von Dicarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-3}N$.

Bemerkenswerth ist die Bildung von Chinolinsäure durch Oxydation von Chinolin mit $KMnO_4$. Sie entspricht ganz der Bildung von Phtalsäure aus Naphtalin.



Die Dicarbonsäuren zerfallen, in der Hitze, theilweise in CO_2 und Monocarbonsäuren. Da hierbei fast nie Pikolinsäure (eine o-Säure) entsteht, so darf man annehmen, dass aus den Dicarbonsäuren, in der Hitze, zunächst das neben dem Stickstoff befindliche Carboxyl losgetrennt wird. Dies giebt dann aber ein Mittel ab, die Konstitution mancher Dicarbonsäuren festzustellen. Die (a-)m-Lutidinsäure ($N : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 4$) zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und p-Pyridincarbonsäure. Die Isocinchomeronsäure ($N : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 6$) zerfällt beim Erhitzen wesentlich in CO_2 und Pyridin.

1. Säuren $C_7H_5NO_4 = C_5H_3N(CO_2H)_2$.

1. **Cinchomeronsäure** ($N : CO_2H : CO_2H = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Entsteht, neben Cinchoninsäure und anderen Säuren, bei der Oxydation von Cinchonin (WEIDEL, *A.* 173, 76) oder Cinchonidin (WEIDEL, *J.* 1875, 772) mit HNO_3. Chinin giebt, bei der Oxydation mit HNO_3, nur Cinchomeronsäure (WEIDEL, SCHMIDT, *B.* 12, 1146). Die bei der Oxydation von Cotarnin entstehende Apophyllensäure zerfällt, mit konc. HCl bei 240°, glatt in CH_3Cl und Cinchomeronsäure (GERICHTEN, *B.* 13, 1635). Methylpyridincarbonsäure wird durch $KMnO_4$ zu Cinchomeronsäure oxydirt (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 2, 23); ebenso Chinolsäure beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 170° (WEIDEL, SCHMIDT). Pyridintricarbonsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Cinchomeronsäure (HOOGEWERFF, DORP, *A.* 204, 106). Entsteht, neben β-Carbocinchomeronsäure, beim Erhitzen des Dikaliumsalzes der Pyridinpentacarbonsäure auf 220° (WEBER, *A.* 241, 16). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Chinin mit 25—30 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) 2—3 Tage lang (bis durch NH_3 keine Fällung mehr entsteht), dann wird die Säure abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade eingedampft. Nach 1—2 Tagen saugt man die gebildeten Krystalle ab (die Mutterlauge giebt beim Kochen mit HNO_3 neue Mengen Cinchomeronsäure), bindet sie an Kalk, zerlegt das Calciumsalz mit HNO_3 und krystallisirt die freie Säure aus salpetersäurehaltigem Wasser um (WEIDEL, SCHMIDT). — Man erhitzt in flachen Schalen je 5 g Pyridintricarbonsäure auf 120—125° (bis der Gewichtsverlust etwa 30 % beträgt) und krystallisirt den Rückstand aus salzsäurehaltigem Wasser um (SKRAUP, *M.* 1, 185). — Man kocht 2—3 Tage lang Pyridintricarbonsäure mit einem Gemisch aus 10 Thln. Eisessig und 1 Thl. Essigsäureanhydrid (WEIDEL, BRIX, *M.* 3, 604). — Körner (aus reinem Wasser), Prismen (aus salzsäurehaltigem). Schmilzt unter lebhafter Gasentwickelung bei 258—259°. Fast unlöslich in Aether, wenig löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leichter in salpetersäurehaltigem. Zerfällt, beim Erhitzen für sich, in CO_2, γ-Pyridincarbonsäure und etwas Nikotinsäure, und beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Pyridin. Wird von Natriumamalgam in NH_3 und Cinchonsäure $C_7H_8O_6$ zerlegt. Wird durch Eisenvitriol nicht gefärbt. Liefert, beim Erhitzen mit Methyljodid, Apophyllensäure (s. u.). — Mit Kupferacetat giebt die Säure, erst beim Erwärmen, einen flockigen Niederschlag, der beim Erkalten sich löst. Kocht man längere Zeit, so scheidet sich ein unlösliches, blaues, krystallinisches Salz aus (charakteristisch).

Salze: WEIDEL; WEIDEL, SCHMIDT; HOOGEWERFF, DORP; SKRAUP. — $Na.C_7H_4NO_4$. Kleine Körner (S.); sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (W., SCH.). — $Na_2.C_7H_3NO_4 + 2H_2O$. Tafeln (S.); ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.C_7H_3NO_4 + 3H_2O$. Kleine Nadeln oder gröfsere, monokline Krystalle (S.). Ist, einmal ausgeschieden, fast unlöslich in Wasser. Hält $3\frac{1}{2}H_2O$ und krystallisirt rhombisch (H., D.; GERICHTEN). — $Ba.C_7H_3NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln; schwer löslich in Wasser (W.; H., D.). — $Cu.C_7H_3NO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Dunkelblauer, krystallinischer Niederschlag (H., D., *R.* 2, 25). Verliert bei 100° $3H_2O$. Fällt auch wasserfrei aus (W., vgl. SKRAUP). — $Ag.C_7H_4NO_4$. Krystallinischer Niederschlag, aus einer salpetersäurehaltigen Lösung der Säure mit $AgNO_3$ (H., D.). — $Ag_2.C_7H_3NO_4$. Niederschlag.

$C_7H_5NO_4.HCl$. Kurze, dicke, monokline Prismen (SKRAUP). Sehr schwer löslich in koncentrirter Salzsäure; wird durch viel Wasser zersetzt. — $(C_7H_5NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Krystallblätter; ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure (SKRAUP).

Apophyllensäure $C_8H_7NO_4 + H_2O = CO_2H.C_5H_3N(CH_3)\langle{CO \atop O}\rangle + H_2O$ [$= CO_2H.C_5H_3N(CH_3)(OH).CO_2H$?]. Bei der Oxydation von Cotarnin (WÖHLER, *A.* 50, 24; ANDERSON, *A.* 86, 196), Bromtarkonin (GERICHTEN, *A.* 210, 85). Beim Erhitzen von Cinchomeronsäure oder α-Pyridintricarbonsäure mit Methyljodid und Holzgeist auf 100° (ROSER, *A.* 234, 118). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Cotarnin mit 1 Thl. koncentrirter Salpetersäure und 3 Thln. Wasser, bis durch Kali kein Cotarnin mehr gefällt wird, dann kühlt man ab, setzt Alkohol und hierauf Aether hinzu (GERICHTEN, *B.* 13, 1635). — Krystallisirt aus kaltgesättigter Lösung in wasserhaltigen trimetrischen (HAUSMANN, *A.* 50, 24; BRAUNS, *A.* 234, 121) Rhombenoktaëdern, aus heifsgesättigter Lösung

in wasserfreien, kurzen Nadeln $C_8H_7NO_4$, die unter Zersetzung bei 241—242° (G.) schmelzen. Wird bei 120° wasserfrei. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,185) auf 240—250°, in Methylchlorid und Cinchomeronsäure. Wird nicht gefällt durch Bleiessig. — $Ba(C_8H_6NO_4)_2$ (bei 120°). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (ROSER). — $Ag.C_8H_6NO_4$. Krystallpulver; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether (A.). — Ag. $C_8H_6NO_4.AgNO_3 = CH_3.C_5H_3N(CO_2Ag)_2.NO_3$. Krystallinischer Niederschlag; wenig löslich in Wasser. Explodirt heftig beim Erhitzen. — $(C_8H_7NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Kleine, gelbe Krystalle (ROSER). Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. Ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Bromapophyllensäure $C_8H_6BrNO_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromtarkonin mit Bromwasser, wobei zunächst Cuprin entsteht (GERICHTEN, *A.* 210, 91). $C_{11}H_7NO_3 + 16Br + 7H_2O = C_8H_6BrNO_4 + 15HBr + 3CO_2$. — *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättigte, wässerige Lösung von (5 g) salzsaurem Bromtarkonin so lange mit Bromwasser (8—9 g Brom enthaltend), bis auch, bei längerem Stehen, ein bleibender, gelber Niederschlag entsteht. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade, wobei sich der Niederschlag löst, und die Flüssigkeit braun wird. (Färbt sich die Lösung braungrün, so fehlt es an Brom.) Beim Koncentriren der Lösung krystallisirt Bromapophyllensäure aus, die man aus heifsem Wasser, unter Zusatz von Kohle, umkrystallisirt. — Derbe Prismen. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 204—205° unter heftiger Gasentwickelung und Schwärzung. Löslich in heifsem Wasser, leichter in säurehaltigem, schwerer in kaltem Wasser und sehr schwer in kaltem Alkohol. Etwas löslicher in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Eisensalze nicht gefärbt. Wird von Bromwasser in Dibromapophyllin übergeführt. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200—210°, in CO_2, CH_3Cl und eine Brompyridincarbonsäure (?), die in Nadeln krystallisirt, bei 199° schmilzt und sich leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löst. Das Baryumsalz der Bromapophyllensäure wird nicht gefällt durch Blei-, Kupfer- und Silberlösung. — $Ba(C_8H_5BrNO_4)_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Ist bei 100° wasserfrei. — $(C_8H_6BrNO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, hexagonale (?) Tafeln.

2. **Isocinchomeronsäure** $C_7H_5NO_4 + 1H_2O$ und $1^1/_2 H_2O$ ($N:CO_2H:CO_2H = 1:2:5$). *Bildung.* Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ von: Lutidin (DEWAR, *Z.* 1871, 116; RAMSAY, *J.* 1877, 436; 1878, 438; WEIDEL, HERZIG, *M.* 1, 4), Chinin (RAMSAY, DOBBIE, *B.* 11, 324). Beim Erhitzen von 1—2, 3, 6 Pyridintricarbonsäure auf 160° (WEISS, *B.* 19, 1311). Bei der Oxydation von Kyklothraustinsäure $C_{17}H_{12}N_2O_3$, von Pyridanthrilsäure $C_{15}H_{10}N_2O_7$ (WEIDEL, STRACHE, *M.* 7, 290) oder Aldehydcollidin (DÜRKOPF, SCHLAUGK, *A.* 247, 44) mit alkalischer Chamäleonlösung. — *Darstellung.* Man trägt in eine auf 60—70° erwärmte Lösung von 300 g $KMnO_4$ in $4^1/_2$ l Wasser allmählich 50 g Lutidin ein, kocht schliefslich und destillirt das unoxydirte Lutidin ab. Der Niederschlag wird gut mit Wasser ausgekocht, die wässerige Lösung im CO_2-Strome stark koncentrirt und dann mit der theoretischen Menge Schwefelsäure (um alles Kali in K_2SO_4 umzuwandeln) versetzt, eingedampft, erst im Wasserbade und dann über freiem Feuer, bis die Temperatur der Masse auf 105° gestiegen ist. Dann wird der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, durch möglichst wenig Kalk von der Oxalsäure befreit und endlich mit $PbCO_3$ gesättigt. Im Niederschlage befinden sich Isocinchomeronsäure und Lutidinsäure, im Filtrate Nikotinsäure und γ-Pyridincarbonsäure, neben noch etwas der ersteren von beiden Säuren (s. γ-Pyridincarbonsäure). Den Bleiniederschlag zerlegt man bei Siedehitze mit H_2S und dampft zur Krystallisation ab. Nach einigen Tagen werden die Krystalle abgesogen, mit viel Wasser gekocht und die ungelöst gebliebene Isocinchomeronsäure wiederholt aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt (WEIDEL, HERZIG) — Pulver, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Scheidet sich aus heifsen Lösungen mit $1H_2O$, aus kalten mit $1^1/_2 H_2O$ ab (W., H.). Schmelzp.: 236° (W., H.). Sublimirt nur zum kleinsten Theile unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol; löst sich leicht in kochendem Wasser nur auf Zusatz einiger Tropfen Säure. Zerfällt beim Erhitzen auf 245° in CO_2 und Nikotinsäure. Liefert mit PCl_5 ein nicht unzersetzt siedendes Chlorid, das bei 57—59° schmilzt (W., H., *M.* 6, 987). Die wässerige Lösung der Säure wird durch Bleiacetat gefällt; mit Eisenvitriol entsteht eine charakteristische gelbrothe Färbung.

Die Säure von RAMSAY ist nicht Isocinchomeronsäure, sondern Dipikolinsäure (?).

Salze: WEIDEL, HERZIG; RAMSAY, *J.* 1877, 437. — $NH_4.C_7H_4NO_4 + H_2O$. Trikline Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser (W., H.). Wird leicht erhalten durch Versetzen des neutralen Ammoniaksalzes mit Essigsäure (W., H., *M.* 6, 980). Schmelzp.: 252—253°. — $(NH_4)_2.C_7H_3NO_4$. Mikroskopische Nadeln; äufserst löslich in Wasser. Geht

bei 100° in das saure Salz über (W., H.). — $K.C_7H_4NO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln: schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (W., H.). — $K_2.C_7H_3NO_4 + H_2O$. Krystallkörner, fast unlöslich in Alkohol (W., H.). Hält $1\frac{1}{2}H_2O$ (R.). — $Mg.C_7H_3NO_4 + 5H_2O$. Haarfeine Nädelchen (W., H.). — $Ca(C_7H_4NO_4)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Prismen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (W., H.). — $Ca.C_7H_3NO_4 + 2H_2O$. Warzen; scheidet sich aus warmen Lösungen wasserfrei in feinen, atlasglänzende Nadeln ab (W., H.). — $Ba.C_7H_3NO_4 + H_2O$ (R.). — $Mn.C_7H_3NO_4 + H_2O$ (R.). — $Cu.C_7H_3NO_4 + H_2O$. Fällt, aus heißen Lösungen, als hellblauer, krystallinischer Niederschlag aus. Ist, einmal abgeschieden, unlöslich in Wasser (W., H.). — $Ag_2.C_7H_3NO_4 + 3H_2O$. Flockiger, amorpher Niederschlag, unlöslich in heißem Wasser (Böttinger).

Methylester. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Holzgeist oder aus dem Silbersalz und CH_3J (Ramsay). — Rhomboëdrische (?) Krystalle. Schmelzp.: 117,5°. Riecht mäuseartig. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Chlorid $C_7H_3NO_2.Cl_2$. *Darstellung.* Aus der Säure und PCl_5 (Ramsay). — Schmelzp.: 60,5—61°; Siedep.: 284° (R.). Wenig löslich in Wasser; wird von Wasser langsam angegriffen. Wenig löslich in Aether.

Amid. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Ammoniak über das erwärmte Chlorid (Ramsay). — Pulver. Schmelzp.: 295,5—297°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol.

2. **Dipikolinsäure** $C_7H_5NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ($N : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 6$). *Bildung.* Bei der Oxydation von oo-Dimethylpyridin (Epstein, *A.* 231, 26, Ladenburg, Roth, *A.* 247, 32; Roth, Lange, *B.* 19, 790). — Krystallisirt aus heißen, wässerigen Lösungen in krustenförmig verwachsenen, wasserfreien Schuppen; scheidet sich aus kalten Lösungen mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in langen, haarförmigen, seideglänzenden Nadeln aus. Schmilzt unter Abgabe von CO_2 bei 226°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenvitriol eine gelbrothe Färbung. Zerfällt, in der Hitze, größtentheils in CO_2 und Pyridin. Beim Erhitzen mit Eisessig auf 160° erfolgt wesentlich Spaltung in CO_2 und Pikolinsäure (Hantzsch, *B.* 18, 1748). Liefert mit PCl_5 ein in Nadeln siedendes Chlorid, das bei 60—61° schmilzt und bei 284° siedet (Epstein). — $Ca.C_7H_3NO_4 + 2H_2O$. Mikroskopische Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser (Ladenburg, Roth). — $Cu.C_7H_3NO_4 + 2H_2O$. Dunkelblaue Prismen.

3. s-**Pyridindicarbonsäure** (Dinikotinsäure) ($N:CO_2H:CO_2H = 1:3:5$). *Bildung.* Beim Erhitzen der 1-2,3,5-Pyridintricarbonsäure (Riedel, *B.* 16, 1613), der 1-2,3.5,6-Pyridintetracarbonsäure (Hantzsch, Weiss, *B.* 19, 286), der Carbodinikotinsäure $C_5[N.CO_2H.CO_2H.H.CO_2H.H]$ (Weber, *A.* 241, 12) auf 150°. — Schmilzt unter Aufschäumen bei 323° (W.). Zerfällt, in höherer Temperatur, in CO_2 und Nikotinsäure. Kaum löslich in Wasser. — Die Salze sind meist unlöslich.

Salze: Hantzsch, Weiss. — $Pb.C_7H_3NO_4 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A} + 1$ oder $1\frac{1}{2}H_2O$. Voluminöser Niederschlag. — $C_7H_5NO_4.HCl + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. Verliert bei 100° alle Säure. — $(C_7H_5NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

4. op-**Lutidinsäure** $C_7H_5NO_4 + H_2O$ ($N : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von 2,4-Lutidin (Weidel, Herzig, *M.* 1, 19; vgl. Ramsay, *J.* 1877, 436; Ladenburg, Roth, *A.* 247, 37). Bei der Oxydation von Pikolincarbonsäure mit $KMnO_4$ (Böttinger, *B.* 14, 68; 17, 93; Voges, *B.* 18, 3162). — *Darstellung.* Siehe Isocinchomeronsäure. Die in Lösung befindliche Lutidinsäure wird durch $PbCO_3$ von einem Gehalte an fremden Säuren befreit und der Bleiniederschlag durch H_2S zerlegt. — Krystallisirt nach Voigt (*A.* 228, 54) aus Wasser in Täfelchen oder Blättchen, die bei 239—240° schmelzen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem; reichlich löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Aether, CS_2, Benzol. Giebt mit Eisenvitriollösung eine intensiv blutrothe Färbung (charakteristisch). Liefert mit PCl_5 ein bei 203° schmelzendes Chlorid. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und p-Pyridincarbonsäure. Das Bleisalz ist ein Niederschlag, der sich weder in Wasser, noch in Bleizucker oder Bleiessig löst.

Salze: Weidel, Herzig; Voges. — $NH_4.C_7H_4NO_4 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $(NH_4)_2.C_7H_3NO_4$. Krystallmehl; geht bei 100° in das saure Salz über. — $K.C_7H_4NO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Warzen, ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Mg.C_7H_3N_2O_4 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ca(C_7H_4NO_4)_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ca.C_7H_3NO_4 + 3H_2O$ (?). Krystallpulver. Scheidet sich aus heißen Lösungen feinkörnig, mit $1H_2O$ aus. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Wasser. Krystallisirt auch mit $5H_2O$ (V.). — $Ba.C_7H_3NO_4 + 1H_2O$ und $+ 3H_2O$ (V.). — $Cd.\bar{A} + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verliert über Schwefelsäure $2H_2O$ (Waage, *M.* 4, 727). —

$Cu.C_7H_3NO_4 + 3H_2O$. Hellblau-grüner, krystallinischer Niederschlag; unlöslich in Wasser. Der kochend gefällte Niederschlag ist wasserfrei (WAAGE). — $Ag_2.C_7H_3NO_4$ (V.).

Dieselbe Säure (?) entsteht beim Behandeln von Bz-1-Oxychinolincarbonsäure mit alkalischer Chamäleonlösung (LIPPMANN, FLEISSNER, *B.* 19, 2470). — Krystallinisch. Schmelzp.: 234—235°. Die wässerige Lösung wird durch $FeSO_4$ blutroth gefärbt. — Das Silbersalz fällt gelatinös aus und wird erst nach einiger Zeit krystallinisch.

5. β- und γ-**Pyridindicarbonsäure.** Bei der Oxydation von Lutidin mit $KMnO_4$ erhielt RAMSAY (*J.* 1878, 438), aufser Isocinchomeronsäure, noch 2 Säuren, die aber verschieden sind von der Lutidinsäure von WEIDEL und HERZIG.

β-Pyridindicarbonsäure $C_7H_5NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Oktaëder. Zerfällt bei 244—245° in CO_2 und Pyridin. Löslich in 1000 Thln. Wasser; sehr wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol. — $Ca.C_7H_3NO_4 + 2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln. — $Pb.C_7H_3NO_4 + 2H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Fe_2(C_7H_3NO_4)_3$. Weifslicher Niederschlag. — $Ag_2.C_7H_3NO_4$.

Methylester. Zerfliefsliche Nadeln.

Chlorid. Krystallinische Masse. Schmelzp.: 49°.

γ-Pyridindicarbonsäure. Seideglänzende, kleine Spiefse. Zerfällt bei 241—245° in CO_2 und Pyridin. 100 Thle. Wasser lösen 1,58 Thle.; leicht löslich in Alkohol und Aether. — $(NH_4)_2.C_7H_3NO_4$. Nadeln. — $Ca.C_7H_3NO_4 + H_2O$ (?). — $Ag_2.C_7H_3NO_4$. Flockiger Niederschlag.

Chlorid. Erstarrt schwierig und schmilzt dann bei 88—89°; Siedep.: 265°.

Absorptionsspektrum der Pyridindicarbonsäuren: HARTLEY, *Soc.* 41, 46.

6. **Polymere Pyridindicarbonsäure** (Dipyridintetracarbonsäure) $C_{14}H_{10}N_2O_8$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Dichinolin (CLAUS, *B.* 14, 1942). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Löst sich schwer in Aether und scheidet sich aus dieser Lösung harzig aus. — $(Pb.C_7H_3NO_4)_2$. Farbloser Niederschlag. — $(Ag_2.C_7H_3NO_4)_2$.

7. **Chinolinsäure** ($N : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Chinolin aus Steinkohlentheer (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 1, 107) oder aus Cinchonin (HOOGEWERFF, DORP, *A.* 204, 117) mit $KMnO_4$. Bei der Oxydation von o- oder p-Toluchinolin mit $KMnO_4$ (SKRAUP, *M.* 2, 157). Bei der Oxydation von o-Oxychinolin, o-Chinolinsulfonsäure (O. FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 755), Bz-1-Oxychinolincarbonsäure (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 8, 312) mit $KMnO_4$. — *Darstellung.* In eine Lösung von 40 g o-Chinolinsulfonsäure in genügend Kali und 1 l Wasser trägt man allmählich 140 g $KMnO_4$ (gelöst in 2800 ccm Wasser) ein und erwärmt schliefslich. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wird nicht ganz mit H_2SO_4 neutralisirt und eingeengt. Das ausgeschiedene Kaliumsulfat wird abfiltrirt und der Rest dieses Salzes durch das dreifache Volumen Alkohol gefällt. Die abfiltrirte Lösung wird abdestillirt, dann mit H_2SO_4 gefällt und die gefällte Chinolinsäure aus Wasser umkrystallisirt (FISCHER, RENOUF). — Kurze, glänzende, monokline Prismen (ARZRUNI, *R.* 1, 111). Sintert unter Braunfärbung und merklicher Gasentwickelung bei 190—195° zusammen, schmilzt auch zuweilen bei dieser Temperatur; wird dann gegen 200° fest und schmilzt abermals bei 231° (SKRAUP). 1 Thl. Säure löst sich bei 6,5° in 182,75 Thln. Wasser (H., v. D.). Unlöslich in Benzol. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. Zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Nikotinsäure. Beim Erhitzen mit Brom auf 120° entsteht 1,3,5-Dibrompyridin; mit Jod und Natronlauge entsteht Dijodoxypyridin. Wird in alkalischer Lösung von $KMnO_4$ nicht angegriffen, in angesäuerter Lösung erfolgt aber rasch Oxydation. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxychinolinsäure. Kondensirt sich, nach Art der Phtalsäure, mit Phenolen (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 258). — Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 2, 902. — $K.C_7H_4NO_4 + 2H_2O$. Grofse, trikline Tafeln (aus Wasser) (LANG, SCHRAUF, *M.* 8, 313). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt bei 230° in CO_2 und nikotinsaures Kalium (SKRAUP). — $K_2.C_7H_3NO_4 + 2H_2O$. Feine Nädelchen; äufserst löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (SK.). — $Ba.C_7H_3NO_4 + H_2O$. Körnige Krystalle (SKRAUP). Sehr schwer löslich in Wasser. Beim Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$, in der Kälte, entsteht ein gelatinöser Niederschlag des Baryumsalzes der $1\frac{1}{2}$—$2\frac{1}{2}H_2O$ enthält (H., v. D.). — $Ag.C_7H_4NO_4 + H_2O$. Wird durch Versetzen einer heifsen, wässerigen Lösung der Säure mit salpetersäurehaltigem Silbernitrat in wasserfreien, glänzenden Nadeln erhalten. Krystallisirt aus salpetersäurehaltigem, heifsem Wasser mit $1H_2O$ (H., v. D.). — Zuweilen erhält man, statt dieses Salzes, ein übersaures Salz $Ag.C_7H_4NO_4 + C_7H_5NO_4$ in kleinen Nadeln. — $Ag_2.C_7H_3NO_4$. Gallertartiger Niederschlag; wird bald krystallinisch.

Anhydrid $C_7H_3NO_3$. *Bildung.* Aus Chinolinsäure und Essigsäureanhydrid

(BERNTHSEN, METTEGANG, *B.* 20, 1209). — Prismen. Schmelzp.: 134,5°. Liefert, mit Benzol und $AlCl_3$, β-Benzoylpikolinsäure $C_7H_5O.C_5H_3N.CO_2H$.

Bromchinolinsäure (Brompyridindicarbonsäure) $C_7H_4BrNO_4 = C_5H_2BrN(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxalylamidobenzoësäure, beim Behandeln von Py-Bromchinolin mit $KMnO_4$ (CLAUS, COLLISCHONN, *B.* 19, 2767). Aus Dibromchinolin (Schmelzp.: 124°) und $KMnO_4$ (CLAUS, KÜTTNER, *B.* 19, 2884). — Schmilzt unter Zersetzung bei 165°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton. Zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Bromnikotinsäure (Schmelzp.: 183°).

8. **Beronsäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Berberonsäure mit Eisessig auf 140° (FÜRTH, *M.* 2, 426). — Feine, glanzlose Krystalle (mikroskopische Prismen). Schmelzp.: 263°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, äufserst wenig löslich in heifsem Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenvitriol keine Färbung und mit Bleizucker einen unlöslichen, flockigen Niederschlag. Kupferacetat bewirkt in der siedenden Lösung einen hellgrünblauen Niederschlag, der in Kälte sofort wieder verschwindet. Die feuchte Säure röthet sich beim Liegen an der Luft. — $K.C_7H_4NO_4 + H_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol von 50%). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol.

2. Säuren $C_8H_7NO_4 = CH_3.C_5H_2N(CO_2H)_2$.

1. **Methylpyridindicarbonsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Aldehydcollidin (20 Thle.) mit einer (35procentigen) Lösung von (110 g) CrO_3 und Schwefelsäure (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 12, 1507). — Sehr feine Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Giebt mit Eisenvitriol eine röthlichgelbe Färbung. — Das Kalksalz bildet feine, glänzende Nadeln, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen. — Das Silbersalz ist ein amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

2. α-**Methyldipikotinsäure** $C_8H_7NO_4 + H_2O = C_5[N.CH_3.CO_2H.H.CO_2H.H]$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Methylcarbodinikotinsäure $C_5[N.CH_3.CO_2H.H.CO_2H.CO_2H]$ auf 150° (WEBER, *A.* 241, 9). — Flockige Masse oder kugelig gruppirte Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 130°. Schmilzt, unter vorheriger Bräunung, bei 245—250° unter Aufschäumen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_8H_5NO_4 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_8H_7NO_4 + HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Verliert im Exsiccator $\frac{1}{2}H_2O$. Bei 160° entweicht der Rest von Krystallwasser, aber auch zugleich alle Salzsäure.

3. β-**Methylpyridindicarbonsäure** $CH_3.C_5H_2N(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dimethyläthylpyridin (dargestellt aus Propionaldehydammoniak und Paraldehyd) mit 2procentiger Chamäleonlösung (DÜRKOPF, SCHLAUGK, *B.* 21, 834). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in Wasser.

4. **Methylchinolinsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Lepidin mit $KMnO_4$ (KÖNIGS, *B.* 12, 983; 14, 103; HOOGEWERFF, DORP, *R.* 2, 15). — *Darstellung.* Man verwendet auf je 1 g Lepidin 7,5 g $KMnO_4$. Die abfiltrirte, alkalische Lösung wird mit HNO_3 neutralisirt und eingedampft. Man fällt nun mit Bleizucker, zerlegt den Bleiniederschlag durch H_2S und verdunstet die Lösung der freien Säure, bis der Rückstand beim Erkalten beinahe fest wird. Dieser Rückstand wird in überschüssigem Ammoniak gelöst und mit Alkohol versetzt. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag, welcher Oxalsäure, Tricarbopyridinsäure und etwas Methylchinolinsäure enthält, ab; in Lösung bleibt reine Methylchinolinsäure. Man verdunstet diese Lösung, löst den Rückstand in Wasser und fällt die Methylchinolinsäure durch Bleizucker aus. Das Gemenge der Ammoniaksalze der 3 Säuren löst man in Wasser, fällt mit Baryumacetat und zerlegt den Niederschlag durch die theoretische Menge H_2SO_4. Beim Verdunsten der Lösung erhält man zunächst ein Gemenge von Methylchinolinsäure und Tricarbopyridinsäure, das man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser von aller Oxalsäure befreit. Durch Fällen mit Calciumacetat wird dann die Tricarbopyridinsäure abgeschieden (H., D.). — Prismen oder rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 186°. 1 Thl. Säure löst sich bei 10° in 118,6 Thln. Wasser. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt bei 180° oder beim Kochen mit Eisessig in CO_2 und Methylpyridincarbonsäure. Wird von $KMnO_4$ zu α-Pyridintricarbonsäure oxydirt. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Eisenvitriol eine gelbe Färbung; sie wird durch Baryumacetat krystallinisch gefällt; mit Kupferacetat entsteht ein hellblauer, gelatinöser Niederschlag, der sich nicht in Wasser löst.

Salze: HOOGEWERFF, DORP. — $K.C_8H_6NO_4 + 3H_2O$. Krystallisirt, in der Kälte, in salpeterähnlichen Krystallen. Aus der Lösung des Salzes wird durch Aetheralkohol das Salz in Nadeln mit $2H_2O$ gefällt. — $Ag_2.C_8H_5NO_4 + H_2O$. Gallertartiger Niederschlag, der sich bald in ein Krystallpulver umwandelt.

5. **Uvitoninsäure** (o-Pikolin-op-Dicarbonsäure) ($N:CO_2H:CO_2H:CH_3$ = 1:2:4:6). *Bildung.* Beim Behandeln von Brenztraubensäure mit NH_3, resp. beim Erhitzen von imidobrenztraubensaurem Ammoniak mit Wasser (BÖTTINGER, *A.* 188, 330; 208, 138; *B.* 13, 2032; vgl. *B.* 16, 53). $6C_3H_4O_3 + 2NH_3 = C_8H_7NO_4 + CO_2 + C_9H_{13}NO_7$ (Uvitaminsäure) $+ 5H_2O$. Bei der Oxydation von s-Collidin ($N:CH_3:CH_3:CH_3$ = 1:2:4:6) oder von s-Dimethyläthylpyridin ($N:CH_3:C_2H_5:CH_3$ = 1:2:4:6) durch $KMnO_4$ (ALTAR, *A.* 237, 191). — Krystallpulver, in kaltem Wasser fast gar nicht löslich; löst sich leicht in heifsem Anilin und in Mineralsäuren. Trimetrische Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1882, 367). Schmilzt bei 274°, dabei in CO_2 und Pikolincarbonsäure $C_5H_7NO_2$ zerfallend. Spurenweis löslich in siedendem Benzol, unlöslich in CS_2. Giebt in wässeriger Lösung mit wenig Eisenvitriol eine gelbröthliche Färbung. Mäfsig starke Salpetersäure ist selbst beim Kochen ohne Wirkung. Chromsäure oxydirt zu CO_2, NH_3 und Essigsäure; mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht Pyridintricarbonsäure. Beim Schütteln der wässerigen Lösung mit Brom werden CO_2, Ameisensäure, $CHBr_3$ und Brom gebildet (BÖTTINGER, *B.* 17, 144). Beim Glühen des Kalksalzes mit Natronkalk wird o-Pikolin gebildet. — Wirkt sehr antiseptisch.

Salze: BÖTTINGER. — $NH_4.C_8H_6NO_4$. Kreideartiges Pulver. — $Ca.\bar{A} + 6H_2O$. Amorph (ALTAR). Verliert bei 130° $4H_2O$. Krystallisirt auch mit $4H_2O$ in derben Prismen, die bei 130° alles Wasser verlieren (ALTAR). — $Ba.C_8H_5NO_4 + 3H_2O$. Kleine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Scheidet sich, bei raschem Abdampfen, amorph aus. — $Cu.\bar{A} + 3\frac{1}{2}$ bis $4H_2O$. Bläulichgrüner, krystallinischer Niederschlag. Kaum löslich in Wasser (ALTAR). — $Cu(C_8H_5NO_4)_2.(Cu.OH)_2 + 9H_2O$ (ALTAR). — $Ag_2.C_8H_5NO_4 + H_2O$. Gelatinöser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Aethylester: BÖTTINGER, *B.* 17, 95.

3. Säuren $C_9H_9NO_4$.

1. **$\alpha\gamma$-Dimethyldinikotinsäure** $C_9H_9NO_4 + 2H_2O = C_5[N.CH_3.CO_2H.CH_3.CO_2H.H]$. *Bildung.* Beim Erhitzen von $\alpha\gamma$-Dimethylcarbodinikotinsäure $C_5[N.CO_2H.CO_2H.CH_3.CO_2H.CH_3]$ auf 175° (WEBER, *A.* 241, 20). — Nadeln (aus Wasser). Wird bei 130° wasserfrei und schmilzt dann bei 254—255° unter heftigem Aufschäumen und Verkohlung. — $Pb.C_9H_7NO_4$. Gelatinöser Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird. — $C_9H_9NO_4.HCl + \frac{1}{2}-1H_2O$. Feine Nädelchen. Wird durch Wasser zerlegt. Verliert bei 140° alles Wasser und alle Salzsäure. — $(C_9H_9NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Tafeln, die oberhalb 300° schmelzen. Leicht löslich in Wasser.

2. **Lutidindicarbonsäure** $C_9H_9NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von (10—15 g) collidincarbonsaurem Kalium in (2—3 l) Wasser mit (2 Mol.) $KMnO_4$ (R. MICHAEL, *A.* 225, 136). $C_9H_{10}NO_2.K + 2KMnO_4 = C_9H_7NO_4.K_2 + 2MnO_2 + KOH + H_2O$. Man erwärmt 18—24 Stunden lang, neutralisirt hierauf die filtrirte Lösung genau mit HNO_3 und fällt mit Bleinitrat. Den Bleiniederschlag zerlegt man durch H_2S. — Kleine, stark glänzende Prismen. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser und schmilzt dann bei 245°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Mg.C_9H_7NO_4 + 3H_2O$. Krystallrinden. — $Ca.C_9H_7NO_4$. Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser. — $(C_9H_9NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Rothgelbe, glänzende Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 120°, ist aber bei 290° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. **Lutidindicarbonsäure** $(CH_3)_2.C_5H_2N(CO_2H)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ ($N:CH_3:CO_2H:CO_2H:CH_3$ = 1:2:3:5:6). *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemenge aus Hydroisopropyllutidindicarbonsäureäthylester $C_{10}H_{15}N(CO_2.C_2H_5)_2$ und Alkohol (ENGELMANN, *A.* 231, 50). Man verseift den gebildeten Ester durch alkoholisches Kali und fällt die koncentrirte, wässerige Lösung des Kaliumsalzes durch verdünnte HCl. Entsteht, neben Hydrolutidindicarbonsäureester, beim Erhitzen von 1 Thl. Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4$ mit 5 Thln. Acetessigester und 5 Thln. $ZnCl_2$, im Rohr, auf 100° (GRIESS, HARROW, *B.* 21, 2740). Der Hydrolutidindicarbonsäureester geht, beim Auflösen in heifser, verdünnter HCl oder beim Behandeln mit Alkohol und HNO_2, in Lutidindicarbonsäureester über (GR., H.). — Feine Nädelchen. Schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu s-Pyridintetracarbonsäure oxydirt. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Dimethylnikotinsäure. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und vm-Dimethylpyridin. — $Ba.C_9H_7NO_4 + 2H_2O$. Krusten, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_9H_7NO_4 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag, der sich bald in dicke Prismen umwandelt. — $C_9H_9NO_4.HCl + 2H_2O$. Prismen. Verliert bei 100° das Wasser und bei 120° alle Salzsäure.

Monoäthylester $C_{11}H_{13}NO_4 = C_9H_8NO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Man versetzt den Diäthylester mit (1 Mol.) alkoholischem Kali, kocht auf, destillirt den Alkohol ab, giebt zum Rückstand (1 Mol.) HCl, verdunstet und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus (WEISS, *B.* 19, 1306). — Feine, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 131°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Dimethylnikotinsäureester. — $C_{11}H_{13}NO_4.HCl + 2H_2O$. Kleine, glänzende Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{13}H_{17}NO_4 = C_9H_7NO_4(C_2H_5)_2$. Lange, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 73°; Siedep.: 301—302° (ENGELMANN). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

Chlorlutidindicarbonsäure $C_9H_8ClNO_4 = C_5(N.CH_3.CO_2H.Cl.CO_2H.CH_3)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Lutidondicarbonsäure $NH\langle{C(CH_3):C(CO_2H) \atop C(CH_3):C(CO_2H)}\rangle CO$ (s. Bd. II, S. 1273) mit 3 Thln. PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 140° (CONRAD, EPSTEIN, *B.* 20, 164). Man destillirt das Phosphoroxychlorid ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und verdunstet die Lösung. — Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei 217° und schmilzt bei 224°.

4. Collidindicarbonsäure $C_{10}H_{11}NO_4 =$

```
          C.CH3
         /     \
  CO2H.C         C.CO2H
  CH3.C          C.CH3
         \     //
            N
```

Bildung. Der Diäthylester (S. 706) entsteht beim Behandeln von Hydrocollidindicarbonsäureester mit salpetriger Säure (HANTZSCH, *A.* 215, 26). $C_{10}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2 + O = C_{10}H_9NO_4(C_2H_5)_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man verseift den Aethylester dieser Säure durch gelindes Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung, fällt die Lösung mit den gleichen Volumen Aether, löst das gefällte Kaliumsalz in Wasser, giebt Bleilösung hinzu und zerlegt das niederfallende Bleisalz durch H_2S (H., *A.* 215, 26). — Feine, verfilzte Nädelchen (aus heifsem Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und kaltem Wasser, reichlich löslich in heifsem Wasser. Wird durch $KMnO_4$ erst zu Lutidintricarbonsäure $C_{10}H_9NO_6$, dann zu Pikolintetracarbonsäure $C_{10}H_7NO_8$ und endlich zu Pyridinpentacarbonsäure $C_{10}H_5NO_{10}$ oxydirt. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und Collidincarbonsäure $C_9H_{11}NO_2$. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und γ-Collidin $C_8H_{11}N$. Brom wirkt auf eine saure oder alkalische Lösung der Säure nicht ein. Eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes wird aber durch Brom zerlegt in CO_2, s-Dibrom-s-Trimethylpyridin und KBr. Kräftige Säure; die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. Verbindet sich auch mit Mineralsäuren. Das Kaliumsalz giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung. — $K_2.C_{10}H_9NO_4$. Undeutlich krystallinische Masse. Schwer löslich in Alkohol, äufserst leicht in Wasser. — $Mg.\bar{A} + 1^1/_2$ bis $2H_2O$. Amorph, in Wasser sehr leicht löslich. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. Kleine, spitzige Nadeln. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Undeutliche Krusten. — $3CuO.2C_{10}H_9NO_3 + 11H_2O$. Wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit $CuSO_4$ als blassgrüner Niederschlag erhalten, der bei mehrstündigem Stehen krystallinisch wird. Wandelt, sich beim Kochen mit Wasser, in ein blaues Salz $3CuO.C_{10}H_9NO_3$ um. — $Ag_2.\bar{A}$. Gelatinöser Niederschlag. — $C_{10}H_{11}NO_4.HCl + 2H_2O$. Grofse, glänzende Krystalle. — $(C_{10}H_{11}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Undeutliche, gelbe Krystalle. In Wasser etwas löslicher als das salzsaure Salz.

Dimethylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_{10}H_9NO_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Hydrocollidindicarbonsäuredimethylester wie der Diäthylester (HANTZSCH, *B.* 16, 1947). — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 82°; Siedep.: 285—287°. Die Salze reagiren sauer. — $C_{12}H_{15}NO_4.HCl + 2H_2O$. Glänzende Prismen. Schmelzp.: 99,5°. Verliert über H_2SO_4 allmählich alles Wasser und schmilzt dann bei 142°. — $(C_{12}H_{15}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Flitter, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich. — $C_{12}H_{15}NO_4.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der rasch erstarrt. Hellgelbe, feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 103—105°. — Das Nitrat schmilzt bei 104°.

Monoäthylester $C_{12}H_{15}NO_4 + 2H_2O = CO_2H.C_8H_9N.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man kocht den Diäthylester mit Alkohol und (1 Mol.) Kali, verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser, schüttelt die Lösung mit Aether aus, giebt dann zur wässerigen Lösung (1 Mol.) Salzsäure und verdunstet im Wasserbade. Der Rückstand wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (R. MICHAEL, *A.* 225, 124). — Nadeln (aus Alkohol); glänzende Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser an der Luft und schmilzt im wasserfreien Zustande bei 157°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in kaltem Wasser, sehr schwer in Aether. — $Ca(C_{12}H_{14}NO_4)_2 + 3H_2O$. Feine Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_{14}NO_4)_2 + 3H_2O$. In kaltem Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol

gefällt und hält dann $1\,H_2O$. — $Zn(C_{12}H_{14}NO_4)_2 + 5\,H_2O$. Feine Nädelchen oder lange Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Cd(C_{12}H_{14}NO_4)_2 + 4\,H_2O$. Seideglänzende Prismen. — $Cu(C_{12}H_{14}NO_4)_2$. Indigblaue, mikroskopische Schuppen. Wird nach dem Trocknen violett. Ist, einmal ausgeschieden, ganz unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{12}H_{14}NO_4 + C_{12}H_{15}NO_4 + H_2O$. Wird durch Sättigen einer wässerigen Lösung des Monoäthylesters mit Ag_2O in stark glänzenden, kleinen, monoklinen Prismen erhalten.

$C_{12}H_{15}NO_4.HCl$. Dicke Würfel (aus Alkohol). Schmilzt bei 178° unter Abgabe von HCl. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. — $(C_{12}H_{15}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Komponenten in rothen, glänzenden Tafeln erhalten. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in kaltem Alkohol. Löst sich leicht in kaltem Wasser und krystallisirt daraus mit $2\,H_2O$ in grofsen, breiten Prismen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 219° unter Zersetzung.

Diäthylester $C_{14}H_{19}NO_4 = C_8H_9N(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemenge aus 1 Thl. Hydrocollidindicarbonsäureester und 1 Thl. Alkohol (HANTZSCH, *A.* 215, 21). Man leitet so lange HNO_2 ein, bis sich eine Probe des Gemisches in verdünnter HCl klar auflöst, verdunstet dann den Alkohol im Wasserbade und setzt zum Rückstande eine verdünnte Sodalösung bis zu stark alkalischer Reaktion. Das abgeschiedene Oel wird über K_2CO_3 entwässert und dann destillirt. — Hellgelbes, schwer bewegliches Oel. Siedep.: 308—310°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Spec. Gew. = 1,087 bei 15°. Wird selbst bei 150° weder von rauchender Salzsäure, noch von alkoholischem Ammoniak angegriffen. Liefert mit $HgCl_2$ ein in Nadeln krystallisirendes Additionsprodukt. — $C_{14}H_{19}NO_4.HCl$. Zerfliefsliche, strahlige Krystallmasse. — $(C_{14}H_{19}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Morgenrothe Tafeln. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{14}H_{19}NO_4.HJ$. Blättchen Schmelzp.: 170—173°. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, äufserst leicht in heifsem Alkohol. — Superjodid $C_{14}H_{19}NO_4.HJ.J_2$. Violette, stumpfe, tetragonale Pyramiden. — $C_{14}H_{19}NO_4.HNO_3$. Glasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 92°. Aeufserst löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{14}H_{19}NO_4.CH_3J$. Wird durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Theile des Diäthylesters und CH_3J auf 120° als strahlige Krystallmasse erhalten (HANTZSCH, *A.* 215, 25; *B.* 17, 1020). Schmelzp.: 140°. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt stark sauer. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Natronlauge, unverändert gefällt, mit festem Kali entsteht aber Methyldicarbocollidyliumdehydrid $C_{11}H_{13}NO_4$. Erhitzt man Collidindicarbonsäureester mit Methyljodid und Holzgeist auf 100°, so entsteht nicht das Jodmethylat, sondern blos das Hydrojodid des Esters.

$C_{14}H_{19}NO_4.CH_3Cl$. *Darstellung.* Aus dem Jodid mit AgCl (HANTZSCH, *B.* 17, 1021). — Krystalle. $(C_{14}H_{19}NO_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Oeliger Niederschlag, der bald krystallinisch erstarrt. Ziemlich löslich in Wasser und in heifsem Alkohol.

Methyldicarbocollidyliumdehydrid $C_{11}H_{13}NO_4 = (CH_3)_3.C_5(NH.CH_3)\left(\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}\right)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von Collidindicarbonsäureestermethyljodid mit festem Kali (HANTZSCH, *B.* 17, 1022). $C_{10}H_9NO_4(C_2H_5)_2.CH_3J + H_2O + KOH = C_{11}H_{13}NO_4 + 2\,C_2H_5.OH + KJ$. — *Darstellung.* Die wässerige Lösung der Verbindung $C_{10}H_9NO_4(C_2H_5)_2.CH_3J$ wird mit festem Kali versetzt, die abgeschiedene Schicht abgehoben und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Man vereinigt die ätherischen Auszüge mit der Oelschicht, läfst das Gemenge 1 Tag über trockner Potasche stehen und destillirt dann die abgegossene Aetherlösung. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht; beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt die Verbindung $C_{11}H_{13}NO_4$ aus. Die Mutterlauge davon giebt beim Eindampfen und schliefslich beim Ausschütteln mit Aether noch mehr von dieser Verbindung. — Nadeln. Schmelzp.: 92°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in kaltem Wasser und Ligroïn. Indifferent. Wird aus der wässerigen Lösung durch Kali gefällt. Wird durch Kochen mit Kalilauge oder mit Essigsäureanhydrid nicht verändert. Verbindet sich mit $HgCl_2$. Absorbirt trocknes Salzsäuregas; zerfällt, beim Erhitzen im Salzsäurestrome, in CO_2 und Methylcarbocollidyliumdehydrid $C_{10}H_{13}NO_2$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Vitriolöl, in CO_2, Essigsäure und Methylpseudolutidostyril.

Methylcarbocollidyliumdehydrid $C_{10}H_{13}NO_2 = (CH_3)_3.C_5H(N.CH_3)\left(\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}\right)$. *Bildung.* Beim Destilliren von Methyldicarbocollidyliumdehydrid im Salzsäurestrome (HANTZSCH, *B.* 17, 1024). Man destillirt, bis die Hälfte des Materials übergegangen ist, vereinigt Destillat und Rückstand und verjagt die beigemengte Salzsäure durch Abdampfen mit Wasser. Der Rückstand wird mit K_2CO_3 versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. —

Nadeln. Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Neutral. Verbindet sich mit $HgCl_2$. Wird durch Alkalien nicht verändert. Liefert mit Vitriolöl bei 160 bis 170° Essigsäure und Methylpseudolutidostyril.



Pseudolutidostyril $C_7H_9NO = CH_3.C.NH——CO$. *Bildung.* Beim Kochen von Methylpseudolutidostyril (s. u.) im Salzsäurestrome (HANTZSCH, *B.* 17, 2904). $C_8H_{11}NO + HCl = CH_3Cl + C_7H_9NO$. Man löst das Produkt in absolutem Alkohol, fügt absoluten Aether bis zur beginnenden Trübung und dann alkoholisches Platinchlorid hinzu. Hierdurch wird unverändertes Methylpseudolutidostyril gefällt. Aus dem Filtrate entfernt man durch H_2S das Platin und dann durch Ag_2O die Salzsäure. Entsteht auch aus zwei isomeren Säuren $C_8H_9NO_3$ (COLLIE, *B.* 20, 446). — Glänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Siedep.: 303—305°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol. Beim Glühen des salzsauren Salzes mit Zinkstaub entsteht ein Lutidin C_7H_9N. Reagirt neutral; verbindet sich mit Basen und Säuren. — Das Kaliumsalz bildet silberglänzende Flitter. Es löst sich schwer in Kalilauge. — $C_7H_9NO.HCl + 2H_2O$. Kurze, dicke Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_7H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Bräunliche, kurze Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.



Methylpseudolutidostyril $C_8H_{11}NO = CH_3.C.N(CH_3).CO$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Methyldi- oder Methylmonocarbocollidyliumdehydrid und Vitriolöl auf 180° (HANTZSCH, *B.* 17, 1026). $C_{11}H_{13}NO_4 + H_2O = CO_2 + C_8H_{11}NO + C_2H_4O_2$ (Essigsäure). Man erhitzt, bis SO_2 aufzutreten beginnt, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit Baryt oder mit Kali und Alkohol. Das Filtrat von den Sulfaten, wird verdunstet und der Rückstand mit K_2CO_3 und Aether behandelt. Man verdunstet die über K_2CO_3 entwässerten Auszüge und destillirt den Rückstand. Entsteht auch aus Pseudolutidostyril, Natriummethylat und Methyljodid (HANTZSCH, *B.* 17, 2907). Die bei der Bildung von Methylpseudylutidostyril auftretende Essigsäure stammt aus einem Moleküle des (zur Bildung von Methyldicarbocollidyliumdehydrid erforderlichen) Acetessigesters her und nicht etwa aus dem Acetaldehyd (siehe Hydrocollidindicarbonsäure), denn bei der Bildung der dem Methylpseudolutidostyril analogen Phenylverbindung $C_{13}H_{13}NO$ wird ebenfalls Essigsäure (und nicht etwa Benzoësäure) abgeschieden. — Sechsseitige, sehr zerfliefsliche, flache Tafeln. Schmelzp.: 90—92° (H., *B.* 17, 2906). Siedep.: 292°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Aeufserst löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn, sehr schwer löslich in Aether. Wird aus der wässerigen Lösung durch Kali gefällt. Entwickelt, erst bei starkem Erhitzen mit Kali, Methylamin. Wird von HNO_2, Essigsäureanhydrid, Natriumamalgam, Sn + HCl nicht angegriffen. Zerfällt, beim Kochen im Salzsäurestrome, in CH_3Cl und Pseudolutidostyril. Liefert mit $KMnO_4$: CO_2, Essigsäure und Methyloxaminsäure (H., *B.* 17, 2919). Brom und rauchende Salpetersäure wirken substituirend. Auch PCl_5 liefert nur ein Dichlorderivat. Reagirt neutral, verbindet sich aber mit Säuren. Die Verbindung mit Methyljodid ist sehr unbeständig. — $C_8H_{11}NO.HCl + {}^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Lange Nadeln. Sehr löslich in Wasser. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Stellt man das Platinsalz mit alkoholischen Lösungen dar, so erhält man das Salz $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2C_2H_6O$ in kleinen, gelben Nadeln. Beim Kochen mit Wasser liefern diese Salze die Verbindung $(C_8H_{11}NO)_4.2HCl.PtCl_4$ in langen, hellrothen Nadeln. — $(C_8H_{11}NO)_2.HJ$. Feine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

Dichlorderivat $C_8H_9Cl_2NO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylpseudolutidostyril mit PCl_5 auf 140° oder durch Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung dieser Verbindung (HANTZSCH, *B.* 17, 1031). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 187°.

Dibromderivat $C_8H_9Br_2NO$. *Bildung.* Beim Schütteln von Methylpseudolutidostyril mit (4 Atomen) Bromwasser (HANTZSCH, *B.* 17, 1030). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 173°. Sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Aether, am leichtesten in Alkohol.

Nitroderivat $C_8H_{10}(NO_2)NO$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Methylpseudolutidostyril mit verdünnter HNO_3 (HANTZSCH, *B.* 17, 1032). Man übersättigt mit NH_3 und schüttelt mit Aether + $CHCl_3$ aus. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, leichter in heifsem Alkohol und $CHCl_3$.

5. **Parvolindicarbonsäure** $C_{11}H_{13}NO_4 = N\begin{cases}C(CH_3).C(CO_2H)\\C(CH_3):C(CO_2H)\end{cases}C.C_2H_5$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemenge von Hydroparvolindicarbonsäureester und Alkohol (ENGELMANN, *A.* 231, 40). Man verseift den gebildeten Ester durch Erhitzen mit einem grofsem Ueberschuss an koncentrirtem alko-

holischem Kali, im Rohr, auf 100°, sättigt die Lösung mit CO_2 und dampft ein. Aus dem Rückstand wird, durch Alkohol, das Kaliumsalz ausgezogen. Dieses fällt man mit $AgNO_3$ und zerlegt das Silbersalz durch H_2S. — Dicke Prismen. Schmilzt bei 289—290° unter völliger Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Dimethyläthylpyridin. — $Ba.C_{11}H_{11}NO_4 + 3H_2O$. Rhombenförmige Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{11}H_{13}NO_4)_2.HCl + H_2O$. Stark glänzende Prismen.

Diäthylester $C_{15}H_{21}NO_4 = C_{11}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. Dickflüssig. Siedep.: 305—308° (ENGELMANN). — $(C_{15}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser.

6. **n-Propyllutidindicarbonsäure** $C_{12}H_{15}NO_4 + H_2O = C_3H_7.C_5N(CH_3)_2(CO_2H)_2 + H_2O$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Einleiten von HNO_2 in ein Gemisch von Hydro-n-Propyllutidindicarbonsäurediäthylester und Alkohol (JÄCKLE, *A.* 246, 35). — Dicke Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 211—212° und nach dem Entwässern bei 247°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

Diäthylester $C_{16}H_{23}NO_4 = C_{12}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. Gelbes dickes Oel. Siedep.: 308° bei 714,5 mm (JÄCKLE, *A.* 246, 36). — $(C_{16}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Schmelzp.: 187°.

7. **Isobutyllutidindicarbonsäure** $C_{13}H_{17}NO_4 + 2H_2O = N \langle {C(CH_3).C(CO_2H) \atop C(CH_3):C(CO_2H)} \rangle C.C_4H_9 + 2H_2O$. *Bildung.* Der Diäthylester dieser Säure entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Hydroisobutyllutidindicarbonsäureester $(CH_3)_2.C_5H_2N(C_4H_9)(CO_2.C_2H_5)_2$ (ENGELMANN, *A.* 231, 57). Man verjagt den meisten Alkohol, erwärmt den Rückstand mit einer reichlichen Menge verdünnter Salzsäure und filtrirt heifs. Die ausgeschiedene Krystalle des salzsauren Esters werden aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und durch Natron zerlegt. Den freien Diäthylester kocht man erst mit alkoholischem Kali und dann mit wässerigem Kali, sättigt die Lösung mit CO_2 und dampft ein. Durch Alkohol wird, aus dem Rückstande, das Kaliumsalz ausgezogen und dieses, in wässeriger Lösung, durch $Hg_2(NO_3)_2$ gefällt. Das Quecksilbersalz zerlegt man durch H_2S. — Lange, monokline (GRÜNHUT, *A.* 231, 63) Prismen. Schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 273°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Dimethylisobutylpyridin. — $Ca.C_{13}H_{15}NO_4 + 3H_2O$. Kleine, vierseitige Pyramiden. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Krusten. Leicht löslich in Wasser. — $C_{13}H_{17}NO_4.HCl$. Rhomboëderartige Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Monoäthylester $C_{15}H_{21}NO_4 = CO_2H.C_{11}H_{15}N.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen des Diäthylesters mit alkoholischem Kali (ENGELMANN, *A.* 231, 60). Man sättigt die Lösung mit CO_2, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in H_2O gelöst, die Lösung mit $HgCl_2$ gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Lange Prismen. Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_{15}H_{20}NO_4)_2 + 4H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Rhombenförmige Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{21}NO_4.HCl + 2H_2O$. Dicke Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthylester $C_{17}H_{25}NO_4 = C_{13}H_{15}NO_4(C_2H_5)_2$. Zähes Oel. Siedep.: 312—318° (ENGELMANN). — $C_{17}H_{25}NO_4.HCl$. Lange Nadeln. Giebt an Wasser alle Salzsäure ab. — $(C_{17}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Würfelförmige Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 207—208°.

8. **Hexyllutidindicarbonsäure** $C_{15}H_{21}NO_4 = C_6H_{13}.C_5N(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht bei der Oxydation von Hydrohexyllutidindicarbonsäurediäthylester, in alkoholischer Lösung, durch HNO_2 (JÄCKLE, *A.* 246, 39). — $Pb.C_{15}H_{19}NO_4 + 1^1/_2H_2O$.

Diäthylester $C_{19}H_{29}NO_4 = C_{15}H_{19}NO_4(C_2H_5)_2$. Gelbbraunes Oel (JÄCKLE). — $(C_{19}H_{29}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellorangefarbene Blättchen. Schmelzp.: 141°.

6. Säure $C_nH_{2n-7}NO_5$ der Basen $C_nH_{2n-5}N$.

Trioxypikolinsäure (Oxykomenaminsäure) $C_6H_5NO_5 + H_2O = (OH)_3.C_5HN.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxykomensäure $C_6H_4O_6$ (s. Bd. II, S. 1262) mit Ammoniak auf 150° (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 290). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung. In der wässerigen Lösung erzeugen NH_3 und $BaCl_2$ eine kornblumenblaue Fällung. In der alkoholischen Lösung der Säure bewirkt alkoholisches Kali eine blaue Fällung, die sich unter Wasser unter Entfärbung löst.

Oxykomenaminsäure löst sich leicht in Mineralsäuren, ohne sich mit ihnen zu verbinden. Liefert mit Bromwasser Bromoxykomenaminsäure und mit KNO_3 Azoncarbonsäure (s. u.).

Bromoxykomenaminsäure $C_6H_4BrNO_5 + 2H_2O = (OH)_3.C_5BrN.CO_2H + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen von Komenaminsäure $C_6H_5NO_4$ oder besser von Oxykomenaminsäure mit Wasser und Brom (OST, *J. pr.* [2] 27, 266). — Haarfeine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid in grün und gelbroth übergeht. Reducirt aus $AgNO_3$ sofort Silber. Liefert mit NH_3 und $BaCl_2$ einen farblosen Niederschlag, der an der Luft rasch blaugrün wird.

Trioxypikolinsäurechinon (Azoncarbonsäure) $C_6H_3NO_5 + 2H_2O = OH.C_5HNO(O_2).CO_2H + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (1 Thl.) HNO_3 in ein Gemisch aus (1 Thl.) Oxykomenaminsäure und absolutem Aether (OST, *J. pr.* [2] 27, 267). Man lässt über Nacht kalt stehen, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn aus lauwarmem Wasser oder Eisessig um. — Orangerothe Täfelchen. Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, etwas schwerer in Eisessig, nicht in Aether. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird von SO_2 leicht zu Oxykomenaminsäure reducirt. Färbt die Haut ähnlich wie Pyromekazon.

7. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-9}NO_5$ der Basen $C_nH_{2n-5}N$.

1. Säuren $C_7H_5NO_5$.

1. **α-Oxyisocinchomeronsäure** $OH.C_5H_2N(CO_2H)_2$ ($N:CO_2H:CO_2H:OH = 1:2:5:6$). *Bildung.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Pyα-Pyα-Dichinolyl $C_{18}H_{12}N_2$ oder von Kyklothraustinsäure $C_{17}H_{12}N_2O_3$ mit $KMnO_4$ (WEIDEL, STRACHE, *M.* 7, 292). — *Darstellung.* Siehe Kyklothraustinsäure. Das saure Filtrat vom Braunsteinniederschlage destillirt man im Kohlensäurestrome und krystallisirt die hierbei sich ausscheidende Oxyisocinchomeronsäure erst aus Wasser und dann wiederholt aus verdünnter HCl um. — Kleine, glasglänzende Körner. Schmilzt unter Zersetzung bei 287—289°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Alkohol. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Wasser auf 250°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Eisessig (und etwas Essigsäureanhydrid) auf 210°, in CO_2 und α-Oxynikotinsäure $C_6H_5NO_3$. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. $FeSO_4$ bewirkt eine intensive gelbe Färbung. — $Ba.C_7H_3NO_5$. Feine, seidglänzende Nadeln, erhalten aus der freien Säure und $BaCl_2$. Kaum löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, kaum löslich in Wasser.

2. **Oxychinolinsäure** $OH.C_5H_2N(CO_2H)_2$ [$N:CO_2H:CO_2H:OH = 1:2:3:6$ (?)]. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Chinolinsäure mit 5 Thln. KOH und wenig Wasser (KÖNIGS, G. KÖRNER, *B.* 16, 2158). — Kleine, derbe Krystalle (aus verdünnter H_2SO_4). Wird gegen 254° schwarz, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem, schwer in absolutem Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 195°, in CO_2 und Oxypyridincarbonsäure. Starke Säure; ihre wässerige Lösung giebt mit Metallsalzen Niederschläge. Das Silbersalz entwickelt beim Erhitzen 1,2-Oxypyridin. — $Ba(C_7H_4NO_5)_2 + 4H_2O$. Wird durch Fällen einer wässerigen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ erhalten. Krystallisirt (aus heifsem Wasser in Nadeln. — $Ag.C_7H_4NO_5$ (bei 105°). Scheidet sich aus einer wässerigen Lösung der Säure, auf Zusatz von $AgNO_3$, in langen, schwer löslichen Nadeln ab.

Methyläthersäure $C_8H_7NO_5 = CH_3O.C_5H_2N(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von γ-Amidocarbostyrilmethyläther mit $KMnO_4$ (FEER, KÖNIGS, *B.* 18, 2398). — Lange Nadeln. Schmilzt bei 140° unter Gasentwickelung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120°, in CH_3Cl und Oxychinolinsäure. — $Ag.C_8H_6NO_5 + C_8H_7NO_5$ (bei 100°). Nadeln (aus Wasser).

3. **Chelidamsäure** ($N:CO_2H:OH:CO_2H = 1:2:4:6$) s. Bd. II, S. 1265.

2. m-Pyridintartronsäure $C_8H_7NO_5 = C_5H_4N.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Pilocarpinnitrat durch (6 Mol.) $KMnO_4$ (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 228). — Syrupartig. Wird von $KMnO_4$ zu m-Pyridincarbonsäure oxydirt. — $Ba.C_8H_5NO_5$. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $C_8H_5NO_5(Cu.OH)_2 + H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Ag_2.C_8H_5NO_5$. Niederschlag.

3. Lutidondicarbonsäure $C_9H_9NO_5$ s. Bd. II, S. 1273.

8. Tricarbonsäuren der Pyridinbasen $C_nH_{2n-11}NO_6 = C_nH_{2n-8}N(CO_2H)_3$.

1. Säuren $C_8H_5NO_6 = C_5H_2N(CO_2H)_3$.

1. v-(α-)**Pyridintricarbonsäure** (Carbocinchomeronsäure) $C_8H_5NO_6 + 1^1/_2 H_2O$. ($N : CO_2H : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 3 : 4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Chinin, Conchinin, Cinchonin, Cinchonidin mit $KMnO_4$ (HOOGEWERFF, DORP, *A.* 204, 81; RAMSAY, DOBBIE, *So.* 35, 189); bei der Oxydation von Cinchonin mit Salpetersäure (WEIDEL, *A.* 173, 101; *B.* 12, 415) oder von Cinchoninsäure mit $KMnO_4$ (SKRAUP, *A.* 201, 308). Bei der Oxydation von Lepidin (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 13, 1640), Methylchinolinsäure (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 2, 19) oder α-Oxycinchoninsäure (WEIDEL, COBENZL, *M.* 1, 865) mit $KMnO_4$. Bei der Oxydation von Papaverin (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 397) oder β-Lutidincarbonsäure (MICHAEL, *B.* 18, 2027) durch $KMnO_4$. — *Darstellung.* Man kocht Cinchonidin oder Chinidin mit etwas Kalilauge und Chamäleonlösung, bis diese nicht mehr einwirkt. Die Chamäleonlösung wird in kleinen Portionen zugesetzt und jedesmal gewartet, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Dann wird vom Braunstein abfiltrirt, das Filtrat mit HNO_3 neutralisirt und stark eingedampft. Man filtrirt den ausgeschiedenen Salpeter ab, fällt mit Baryumnitrat und zerlegt den Niederschlag genau mit H_2SO_4. Aus der Lösung krystallisirt zunächst Pyridintricarbonsäure, die man von einer Beimengung von Oxalsäure, durch Umkrystallisiren aus Wasser, befreit (HOOGEWERFF, DORP). — Durchsichtige, rhombische Tafeln. Verliert bei 115—120° das Krystallwasser und schmilzt dann, bei raschem Erhitzen, unter Zersetzung, bei 249—250° (S.). 1 Thl. der wasserhaltigen Säure löst sich bei 15° in 83,9 Thln., bei 9,75° in 95,5 Thln., bei 8,5° in 103,2 Thln. Wasser (H., D.). Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether und Benzol. Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 2, 902. Giebt mit Eisenvitriol eine schwache rothe Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen auf 180° oder besser durch Kochen mit Eisessig, in CO_2 und Cinchomeronsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit CH_3J und Holzgeist auf 100°, in CO_2 und Methylcinchomeronsäure (Apophyllensäure). Wird von Natriumamalgam in CH_3 und Cinchonsäure $C_7H_6O_5$ gespalten. Wird von koncentrirter HNO_3 und alkalischer Chamäleonlösung kaum angegriffen, wird aber von saurer Chamäleonlösung rasch oxydirt. — $K_3.C_8H_2NO_6 + 3H_2O$. Blättchen (H., D.). Zerfliefslich; unlöslich in Alkohol (D., R.). — $Ca_3(C_8H_2NO_6)_2 + 14H_2O$. Warzen (H., D.). Hält $13H_2O$ (S.). Schwer löslich in Wasser. Wird erst bei 250° wasserfrei. Hinterlässt, beim Behandeln mit Essigsäure, das krystallinisch-faserige Salz $Ca.C_8H_3NO_6 + 2^1/_2 H_2O$ (S.). – $Ba_3(C_8H_2NO_6)_2 + 16H_2O$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Baryumacetat als fast unlöslicher Niederschlag erhalten. Durch Fällen der freien Säure mit Baryumacetat dargestellt, hält es meist $12H_2O$ (H., D.). — $Cd_3.(C_8H_2NO_6)_2 + 6H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure (WEIDEL). — $Cu.C_8H_3NO_6 + 3^1/_2 H_2O$. Wird durch Fällen der Säure mit $CuCl_2$ u. s. w. in hellblauen, mikroskopischen, hexagonalen Prismen erhalten; bei Gegenwart von etwas Salzsäure wird das Salz $Cu(C_8H_4NO_6)_2 + 2H_2O$ gefällt. Mit Kupferacetat wird das neutrale Salz $Cu_3(C_8H_2NO_6)_2 + 9H_2O$ als hellblauer, schleimiger Niederschlag erhalten (S.). — $Ag_3.C_8H_2NO_6 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag (H., D.). Bläht sich beim Erhitzen sehr stark auf und hinterlässt eine theeblätterähnliche, schwarzgrüne Masse. Aus der Auflösung dieses Salzes in verdünnter, kochender Salpetersäure krystallisirt das Salz $Ag_2.C_8H_3NO_6 + H_2O$ (S.). Dasselbe Salz erhält man durch Fällen der freien Säure mit $AgNO_3$ (H., D.). Wird die Lösung des neutralen Salzes in verdünnter Salpetersäure eingedampft, so erhält man das Salz $Ag.C_8H_4NO_6.C_8H_5NO_6 + 2^1/_2 H_2O$ in zugespitzten Säulchen (H., D.). — $C_8H_5NO_6.HCl$. Krystallpulver, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von α-Pyridintricarbonsäure in Holzgeist (ROSER, *A.* 234, 125; vgl. DOBBIE, RAMSAY, *Soc.* 35, 189). Verliert an der Luft HCl. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung hinterbleibt freie Pyridintricarbonsäure.

Chlorid. *Darstellung.* Aus der Säure und PCl_5 (SKRAUP). — Siedep.: 205—206° bei 40 mm. Zerfällt mit Wasser heftig in HCl und Pyridintricarbonsäure.

2. **Berberonsäure** $C_8H_5NO_6 + H_2O$ ($N:CO_2H : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 4 : 5$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Berberin mit HNO_3 (WEIDEL, *B.* 12, 410; FÜRTH, *M.* 2, 416). — *Darstellung.* Nan übergiefst 1 Thl. Berberin mit 8—10 Thln. koncentrirter Salpetersäure, mäfsigt die nach einiger Zeit eintretende heftige Reaktion durch Kühlen und kocht dann, bis keine salpetrigen Dämpfe mehr auftreten. Dann verdunstet man die Lösung zum Syrup, saugt nach einigen Tagen die gebildeten Krystalle ab, krystallisirt die Säure zunächst aus Wasser um und bindet sie dann an Kalk. Das Kalksalz wird durch verdünnte Salzsäure zerlegt. — Trikline Prismen. Wird bei 215° roth und schmilzt bei

243° (F.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, namentlich auf Zusatz einiger Tropfen Säure. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Liefert mit HCl eine krystallisirte Verbindung, die sich bei 100° zersetzt. Giebt mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung und mit Bleizucker einen unlöslichen Niederschlag. Zerfällt, beim Erhitzen auf 215°, in CO_2 und Nikotinsäure; ebenso das Dikaliumsalz, bei 285°. Das Monokaliumsalz zerfällt bei 275° und ebenso die freie Säure bei 243° in CO_2 und Isonikotinsäure. Durch Erhitzen von Berberonsäure mit Eisessig auf 140° wird Beronsäure (Pyridindicarbonsäure) gebildet. — $K.C_8H_4NO_6 + 1^1/_2 H_2O$. Glänzende Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, unlöslich in Alkohol (FÜRTH). — $K_2.C_8H_3NO_6 + 3H_2O$. Glänzende, rhombische Tafeln (F.). — $K_3.C_8H_2NO_6 + 4^1/_2H_2O$. Grofse Prismen; leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Sehr zerfliefslich (F.). — $Ca_3(C_8H_2NO_6)_2 + 8H_2O$. Kleine, glänzende Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, fast unlöslich in Wasser. — $Cd_3(C_8H_2NO_6)_2 + 4H_2O$. Atlasglänzende Nadeln, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — $Ag_3.C_8H_2NO_6$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

3. **β-Carbocinchomeronsäure** $C_8H_5NO_6 + 3H_2O$ ($N:CO_2H:CO_2H:CO_2H = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Erhitzen des Dikaliumsalzes der Pyridinpentacarbonsäure auf 220°, bis 2 Mol. CO_2 entwichen sind (WEBER, *A.* 241, 16). Man löst den Rückstand in Wasser, fällt mit $AgNO_3$ und zerlegt das Silbersalz durch HCl oder H_2S. Aus der Lösung krystallisirt zunächst Cinchomeronsäure. — Tafelförmige Blättchen. Wird bei 115° wasserfrei und schmilzt dann bei 261° unter Verkohlung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Cu_3(C_5H_2NO_6)_2 + 2C_5H_3NO_6.Cu + 24H_2O$. Wird durch Fällen des mit Essigsäure schwach angesäuerten Ammoniaksalzes durch Kupferacetat als ein dunkelblauer, krystallinischer Niederschlag erhalten. — $Ag_3.C_5H_2NO_6 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

4. (s-)β-**Pyridintricarbonsäure** (Trimesitinsäure) $C_8H_5NO_6 + 2^1/_2H_2O$ ($N:CO_2H:CO_2H:CO_2H = 1:2:4:6$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Pikolindicarbonsäure (Uvitoninsäure) (BÖTTINGER, *B.* 13, 2048; *A.* 229, 248) oder Aniluvitoninsäure (B., *B.* 14, 134) mit $KMnO_4$. — Langgestreckte Tafeln (aus schwefelsäurehaltigem Wasser) oder sehr lange Nadeln (B., *B.* 14, 69). Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann unter Zersetzung bei 244°. Sehr leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenvitriol eine violettrothe Färbung und mit Kupferacetat eine grünlichblaue Fällung.

Salze: BÖTTINGER, *B.* 17, 94. — $Ca.C_8H_3NO_6 + 2^1/_2H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit Calciumacetat. Unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure. — $Ba_3(C_8H_2NO_6)_2 + 2H_2O$. Die freie Säure liefert mit Baryumacetat einen voluminösen, amorphen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in feine Nadeln umwandelt. Das Salz ist unlöslich, selbst in heifsem Wasser. Krystallisirt auch mit $3^1/_2H_2O$, von denen $2^1/_2H_2O$ bei 120° entweichen. — $Cu.C_8H_3NO_6 + 3H_2O$. Grünblauer Niederschlag, erhalten durch Kochen des Ammoniaksalzes mit Kupferacetat. — $Ag_3.C_8H_2NO_6 + H_2O$. Gelatinöser Niederschlag, der beim Erwärmen sich in ein Krystallpulver umwandelt.

s-Dibrompyridintricarbonsäure $C_8H_3Br_2NO_6 + 4H_2O = C_5(N.CO_2H.Br.CO_2H.Br.CO_2H) + 4H_2O$. *Bildung.* Bei 5tägigem Erwärmen von s-Dibromcollidin $C_5(N.CH_3.Br.CH_3.Br.CH_3)$ mit (etwas mehr als 6 Mol.) Chamäleonlösung (PFEIFFER, *B.* 20, 1347). Man filtrirt, verdunstet das mit HCl angesäuerte Filtrat zur Krystallisation, fällt das auskrystallisirte (und aus H_2O umkrystallisirte) saure Kaliumsalz durch $AgNO_3$ und zerlegt das Silbersalz durch H_2S. — Stark glänzende, platte Nadeln. Wird bei 105° wasserfrei und schmilzt dann bei 204—206° unter Zersetzung. Zerfällt oberhalb 165° in CO_2 und s-Dibrompyridin. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Aether. Schmeckt adstringirend bitter. $FeSO_4$ erzeugt eine karminrothe Färbung. Bleibt beim Kochen mit Eisessig unverändert. — $K.C_8H_2Br_2NO_6 + C_8H_3Br_2NO_6 + 6H_2O$. Glänzende Nadeln. Löst sich leicht nur in heifsem Wasser. — $Cu_3(C_8Br_2NO_6)_2 + {}^1/_2H_2O$. Hellblaues Krystallpulver. — $Ag_3.C_8Br_2NO_6 + H_2O$. Amorpher Niederschlag, der rasch krystallinisch wird.

5. γ-**Pyridintricarbonsäure** (Carbodinikotinsäure) $C_8H_5NO_6 + 1^1/_2H_2O$ oder $+ 2H_2O(?)$ ($N:CO_2H:CO_2H:CO_2H = 1:2:3:5$). *Bildung.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 3 g β-Chinolincarbonsäure $C_9H_6N.CO_2H$ in Kalilauge mit 13,5 g $KMnO_4$ (in 3procentiger Lösung) (RIEDEL, *B.* 16, 1615). Man erwärmt, filtrirt, säuert das Filtrat mit etwas Essigsäure an und fällt durch viel Kupferacetat. Das Kupfersalz wird durch H_2S zerlegt. Beim Behandeln von α-Methyldinikotinsäure $C_5[N.CH_3.CO_2H.H.CO_2H.H)$ mit einem geringen Ueberschuss an $KMnO_4$ (WEBER, *A.* 241, 11). Bei der Oxydation von Dimethyläthylpyridin (dargestellt aus Propionaldehyd und Paraldehyd) durch $KMnO_4$ (DÜRKOPF, SCHLAUGK, *B.* 21, 835, 2707) — Kugelige Aggregate. Schmelzp.: 323°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch $FeSO_4$ roth gefärbt. Zerfällt,

bei längerem Erhitzen auf 150°, in CO_2 und s-Pyridindicarbonsäure. Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 2, 902. — $Ba_3(C_8H_2NO_4)_2 + 5H_2O$. Niederschlag. — Das Kupfersalz ist ein blauer krystallinischer Niederschlag, der sich sehr wenig in verdünnter Essigsäure löst.

6. 1—2, 3, 6 - **Pyridintricarbonsäure** $C_8H_5NO_6 + 2H_2O$ (N : CO_2H : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 3 : 6). *Bildung.* Beim Behandeln von Dimethylnikotinsäure (N : CH_3 : CO_2H : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 6) mit $KMnO_4$ (WEISS, *B.* 19, 1309). Man fällt die gebildete Säure durch $AgNO_3$ und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. Ist die erhaltene Säure noch kalihaltig, so muss die Fällung durch $AgNO_3$ (und NH_3) wiederholt werden. — Feine Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt etwas oberhalb 100° im Krystallwasser und fängt von 130° an, CO_2 zu verlieren. Zerfällt bei 160° in CO_2 und Isocinchomeronsäure. Aeufserst löslich in Wasser. Das NH_3-Salz giebt mit $FeSO_4$ eine karminrothe Färbung und mit $FeCl_3$ einen gelblich weifsen Niederschlag. — $K.C_8H_4NO_6 + 2C_8H_5NO_6 + 5H_2O$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ca_3(C_8H_2NO_6)_2 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, kaum löslich in Wasser. — $Pb_3(C_8H_2NO_6)_2 + 5H_2O$. Niederschlag.

2. Säuren $C_9H_7NO_6 = CH_3.C_5HN(CO_2H)_3$.

1. **Pikolintricarbonsäure** $C_9H_7NO_6 + 2H_2O$ (N : CO_2H : CH_3 : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 4 : 5 : 6). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Flavenol $C_{16}H_{13}NO$ in sehr verdünnter Natronlauge mit einer kalt gesättigten Lösung von 9 Thln. $KMnO_4$ in Wasser (O. FISCHER, BESTHORN, *B.* 16, 71; 17, 2926). Man neutralisirt die (filtrirte) Lösung mit HNO_3, fällt mit Bleinitrat und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. Bei 1—2tägigem Erwärmen einer wässerigen ($^1/_2$procentigen Lösung von collidincarbonsaurem Kalium mit (1 Mol.) $KMnO_4$ (R. MICHAEL, *A.* 225, 140). $C_9H_{10}NO_2.K + 4KMnO_4 = C_9H_4NO_6.K_3 + 4MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$. — Feine Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei, bräunt sich bei 210—220° und schmilzt unter starkem Schäumen bei 238° (M.). Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Pyridintetracarbonsäure $C_9H_5NO_8$. Die koncentrirte wässerige Lösung wird durch $FeSO_4$ dunkelbraunroth gefärbt. — Das Ca-, und Pb-Salz sind schwer lösliche Niederschläge. Verbindet sich nicht mit Mineralsäuren; bildet kein Platinsalz. — $Ba_3(C_9H_4NO_6)_2$ (bei 50°). Amorpher Niederschlag. — $Ag_3.C_9H_4NO_6$. Gelatinöser Niederschlag, der beim Kochen dichter wird.

2. **α-Methylcarbodinikotinsäure** $C_9H_7NO_6 + H_2O = C_5[N.CO_2H.CO_2H.H.CO_2H.CH_3] + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung des Kaliumsalzes der αα-Dimethylnikotinsäure $C_5[N.CH_3.CO_2H.H.CO_2H.CH_3]$ mit (einem kleinen Ueberschuss an) $KMnO_4$ (WEBER, *A.* 241, 6). Man versetzt die filtrirte alkalische Lösung mit Essigsäure bis zu deutlich saurer Reaktion, fällt kochend heifs mit $BaCl_2$ und zerlegt das ausgefällte Salz durch verdünnte H_2SO_4. — Kugelige Aggregate. Verliert schon von 120° an CO_2. Schmilzt bei 226° unter Aufschäumen. Zerfällt bei 150° in CO_2 und α-Methyldinikotinsäure. Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 2, 903. — $K.C_9H_6NO_6 + C_9H_7NO_6 + 6H_2O$. Wird aus dem neutralen Salze durch HCl gefällt. Kugelige Aggregate. Verliert bei 105° das Krystallwasser und bei 150° 2 Mol. CO_2. — $Ag.C_9H_6NO_6 + 2H_2O$. Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

3. γ-**Methylcarbodinikotinsäure** $C_9H_7NO_6 + 1—2H_2O = C_5[N.CO_2H.CO_2H.CH_3.CO_2H.H] + 1—2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben v-Pyridintetracarbonsäure, bei der Oxydation der αγ-Dimethyldinikotinsäure $C_5[N.CH_3.CO_2H.CH_3.CO_2H.H]$ mit $KMnO_4$ (WEBER, *A.* 241, 25). Unterscheidet sich von der letzteren Säure durch geringere Löslichkeit in Wasser. — Krystallisirt aus heifs gesättigten, wässerigen Lösungen, bei raschem Erkalten, mit $1H_2O$ in langen, verfilzten Nadeln. Bei langsamem Verdunsten entstehen Prismen mit $2H_2O$. Wird bei 120° wasserfrei, färbt sich bei 204—205° gelb und wird, höher erhitzt, schwarz. Zersetzt sich bei 258—260° völlig unter heftiger Gasentwickelung und Aufschwellen. Wird durch $FeSO_4$ intensiv dunkelroth gefärbt. Das Calciumsalz entwickelt, beim Glühen, p-Pikolin. — Das Ammoniaksalz giebt mit $CdSO_4$, beim Erwärmen, einen krystallinischen Niederschlag, der beim Erkalten verschwindet.

3. Lutidintricarbonsäuren $C_{10}H_9NO_6 = (CH_3)_2.C_5HN(CO_2H)_3$.

1. αγ-**Dimethylcarbodinikotinsäure** $C_{10}H_9NO_6 + 2H_2O.C_5[N.CO_2H.CO_2H.CH_3.CO_2H.CH_3] + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen einer Lösung von 28,5 g scharf getrocknetem, collidindicarbonsaurem Kalium und 31,6 g $KMnO_4$ in 1—$1^1/_2$ l Wasser (HANTZSCH, *A.* 215, 53). $C_8H_9N(CO_2H)_2 + O_3 = C_7H_6N(CO_2H)_3 + H_2O$. Man unterhält das Kochen 1—2 Stunden lang, indem gleichzeitig CO_2 durchgeleitet wird. Dann wird die filtrirte Lösung stark eingeengt, mit $Hg_2(NO_3)_2$ (WEBER, *A.* 241, 20) gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung krystal-

lisirt Lutidintricarbonsäure, die man, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, von einem Gehalte an Collidindicarbonsäure befreit. — Krusten, aus mikroskopischen Rhomboëdern gebildet. Wird bei 120° wasserfrei, bräunt sich bei 200° und schmilzt bei 212° unter stürmischer Entwickelung von CO_2. In Wasser etwas schwerer löslich, als Collidindicarbonsäure. Zerfällt bei 175° in CO_2 und $\alpha\gamma$-Dimethyldinikotinsäure $C_5[N.H.CO_2H.CH_3.CO_2H.CH_3]$. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und 2,4-α-Lutidin. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Die neutralen Metallsalze sind in Wasser meist leicht löslich. Giebt mit HCl eine sehr lösliche, schwer krystallisirende Verbindung. — $K.C_{10}H_8NO_6 + 2H_2O$. Glänzende Blättchen. Reagirt sauer. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Mg_3(C_{10}H_6NO_6)_2 + 10H_2O$. Amorph. — $Ca_3.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Gallertartig ausfallende, amorphe Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba_3.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (?). Mikroskopische Nadeln. — $Ag_3.\bar{A}$. Schleimiger Niederschlag.

2. **Lutidintricarbonsäure** $(CH_3)_2.C_5N(CO_2H)_3 + H_2O(N.CH_3.CO_2H.CO_2H.CO_2H.CH_3)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Benzylidencollidindicarbonsäure $C_6H_5.CH:CH.C_5N(CH_3)_2(CO_2H)_2$ in Kali mit $KMnO_4$ (EPSTEIN, *A.* 231, 11). Man fällt die filtrirte Lösung partiell mit HCl; erst scheidet sich Benzoësäure aus und dann Lutidintricarbonsäure. Letztere wird mit Alkohol und Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. — Schiefwinkelige Prismen (aus Wasser). Bräunt sich von 220° an; zersetzt sich bei stärkerer Hitze, ohne zu schmelzen. 1000 Thle. Wasser lösen bei 8° 1,78 g Säure. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und 2,6-Dimethylpyridin. — $Pb_3(C_{10}H_6NO_6)_2 + 6H_2O$. Niederschlag. — $Cu(NH_4).C_{10}H_6NO_6 + 4H_2O$. Blaue Krystalle, erhalten aus dem Ammoniaksalz mit $CuSO_4$. — $Ag_3.C_{10}H_6NO_6 + 3H_2O$. Niederschlag. — $C_{10}H_9NO_6.HCl$. Lange Spiefse, erhalten durch Kochen der Säure mit sehr viel rauchender Salzsäure. Geben an Wasser und Alkohol die Salzsäure ab.

9. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-13}NO_8$ der Pyridinbasen.

1. Säuren $C_9H_5NO_8 = C_5HN(CO_2H)_4$.

1. **v-Pyridintetracarbonsäure** $C_9H_5NO_8 + 2-3H_2O = C_5[N.CO_2H.CO_2H.CO_2H.CO_2H.H]$. *Bildung.* Entsteht, neben γ-Methylcarbodinikotinsäure, bei der Oxydation von $\alpha\gamma$-Dimethyldinikotinsäure $C_5[N.CH_3.CO_2H.CH_3.CO_2H.H_2]$ durch $KMnO_4$ (WEBER, *A.* 241, 22). — Krystallkrusten oder durchsichtige Prismen. Wird bei 115° wasserfrei; verliert bei 160° 1 Mol. CO_2, unter Bildung von β-Carbocinchomeronsäure. Wird durch $FeSO_4$ intensiv dunkelroth gefärbt. Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 2, 903. — $Ba_2.C_9HNO_8 + 4H_2O$. Niederschlag. — $Ag_4.C_9HNO_8 + Ag_3.C_9H_2NO_8 + H_2O$. Wird aus einer schwach salpetersauren Lösung der Säure durch $AgNO_3$ als flockiger Niederschlag gefällt, der beim Kochen krystallinisch wird.

2. **α-Pyridintetracarbonsäure** $C_9H_5NO_8 + 2H_2O$ (N : CO_2H : CO_2H : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 4 : 5 : 6). *Bildung.* Bei 4—5tägigem Erwärmen einer ½procentigen, wässerigen Lösung von collidincarbonsaurem Kalium mit (6 Mol.) $KMnO_4$ (R. MICHAEL, *A.* 225, 142). Die abfiltrirte Lösung wird mit HNO_3 genau neutralisirt und stark eingedampft. Man entfernt den auskrystallisirten Salpeter, fällt das Filtrat mit Kupferacetat und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. Entsteht auch bei der Oxydation von Flavenol $C_{16}H_{13}NO$ durch alkalische Chamäleonlösung (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* 17, 2927). — Feine Nädelchen. Verliert bei 115° langsam das Wasser, rascher bei 150°, und schmilzt dann bei 222° unter starker Kohlensäureentwickelung (F., D.). Die bei 100° getrocknete Säure schmilzt bei 187°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen gelblichen, flockigen Niederschlag und mit Eisenvitriol eine braunrothe Färbung. — $Ba_2.C_9HNO_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Pulveriger Niederschlag (M.). Hält bei 170° noch $1H_2O$ zurück (F., T.). — $Ag_4.C_9HNO_8 + H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Niederschlag (F., T.).

3. **s-Pyridintetracarbonsäure** $C_9H_5NO_8 + 2H_2O$ (N : CO_2H : CO_2H : CO_2H = 1 : 2 : 3 : 5 : 6). *Bildung.* Bei der Oxydation von Lutidincarbonsäure mit 4 Mol. $KMnO_4$ (HANTZSCH, WEISS, *B.* 19, 284; WEBER, *A.* 241, 4). Man neutralisirt die alkalische Lösung mit H_2SO_4, lässt das meiste K_2SO_4 auskrystallisiren, fällt dann mit $AgNO_3$ und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Kleine, glänzende Nadeln (aus Wasser). Verliert $1H_2O$ bei 105° und das 2. Mol. bei 120°, aber nicht über H_2SO_4. Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt bei 150° in 2 Mol. CO_2 und s-Pyridindicarbonsäure. Giebt mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung. — $Ca.C_9H_3NO_8 + 2H_2O$. *Bildung.* Aus der freien Säure und $CaCl_2$. — Feine, glänzende Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. Verliert bei 100° nur $1H_2O$. — $Cu_2.C_9HNO_8 + 5H_2O$. Hellblauer, feinpulveriger Niederschlag. — $Ag_4.C_9HNO_8 + 2H_2O$. Voluminöser Niederschlag.

2. γ-Pikolintetracarbonsäure $C_{10}H_7NO_8 + 2H_2O = CH_3.C_5N(CO_2H)_4 + 2H_2O = C_5[N.CO_2H.CO_2H.CH_3.CO_2H.CO_2H] + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen einer wässerigen Lösung von collidindicarbonsaurem Kalium mit 4 Mol. Kaliumpermanganat (HANTZSCH, *A.* 215, 57). $C_8H_9N(CO_2H)_2 + O_6 = C_{10}H_7NO_8 + 2H_2O$. Man dampft die erhaltene Lösung stark ein, übersättigt sie dann mit nicht zu viel HNO_3 und krystallisirt das ausfallende Kaliumsalz wiederholt aus Wasser um. Hierbei scheidet sich zunächst ein saures Salz der Pyridinpentacarbonsäure aus. Das löslichere Dikaliumsalz der Pikolintetracarbonsäure wird mit H_2SO_4 versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. — Glänzende Prismen (aus kalter, wässeriger Lösung). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 199° unter lebhafter Zersetzung. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und p-Pikolin. Die neutralen Salze krystallisiren schlecht oder gar nicht; die neutralen Alkalisalze sind sehr leicht, die sauren Alkalisalze schwerer in Wasser löslich. Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenvitriol eine dunkel weinrothe Färbung. — $K_2.C_{10}H_5NO_8 + 4H_2O$. Grofse, kompakte Tafeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $K.C_{10}H_6NO_8 + 2H_2O$. Scheidet sich beim Versetzen des Dikaliumsalzes mit H_2SO_4 in spiefsigen Nadeln ab. — $Mg_2.C_{10}H_3NO_8 + 6H_2O$. Gleicht dem Calciumsalz. — $Ca_2.C_{10}H_3NO_8 + 4H_2O$. Aeufserst schwer lösliche, kaum krystallinische Masse. Wird erst oberhalb 200° wasserfrei.

10. Pentacarbonsäure der Pyridinbasen $C_nH_{2n-15}NO_{10}$.

Pyridinpentacarbonsäure $C_{10}H_5NO_{10} + 2-3H_2O = C_5N(CO_2H)_5 + 2-3H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen einer wässerigen Lösung von 12 g gut getrocknetem collidindicarbonsaurem Kalium mit 38 g $KMnO_4$ (HANTZSCH, *A.* 215, 62). $C_8H_9N(CO_2H)_2 + O_9 = C_5N(CO_2H)_5 + 3H_2O$. Die erhaltene wässerige Lösung wird stark eingeengt, mit konc. HNO_3 übersättigt und die ausgefällten sauren Kaliumsalze wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Man fällt die Lösung der Kaliumsalze durch $AgNO_3$ und zersetzt das Silbersalz durch H_2S (WEBER, *A.* 241, 15). — Krystallisirt aus Aether mit $2H_2O$, aus Wasser mit $3H_2O$. Undeutlich krystallinisch. Wird bei 120° wasserfrei. Schwärzt sich bei 200° und zersetzt sich völlig bei 220°, ohne zu schmelzen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, äufserst schwer in Aether. Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 2, 903. Beim Erhitzen des Dikaliumsalzes auf 220° entstehen Cinchomeronsäure und β-Carbocinchomeronsäure. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Pyridin. Beim Erhitzen mit Brom auf 170° wird 1,3,5-Dibrompyridin gebildet. Wird von $KMnO_4$ langsam zu Oxalsäure oxydirt. Die neutralen Alkalisalze geben mit überschüssigem Eisenvitriol eine dunkelrothe Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure erst intensiver wird, dann aber langsam ins violette übergeht; zuletzt entsteht ein violetter Niederschlag. Sehr starke Säure; die freie Säure giebt mit $BaCl_2$ einen Niederschlag des neutralen Baryumsalzes. Auch mit Acetaten entstehen neutrale Salze der Pyridinpentacarbonsäure. Charakteristisch sind die unlöslichen Doppelsalze mit Alkali und Kalk oder Blei. Verbindet sich nicht mit HCl.

Salze: HANTZSCH. — $K_2.C_{10}H_3NO_{10} + 3\frac{1}{2}H_2O$ (WEBER, *A.* 241, 16). — $K_3.C_{10}H_2NO_{10} + 3\frac{1}{2}$ oder $4H_2O$. Ist in den Mutterlaugen von der Darstellung des Tetrakaliumsalzes enthalten. Glänzende Würfel. — $K_4.C_{10}HNO_{10} + 2$ oder $3H_2O$. Wird durch Versetzen des neutralen Kaliumsalzes mit HNO_3 erhalten. Glänzende Nadeln. Bläht sich beim Erhitzen schlangenförmig auf. — $K_5.C_{10}NO_{10}$. Wird durch Verdunsten des sauren Salzes mit Kaliumacetat bereitet. Feinkrystallinisches Pulver. Aeufserst löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Doppelsalz mit Kaliumoxalat $K.C_{10}H_4NO_{10} + K.C_2HO_4 + 5H_2O$. Entsteht beim Behandeln von collidindicarbonsaurem Kalium mit überschüssigem $KMnO_4$ und Ansäuren der Lösung mit viel HNO_3. Dicke, starkglänzende, rhombische (?) Prismen. — $Mg_5(C_{10}NO_{10})_2 + 12H_2O$. — $Ca.C_{10}H_3NO_{10} + \frac{1}{2}H_2O$. Schwer lösliches, sandiges Krystallpulver, erhalten durch Verdunsten der freien Säure mit $CaCl_2$. — $Ca_5.(C_{10}NO_{10})_2 + 6H_2O$. Aeufserst schwer lösliches, unkrystallinisches Pulver. — $NH_4.Ca_2.C_{10}NO_{10} + 5H_2O$. Völlig unlöslicher Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit ammoniakalischer Chlorcalciumlösung. Geht bei 150° über in das Salz $Ca_2.C_{10}HNO_{10}$. Liefert, beim Kochen mit Natron- oder Kalilauge, analog konstituirte, unlösliche, amorphe Doppelsalze. — $Ba_5(C_{10}NO_{10})_2 + 11H_2O$. Schwerer, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen der freien Säure mit $BaCl_2$. Fällt aus sehr verdünnten Lösungen langsam als mikrokrystallinisches Pulver nieder. — $Ag_4.C_{10}HNO_{10} + 2H_2O$ (WEBER).

11. Ketone der Pyridincarbonsäuren.

1. Pyridon $C_5H_5NO = NH\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}\right\rangle CO$ s. S. 672.

2. β-Methylpyridylketon $C_7H_7NO = CH_3.CO.C_5H_4N$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemisches aus 3 Mol. nikotinsaurem Kalk und 4 Mol. essigsaurem Kalk (ENGLER, KIBY, *B.* 22, 597). Man fraktionnirt das Produkt, bindet den bei 200—260° siedenden Antheil an Phenylhydrazin und zerlegt das Phenylhydrazinderivat durch HCl. — Flüssig. Siedep.: 220°. Leicht löslich in Säuren. — $C_7H_7NO.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 158°. Löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in feinen Nadeln.

Hydroxylaminderivat $C_7H_8N_2O = CH_3.C(N.OH).C_5H_4N$. Krystalle (aus Benzol) (ENGLER, KIBY, *B.* 22, 599). — $C_7H_8N_2O.HCl$. Entsteht durch Vermischen von Methylpyridylketon mit $NH_3O.HCl$. — Schmelzp.: 204°.

3. Phenylpyridylketon $C_{12}H_9NO = C_5H_4N.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Benzoylpikolinsäure (BERNTHSEN, METTEGANG, *B.* 20, 1209). — Flüssig. Siedep.: 207°. Liefert bei der Oxydation Pyridin-m-Carbonsäure. Liefert mit Phenylhydrazin ein bei 143,5° schmelzendes Derivat. — $(C_{12}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$.

E. Basen $C_nH_{2n-7}N$.

Die Basen $C_nH_{2n-7}N$ entstehen meist durch Anlagen von Wasserstoff an wasserstoffärmere Basen. Die Chinolinbasen $C_nH_{2n-11}N$ nehmen, beim Behandeln mit Sn und HCl, vier Atome Wasserstoff. Die Indolbasen $C_nH_{2n-9}N$ nehmen, beim Behandeln mit Zinkstaub und HCl, zwei Atome Wasserstoff auf. α- und β-Naphtylamin $C_{10}H_7.NH_2$ gehen, durch Erhitzen mit Fuselöl und Natrium, in Basen $C_{10}H_{13}N$ über, ebenso die Naphtonitrile $C_{10}H_7.CN$ in Basen $C_{10}H_7.CH_2.NH_2$.

Isomere Reihe von Basen s. Bd. II, S. 390.

1. Base C_6H_5NO s. Phenylsenföl Bd. II, S. 288.

2. Benzylenimide $C_7H_7N = C_6H_4\langle{NH \atop CH_2}\rangle$. 1. **o-Derivat.** *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Nitrobenzylchlorid mit salzsaurem Zinnchlorür (LELLMANN, STICKEL, *B.* 19, 1611). — Graugelbes, amorphes Pulver. Löslich in $CHCl_3$ und Eisessig. Die Lösung in HCl ist dunkelweinroth und fluorescirt. — $(C_7H_7N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothbraunes, amorphes Pulver.

2. **p-Derivat.** *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Nitrobenzylchlorid mit salzsaurem Zinnchlorür (LELLMANN, STICKEL, *B.* 19, 1612). — Amorph. — $C_7H_7N.HCl$. — $(C_7H_7N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothbraunes, amorphes, unlösliches Pulver.

3. Basen C_8H_9N.

1. **o-Allylpyridin** $C_3H_5.C_5H_4.N$. *Bildung.* Durch Erhitzen von o-Pikolin mit Paraldehyd auf 250—260° (LADENBURG, *A.* 247, 26). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 189—190°; spec. Gew. = 0,9595 bei 0°. Geht durch Oxydation in Pikolinsäure über. Mit Natrium und Alkohol entsteht Coniin $C_8H_{17}N$. — $(C_8H_9N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Sehr schwer in H_2O lösliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 185—186°. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 135—136°.

2. **Amidostyrol** s. Styrol, Bd. II, S. 390.

3. **Hydro-Pr-1-Methylindol** $C_6H_4\langle{CH_2 \atop N(CH_3)}\rangle CH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Pr-1-Methylindol mit Zinkstaub und konc. HCl (WENZING, *A.* 239, 246). — Flüssig. Siedep.: 216° (i. D.) bei 728 mm. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (im Vakuum getrocknet). Gelber, aus Nädelchen bestehender Niederschlag. — Das Oxalat schmilzt bei 103—105°. — Das Pikrat krystallisirt aus Benzol in gelben, rautenförmigen Tafeln, die bei 155° schmelzen.

4. Basen $C_9H_{11}N$.

1. **Hydromethylketol** s. Py-2-Methylindol C_9H_9N.

2. **Tetrahydrochinoline** $C_9H_{11}N$. a. Aus Chinolin. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinolin mit Zn und HCl (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 12, 1481) oder besser mit Sn und HCl (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2400), mit Natriumamalgam (KÖNIGS, *B.* 14, 100) (oder Natrium (WEIDEL, GLÄSER, *M.* 7, 328). Beim Eintragen von Natrium in eine siedende, alkoholische Lösung von Carbostyril $C_9H_6N.OH$ (KNORR, KLOTZ, *B.* 19, 3302). — *Dar-*

stellung. In eine warme Lösung von 1 Thl. Chinolin in 30 Thln. starker Salzsäure trägt man allmählich 3—3½ Thle. Zinn ein, verjagt die überschüssige Salzsäure und destillirt mit koncentrirter Natronlauge im Dampfstrome, bis das Destillat, auf Zusatz von verdünnter H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$, keine dunkle Färbung mehr giebt. Das im Destillat befindliche Gemisch von Chinolin und Tetrahydrochinolin löst man in trockenem Aether und leitet Salzsäuregas ein, wodurch salzsaures Tetrahydrochinolin gefällt wird, das man aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (L. HOFFMANN, KÖNIGS, *B.* 16, 728). — Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln und schmilzt bei Zimmertemperatur. Siedep.: 244° (W.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser leichter löslich als Chinolin. Giebt mit salpetriger Säure einen Nitrosokörper. Zersetzt sich beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr unter Bildung von Indol und Chinolin. Wird von $KMnO_4$ zu Oxalsäure oxydirt. Mit Chromsäuregemisch u. s. w. entsteht Chinolin. Brom wirkt zunächst substituirend; überschüssiges Brom erzeugt Tribromchinolin. Beim Erhitzen mit 8—10 Thln. Vitriolöl auf 220° werden Chinolin und Chinolindisulfonsäure gebildet. Bildet mit Pyα-Pyα-Dichinolyl eine intensiv gelbe, unbeständige Verbindung (WEIDEL, GLÄSER, *M.* 7, 329). In einer salzsauren Lösung von Tetrahydrochinolin bewirkt Chlorjod einen rothbraunen, amorphen Niederschlag $C_9H_9J_2N$ (DITTMAR, *B.* 18, 1619).

Salze: L. HOFFMANN, KÖNIGS. — $C_9H_{11}N.HCl$. Feine Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 180—181° (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 15, 335). Löst sich leicht in Wasser und krystallisirt daraus in Tafeln. — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Röthlichgelbe Krystalle. Schmelzp.: 200°. — $C_9H_{11}N.H_2SO_4$. Prismen (aus Alkohol); grofse, monokline Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136—137°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Das Pikrat bildet gelbe, schwer lösliche Nadeln.

Bromtetrahydrochinolin $C_9H_{10}BrN$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von Tetrahydrochinolin in $CHCl_3$ mit (1 Mol.) Brom, verdunstet das Chloroform und kocht den Rückstand mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, wobei α-Dibromhydrochinolin zurückbleibt (L. HOFFMANN, KÖNIGS, *B.* 16, 737). — Oel; erstarrt beim Reiben krystallinisch. Schmilzt bei Blutwärme. Nicht destillirbar. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. — $C_9H_{10}BrN.HBr$ (bei 105°). Seideglänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Schmilzt unter Zersetzung gegen 192°.

Dibromtetrahydrochinoline $C_9H_9Br_2N$. a. α-Verbindung. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von Tetrahydrochinolin in $CHCl_3$ mit (2 Mol.) Brom (HOFFMANN, KÖNIGS). — *Darstellung.* Siehe Bromtetrahydrochinolin. — Zähflüssiges Oel. Erstarrt im Kältegemisch. Nicht destillirbar; verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Schwache Base; das salzsaure Salz giebt an Wasser fast alle Säure ab. — $C_9H_9Br_2N.HCl$. Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung gegen 162°. — $(C_9H_9BrN.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Krystallinischer Niederschlag.

b. β-Verbindung s. Chinolin.

Nitrosotetrahydrochinolin $C_9H_{10}N_2O = C_9H_{10}N.NO$. *Darstellung.* Man versetzt eine schwach saure Tetrahydrochinolinlösung mit $NaNO_2$ (HOFFMANN, KÖNIGS; FISCHER, HEPP, *B.* 20, 1251; ZIEGLER, *B.* 21, 862). — Gelbliches Oel. Liefert mit Sn und HCl Tetrahydrochinolin, neben wenig Tetrahydrochinolinhydrazin. Wird durch alkoholische Salzsäure in Bz-3-Nitrosohydrochinolin umgewandelt. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht Bz-3-Amidochinolin.

Bz-3-**Nitrosotetrahydrochinolin** $C_9H_{10}N_2O = C_9H_{10}(NO)N$. *Bildung.* Beim allmählichen Versetzen einer kalten Lösung von 1 Thl. Nitrosotetrahydrochinolin in 1 Thl. Alkohol mit 1 Thl. alkoholischer Salzsäure (FISCHER, HEPP, *B.* 20, 1251). Man löst die ausgeschiedenen Krystalle in heifsem Wasser und fällt kalt mit NH_3. — Stahlblaue Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 134°. Löslich in Aether mit grüner Farbe. Wird von Sn + HCl in p-Amidotetrahydrochinolin umgewandelt.

Phenylhydrazinderivat $C_9H_{10}N_2O.C_6H_5(N_2H_3)$. Glänzende, gelbe Schuppen. Schmelzp.: 120° (ZIEGLER, *B.* 21, 864).

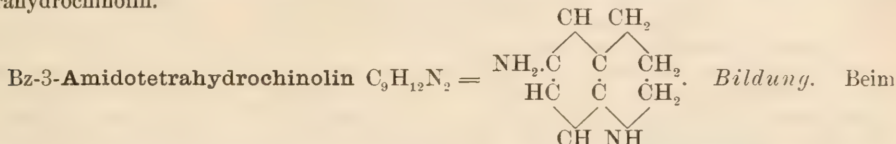
Dinitrosotetrahydrochinolin $C_9H_9N_3O_2 = C_9H_9(NO)_2N$. *Bildung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Bz-3-Nitrosotetrahydrochinolin mit (1 Mol.) $NaNO_2$ (ZIEGLER, *B.* 21, 864). — Moosgrüne, lange Nadeln. Schmelzp.: 98°.

Nitrosonitrotetrahydrochinolin $C_9H_9N_3O_3 = C_9H_9(NO_2).N.NO$. *Bildung.* Beim Schütteln von Nitrosotetrahydrochinolin mit einem Gemisch aus 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 2 Vol. Wasser (L. HOFFMANN, KÖNIGS, *B.* 16, 730). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138°.

Tetrahydrochinolinhydrazin $C_9H_{12}N_2 = C_9H_{10}N.NH_2$. *Darstellung.* Man erwärmt eine alkoholische Lösung von Nitrosotetrahydrochinolin mit Zinkstaub und Essigsäure, verjagt den Alkohol, übersättigt den Rückstand mit NaOH und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung fällt man mit verdünnter H_2SO_4 (1 : 5) (HOFFMANN,

KÖNIGS). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55—56°. Siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 255°. Reducirt, in der Kälte, Goldlösung, FEHLING'sche Lösung aber erst beim Kochen. Regenerirt mit salpetriger Säure Nitrosotetrahydrochinolin. — $(C_9H_{12}N_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbe, glänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Tetrahydrochinolintetrazon $C_{18}H_{20}N_4$. *Bildung.* Beim Schütteln einer kalten, ätherischen Lösung von Tetrahydrochinolinhydrazin mit gelbem Quecksilberoxyd (H., K.). — Nadeln. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Eisessig, in Chinolin und Tetrahydrochinolin.



Bz-3-Amidotetrahydrochinolin $C_9H_{12}N_2$ = [Formel]. *Bildung.* Beim Behandeln von Bz-3-Nitrosotetrahydrochinolin oder von Bz-3-Amidochinolin mit Sn und HCl (ZIEGLER, *B.* 21, 863). — Durchsichtige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 97°. Destillirt im luftverdünnten Raume unzersetzt. Leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt und durch weiteren Zusatz von HCl smaragdgrün. — $C_9H_{12}N_2.2HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 244—246°. — $C_9H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 110°). Gelber, krystallinischer Niederschlag. — Das Oxalat schmilzt bei 168°; — das Pikrat bei 176°.

Jodmethylat $C_{14}H_{24}N_2J_2 = CH_3J.N(CH_3)_2.C_6H_3.C_3H_6.N(CH_3)_2J$. *Bildung.* Aus Bz-3-Amidotetrahydrochinolin, Holzgeist und überschüssigem CH_3J (ZIEGLER, *B.* 21, 865). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 171°.

Diacetylderivat $C_{13}H_{16}N_2O_2 = C_9H_{10}(C_2H_3O)_2N$. *Bildung.* Aus Bz-3-Amidotetrahydrochinolin und Eisessig (ZIEGLER, *B.* 21, 865). — Nadeln. Schmelzp.: 172°.

Methyltetrahydrochinolin (Kairolin) $C_{10}H_{13}N = C_9H_{10}N(CH_3)$. *Bildung.* Methyljodid wirkt sehr heftig auf Tetrahydrochinolin (L. HOFFMANN, KÖNIGS, *B.* 16, 732). Leichter gewinnt man das Kairolin durch allmähliches Eintragen von $1^1/_2$ Thln. Zinn in eine Lösung von 1 Thl. Chinolinjodmethylat in 10 Thln. koncentrirter Salzsäure (FEER, KÖNIGS, *B.* 18, 2388). Man koncentrirt die Lösung durch Abdampfen, übersättigt mit sehr koncentrirtem Natron und destillirt mit Wasser. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über KOH entwässert und dann destillirt. — Flüssig. Siedep.: 242—244° bei 720 mm. Giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Versetzt man selbst eine stark verdünnte saure Lösung von Kairolin mit $NaNO_2$, so entsteht eine charakteristische, gelbrothe Färbung. Verhält sich vielfach dem Dimethylanilin analog. — Die Salze sind meist zerfliefslich. — $C_9H_{11}N.CH_3Cl + H_2O$. — *Darstellung.* Aus Tetrahydrochinolin, Holzgeist und koncentrirter Salzsäure bei 160° (OSTERMAYER, *B.* 18, 595). — Grofse Tetraëder (aus Alkohol oder $CHCl_3$). Schmelzp.: 244°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer in Aether. — $C_9H_{11}N.CH_3Cl.ClJ$. Grofse, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 86° (O.). — $(C_9H_{11}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (bei 105°). Ziegelrother, krystallinischer Niederschlag. Schmllzt unter Zersetzung bei 177°. — Das Pikrat krystallisirt in langen, gelben Nadeln. Schmelzp.: 125°.

Nitrosokairolin $C_{10}H_{12}N_2O = C_{10}H_{12}N.NO$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Kairolin in 50 Thln. sehr verdünnter Schwefelsäure, bei 0°, mit (1 Mol.) $NaNO_2$, neutralisirt dann mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand aus Ligroïn umkrystallisirt, dann in Benzol gelöst und partiell mit Ligroïn gefällt. Man entfernt den ersten, harzigen Niederschlag (FEER, KÖNIGS, *B.* 18, 2388). — Grüne Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn. Giebt nicht die LIEBERMANN'sche Reaktion. Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht zersetzt.

Nitrokairolin $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_{12}N(NO_2)$. *Bildung.* Man löst 1 Thl. Kairolin in 10 Thln. Vitriolöl und giebt, unter Eiskühlung, die Lösung von (1 Mol.) KNO_3, gelöst in dem 10fachen Gew. Vitriolöl, hinzu (FEER, KÖNIGS, *B.* 18, 2390). Man giefst das Gemisch in Wasser und fällt mit Natron. — Lange, rothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dinitrokairolin $C_{10}H_{11}N_3O_4 = C_{10}H_{11}N(NO_2)_2$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Kairolin in 10 Thln. Eisessig mit der Lösung von (2 Mol.) rauchender Salpetersäure in der 5fachen Menge Eisessig (FEER, KÖNIGS, *B.* 18, 2930). Man verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und Vitriolöl; unlöslich in Ligroïn.

Amidokairolin $C_{10}H_{14}N_2 = C_{10}H_{12}N.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrokairolin mit salzsaurem Zinnchlorür (FEER, KÖNIGS, *B.* 18, 2391). — Amorph. Liefert mit salpetriger Säure die Verbindung $C_{10}H_{13}N_3O$ (s. u.). — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Krystalle. Schwer löslich.

Verbindung $C_{10}H_{13}N_3O + 5H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Amidokairolin in 25 Thln. Schwefelsäure (von 10%) mit (1 Mol.) $NaNO_2$, im Kältegemisch (FEER, KÖNIGS, *B.* 18, 2391). $C_{10}H_{12}N.NH_2 + HNO_2 = C_{10}H_{13}N_3O + H_2O$. Man fällt die Lösung durch Schwefelsäure von 50% und zerlegt das gefällte Sulfat durch Natron. — Feuerrothe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und violettbraun und schmilzt dann bei 144° unter Zersetzung. Die Lösungen in verdünnten Säuren sind roth. — $C_{10}H_{13}N_3O.HCl$ (bei 130°). Rothe Nädelchen.

Dimethyltetrahydrochinolin. Die Verbindung $C_9H_{10}N(CH_3).CH_3J$ entsteht, neben Methyltetrahydrochinolin, bei der Einwirkung von Methyljodid auf Tetrahydrochinolin (L. HOFFMANN, KÖNIGS, *B.* 16, 733). — Die freie Säure, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, zerfällt bei der Destillation in Holzgeist und Kairolin (FEER, KÖNIGS, *B.* 18, 2393). $C_9H_{10}N(CH_3)_2.OH = CH_3.OH + C_{10}H_{13}N$. — Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in kurzen Prismen. — $(C_{10}H_{13}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (bei 105°). Krystalle.

Aethyltetrahydrochinolin $C_{11}H_{15}N = C_9H_{10}N(C_2H_5)$. *Bildung.* Das jodwasserstoffsaure Salz $C_{11}H_{15}N.HJ$ entsteht aus Tetrahydrochinolin und C_2H_5J (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2400). Das Hydrobromid entsteht, neben der Base $[C_9H_8N(C_2H_5)]_3$, beim Behandeln von Chinolinäthylbromid mit Zn + HCl (oder mit Natriumamalgam) (CLAUS, STEGELITZ, *B.* 17, 1329). — Flüssig. Siedet (nicht unzersetzt?) bei 254—258°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das salzsaure Salz verliert, beim Verdunsten, einen Theil der Säure. — $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2.CdCl_2$. Dünne Krystalle. Schmelzp.: 105° (CL., ST.). — $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren. Schmilzt unter Zersetzung gegen 160° (CL., ST.).

Jodmethylat $C_9H_{10}N(C_2H_5)CH_3J$. *Bildung.* Aus Aethyltetrahydrochinolin und Methyljodid (CLAUS, STEGELITZ, *B.* 17, 1331). — Krystalle. Schmelzp.: 179°. Wird durch Kalilauge nicht verändert. Liefert mit Ag_2O die freie Base, die in Wasser leicht löslich, in Aether unlöslich ist und krystallisirt. — $[C_9H_{10}N(C_2H_5).CH_3Cl]_2.PtCl_4$ Kleine, verfilzte, hellgelbe Nadeln.

Aethyltetrahydrochinolin verbindet sich direkt mit **Aethyljodid** zu dem **Jodid** $C_{11}H_{15}N.C_2H_5J$, das durch Alkalien nicht zerlegt wird, mit Ag_2O aber die freie, stark kaustische Base $C_{11}H_{15}N(C_2H_5).OH$ liefert (WYSCHNEGRADSKY).

Acetyltetrahydrochinolin $C_{11}H_{13}NO = C_9H_{10}N(C_2H_3O)$. Flüssig. Siedep.: 295° (WYSCHNEGRADSKY). Wird durch Kochen mit konc. HCl leicht verseift. Liefert, bei der Oxydation mit kalter Chamäleonlösung, Essigsäure und Oxalylanthranilsäure $CO_2H.C_6H_4.NH.CO.CO_2H$ (L. HOFFMANN, KÖNIGS, *B.* 16, 734).

Tetrahydrochinolinharnstoff $C_{10}H_{12}N_2O = C_9H_{10}N.CO.NH_2$. *Darstellung.* Aus salzsaurem Tetrahydrochinolin und Kaliumcyanat (L. HOFFMANN, KÖNIGS, *B.* 16, 733). — Nadeln. Schmelzp.: 146,5°. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol.

Benzoyltetrahydrochinolin $C_{16}H_{15}NO = C_9H_{10}N(C_7H_5O)$. Monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75° (L. HOFFMANN, KÖNIGS, *B.* 16, 734). Destillirt unzersetzt.

Tetrahydrochinolin-an-Sulfonsäure $C_9H_{11}NSO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinolin-an-Sulfonsäure oder von Bz-1,4-Bromchinolinsulfonsänre mit Sn und HCl (LELLMANN, LANGE, *B.* 20, 3087). — Krystallisirt aus verdünnteren Lösungen in trimetrischen Krystallen, aus koncentrirteren Lösungen in monoklinen Tafeln (LEPPLA, *B.* 20, 3088). Wird von Eisenchlorid, in der Kälte, braun gefärbt; beim Erwärmen entsteht schliefslich eine grasgrüne Färbung.

b. β-Tetrahydrochinolin. *Bildung.* Bei der Destillation von 1 Thl. Cinchonin mit 3 Thln. Kali (OECHSNER, *A. ch.* [5] 27, 477). — Flüssig. Siedep.: 212—213°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung, Chinolin. — $C_9H_{11}N.HCl$. Zerfliefsliche, feine Nadeln. — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_2$. Feine, orangegelbe Blättchen. — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag.

3. **Tetrahydroisochinolin.** *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Isochinolin mit 12 Thln. rauchender Salzsäure und $3\frac{1}{2}$ Thln. Zinn (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 5, 310). Man übersättigt die Lösung mit NaOH und destillirt im Dampfstrome. Das Destillat übersättigt man mit HCl, verdunstet und krystallisirt das Hydrochlorid aus absolutem Alkohol um. — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 232—233°. Absorbirt an der Luft CO_2. Reducirt Silberlösung. Liefert mit HNO_2 ein Nitrosoderivat. — $C_9H_{11}N.HCl$. Kleine Tafeln. Schmelzp.: 195—197°. — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Tafeln. Schmelzp.: 231—232°.

4. **Hydroskatol** $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CH.CH_3$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoholischen Skatollösung mit Zinkstaub und HCl (WENZING, *A.* 239, 242). — Flüssig. Siedep.: 231—232° (i. D.) bei 744 mm. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn. Die alkoholische Lösung färbt, in Gegenwart von HCl, einen Fichtenspahn orangegelb. Reducirt, in der Wärme, $AgNO_3$ und $FeCl_3$. Liefert ein Nitrosoderivat. Mit Phenylsenföl entsteht eine bei 124—125° schmelzende Verbindung. — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Feine gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Das Oxalat schmilzt unter Zersetzung bei 125—126°. — Das Pikrat schmilzt bei 149—150°.

5. **Verbindung** $C_9H_{11}N$ **aus Aceton und Anilin** s. Bd. II, S. 314.

6. **Styrylamin** s. Bd. II, S. 391.

4. Basen $C_{10}H_{13}N$.

1. **Fäulnissbase** $C_{10}H_{13}N$. *Bildung.* Bei der Fäulniss von Fibrin (GUARESCHI, *G.* 17, 508). — Unangenehm riechendes Oel. Wenig löslich in Wasser. Reagirt stark alkalisch. — $(C_{10}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Fleischrothe, mikroskopische Krystalle.

2. **Base aus Pyrrol und Aceton** siehe die Base $C_{14}H_{18}N_2$.

3. **α-Tetrahydronaphtylamin** $\begin{matrix} CH_2.CH_2.C.CH : CH \\ CH_2.CH_2.C.C(NH_2):CH \end{matrix}$. *Bildung.* Durch Reduktion einer Lösung von 15 g α-Naphtylamin in 160—170 g kochendem Isoamylalkohol mit 12 g Natrium (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1789). Die amylalkoholische Lösung wird abgehoben, mit Salzsäure angesäuert und dann der Isoamylalkohol abdestillirt u. s. w. — Zähes, schwach aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 275° bei 712 mm; spec. Gew. = 1,0625 bei 16°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Natronlauge. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber Silber-, Gold- und Platinsalze. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, n-Adipinsäure und Oxalsäure. Wird von HNO_2 in α-Tetrahydronaphtol $C_{10}H_{12}O$ umgewandelt. Brom wirkt lebhaft ein und erzeugt ein Bromderivat. Schwache Base. — $C_{10}H_{13}N.HCl$. Tetragonale (GROTH, *B.* 21, 1791) Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Fuselöl, unlöslich in Salzsäure. — $C_{10}H_{13}N.HCl + HgCl_2$. Flache Tafeln (aus Wasser). — Das Nitrat ist in kaltem Wasser schwer löslich (Unterschied von α-Naphtylaminnitrat). — $(C_{10}H_{13}N)_2.H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Glänzende, flache Nadeln oder Tafeln. Schwerer löslich als das HCl-Salz. — Oxalat $(C_{10}H_{13}N)_2.H_2C_2O_4$. Glänzende Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$. Blassgelbe, glänzende Prismen (aus heifsem Wasser). Sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

α-Tetrahydroacetnaphtalid $C_{12}H_{15}NO = C_{10}H_{11}.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 6 g salzsaurem α-Tetrahydronaphtylamin mit 3 g Natriumacetat und 6 g Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1793). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 158°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Bromtetrahydroacetnaphtalid $C_{12}H_{14}BrNO = C_{10}H_{10}Br.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln, unter starker Kühlung, von 0,42 g Brom (gelöst in $CHCl_3$) in eine Lösung von 0,5 g α-Tetrahydroacetnaphtalid in $CHCl_3$ (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1895). — Glasglänzende Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwer in Benzol.

Phenyl-α-Tetrahydronaphtylharnstoff $C_{17}H_{18}N_2O = C_{10}H_{11}.NH.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus α-Tetrahydronaphtylamin und Phenylcarbimid (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1794). — Spitze Nadeln (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Phenyl-α-Tetrahydronaphtylthioharnstoff $C_{17}H_{18}N_2S = C_{10}H_{11}.NH.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus α-Tetrahydronaphtylamin und Phenylsenföl (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1794). — Glänzende Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 153°.

Di-α-Tetrahydronaphtylthioharnstoff $C_{21}H_{24}N_2S = CS(NH.C_{10}H_{11})_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von 6 g α-Tetrahydronaphtylamin mit Alkohol und 3,4 g CS_2 (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1795). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether.

4. **β-Tetrahydronaphtylamin** $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH.NH_2}$. *Bildung.* Bei der Reduktion von β-Naphtylamin mit Natrium und Fuselöl (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 850). — *Darstellung.* Eine kochende Lösung von 15 g β-Naphtylamin in 170—180 g wasserfreiem Isoamylalkohol wird zu 12 g Natrium hinzugefügt und gekocht, bis alles Natrium gelöst ist. Die heifse Lösung giefst man in Wasser, hebt die obere Schicht ab, säuert sie mit HCl an und verdunstet zur Krystallisation. Die ausgeschiedenen Krystalle

saugt man ab, wäscht sie mit Aether, löst sie dann in wenig heifsem Wasser, übersättigt mit Natron, schüttelt mit Aether aus und leitet in die ätherische Lösung, unter Abkühlen, $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden lang feuchte Kohlensäure ein, wodurch nur das Carbonat des Tetrahydronaphtylamins gefällt wird. Aus der amylalkoholischen Mutterlauge kann noch eine weitere Portion der Base gewonnen werden. — Flüssig, von intensivem, ammoniakalischem, an Piperidin erinnerndem Geruch. Siedet unzersetzt bei 162° bei 36 mm; siedet unter geringer Zersetzung bei 249,5° (i. D.) bei 710 mm; spec. Gew. = 1,031 bei 16°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Reagirt stark alkalisch. Zieht begierig CO_2 an. Setzt Ammoniak aus dessen Salzen in Freiheit, wird aber aus seinen Salzen durch freies NH_3 zum Theil ausgetrieben. Reducirt weder Goldsalze, noch FEHLING'sche Lösung. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (von 48%) auf 150° erfolgt Spaltung in Naphtalin, NH_3 und Wasserstoff (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 1115). Salpetrigsaures Tetrahydronaphtylamin ist beständig; es zersetzt sich bei 180—190° in Stickstoff, Hydronaphtalin $C_{10}H_{10}$ und Wasser. In saurer Lösung wird Tetrahydronaphtalin, durch HNO_2, in Naphtalin und Stickstoff zerlegt. Isoamylnitrit bewirt, in der Wärme, Zersetzung in Hydronaphtalin, Stickstoff (und Isoamylalkohol) (B., M.). Brom wirkt auf das Acetylderivat des Tetrahydronaphtylamins, in der Kälte, nicht ein. Tetrahydro-β-Naphtylamin wird von $KMnO_4$ zu o-Hydrozimmtcarbonsäure $C_{10}H_{10}O_4$ oxydirt. — Tetrahydronaphtylamin, ins Auge geträpfelt, erweitert die Pupille sehr stark. — $C_{10}H_{13}N.HCl$. Perlmutterglänzende, tetragonale Tafeln. Schmelzp.: 237°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Isoamylalkohol. — Das $HgCl_2$-Doppelsalz krystallisirt aus kochendem Wasser in zolllangen Prismen, die bei 241,5° schmelzen; es löst sich wenig in kaltem Wasser. — $(C_{10}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, atlasglänzende Prismen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser. — $C_{10}H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_{10}H_{13}N_2.HNO_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von HNO_2 in die ätherische Lösung der der Base. Lange, seideglänzende Nadeln oder kurze Prismen. Schmilzt bei 60° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. — $C_{10}H_{13}N.H_2CO_3$. *Bildung.* Aus $C_{10}H_{13}N.HCl$ und $NaHCO_3$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch kochendes Wasser in CO_2 und die freie Base gespalten. — $(C_{10}H_{13}N)_2.H_2CO_3$. Glänzende Nädelchen. — $(C_{10}H_{13}N)_2.H_2SO_4$. Flache Prismen. — $(C_{10}H_{13}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Eigelber Niederschlag oder orangegelbe, flache Prismen (aus heifsem Wasser).

β-**Tetrahydroacetnaphtalid** $C_{12}H_{15}NO = C_{10}H_{11}.NH(C_2H_3O)$. Prismen oder Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 107,5° (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 856). Leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn und Natronlauge.

β-**Phenyltetrahydronaphtylharnstoff** $C_{17}H_{18}N_2O = C_6H_5.NH.CO.NH.C_{10}H_{11}$. *Bildung.* Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von β-Tetrahydronaphtylamin und Phenylcarbimid (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 859). — Nadeln. Schmelzp.: 165,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Aether.

Phenyl-β-Tetrahydronaphtylthioharnstoff $C_{17}H_{18}N_2S = C_6H_5.NH.CS.NH.C_{10}H_{11}$. *Bildung.* Beim Vermischen der verdünnten, stark gekühlten, ätherischen Lösungen von β-Tetrahydronaphtylamin und Phenylsenföl (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 858). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Entwickelt, bei starkem Erhitzen, Phenylsenföl. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether.

β-**Tetrahydronaphtylthiocarbaminsaures** β-**Tetrahydronaphtylamin** $C_{21}H_{26}N_2S_2 = NH(C_{10}H_{11}).CS_2H.C_{10}H_{13}N$. *Bildung.* Beim tropfenweisen Vermischen, unter starker Kühlung, der ätherischen Lösungen von CS_2 und β-Tetrahydronaphtylamin (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 857). — Zolllange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 142°.

Di-β-Tetrahydronaphtylthioharnstoff $C_{21}H_{24}N_2S = CS(NH.C_{10}H_{11})_2$. *Bildung.* Beim Kochen von β-tetrahydronaphtylthiocarbaminsaurem β-Tetrahydronaphtylamin mit Alkohol (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 858). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166,5°. Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether uud Benzol.

β-**Tetrahydrobenzoylnaphtalid** $C_{17}H_{17}NO = C_{10}H_{11}.NH(C_7H_5O)$. Seideglänzende, lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 150—151° (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 857). Sehr wenig löslich, selbst in kochendem Wasser; leicht in kochendem Benzol.

5. **Tetrahydromethylchinolin** (Tetrahydrochinaldin) $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH_2}_{NH.CH(CH_3)}$. *Bildung.* Man behandelt das Keton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$ mit rauchender Salpetersäure bei —15° und reducirt die entstandene Nitroverbindung mit Zinkstaub und NH_3 (oder Sn und HCl?) (JACKSON, *B.* 14, 890). Beim Behandeln von Chinaldin $C_{10}H_9N$ mit Zinn und Salzsäure (DÖBNER, MILLER, *B.* 16, 2467). Entsteht auch, neben Chinaldin u. a. Körpern, bei der Einwirkung von HCl auf ein Gemisch von Aldehyd und Anilin

(Döbner, Miller, *B.* 17, 1698). — Flüssig. Siedep.: 243—246° bei 699 mm (J.); 246 bis 248° bei 709 mm (D., M.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. In der wässerigen Lösung der Salze bewirkt Eisenchlorid (oder CrO_3, rothes Blutlaugensalz) eine blutrothe Färbung. Liefert, beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und $ZnCl_2$, einen grünen Farbstoff. Wird durch $KMnO_4$ leicht oxydirt. — Das Pikrat schmilzt bei 187—188° (E. Fischer, Steche, *A.* 242, 358). — $C_{10}H_{13}N.HCl$. Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. - $(C_{10}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Körnig-krystallinisch. Wird von Wasser zersetzt.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{12}N.NO$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Nitrosonitroderivat, beim Versetzen einer verdünnten salzsauren Lösung von Tetrahydrochinaldin mit $NaNO_2$ (Möller, *A.* 242, 314). Man schüttelt das Produkt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und behandelt den Rückstand mit absolutem Aether, der das Nitrosonitroderivat ungelöst lässt. — Gelbes Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Nitrosonitroderivat $C_{10}H_{11}N_3O_3 = C_{10}H_{11}(NO)(NO_2)N$. *Bildung.* Siehe das Nitrosoderivat (Möller). Entsteht auch durch Schütteln des Nitrosoderivates mit verdünnter Salpetersäure (M.). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; leicht löslich in Benzol.

Jodmethylat $C_{10}H_{13}N.CH_3J = C_{10}H_{12}N(CH_3).HJ$. *Bildung.* Aus Tetrahydrochinaldin und 1 Mol. CH_3J (Döbner, Miller, *B.* 16, 2468). Beim Erwärmen von 1 Thl. Chinaldinjodmethylat mit 10 Thln. konc. HCl und 2 Thln. Sn (Möller, *A.* 242, 316). Man destillirt das gebildete Jodid mit Natronlauge und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Das freie **Methyltetrahydrochinolin** $C_{10}H_{10}N(CH_3)$ ist flüssig; Siedep.: 247 bis 248°. Liefert, beim Erwärmen mit ω-Trichlortoluol $C_6H_5.CCl_3$ und $ZnCl_2$, einen smaragdgrünen Farbstoff. — $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Körner.

Dimethyltetrahydrochinaldin. Die Verbindung $C_{10}H_{12}N(CH_3).CH_3J$ entsteht aus Methyltetrahydrochinaldin und CH_3J bei 100° oder bequemer aus Tetrahydrochinaldin und 2 Mol. CH_3J bei 100° (Möller, *A.* 242, 318). Dieselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 205° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von Kalilauge nicht verändert. Silberoxyd scheidet die freie Base ab, die in Tafeln krystallisirt, oberhalb 100° schmilzt, stark alkalisch reagirt und sich sehr leicht in Wasser löst, aber nicht in Aether. Bei der trocknen Destillation der freien Base entsteht wieder Methyltetrahydrochinaldin. — $(C_{11}H_{15}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, ziegelrothe Krystalle (aus Wasser). — $C_{11}H_{15}N.CH_3Cl.AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{11}H_{15}N.CH_3)_2.H_2Cr_2O_7$. Kleine, sechsseitige Tafeln.

Aethyltetrahydrochinaldin $C_{12}H_{17}N = C_{10}H_{12}N.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chinaldinjodäthylat mit Sn und HCl (Möller, *A.* 242, 321). — Flüssig. Siedep.: 256°. Verhält sich ganz wie Methyltetrahydrochinaldin. — $[C_{10}H_{12}N(C_2H_5).HCl]_2.PtCl_4$. Rothe Körner.

Jodmethylat. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 187° (Möller). Leicht löslich in Wasser.

o-Oxytetrahydrochinaldin $C_{10}H_{13}NO = C_{10}H_{12}N.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Oxychinaldin $OH.C_6H_3.C_3H_2N(CH_3)$ mit Sn + HCl (Döbner, Miller, *B.* 17, 1706). — Flüssig. Siedep.: 278—282°.

Methyläther $C_{11}H_{15}NO = C_{10}H_{12}N.OCH_3$. *Bildung.* Aus o-Oxychinaldinmethyläther mit Sn + HCl (Döbner, Miller, *B.* 17, 1707). — Flüssig. Siedep.: 270°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung der Salze wird durch Eisenchlorid fuchsinroth gefärbt. — $C_{11}H_{15}NO.HCl$. Krystallpulver. Sublimirt bei etwa 150°. Leicht löslich in Wasser.

Methyläther $C_{12}H_{17}NO = CH_3O.C_{10}H_{11}N(CH_3)$. *Bildung.* Das Hydrojodid $C_{12}H_{17}NO.HJ$ entsteht aus Oxytetrahydrochinaldin und CH_3J bei 100° (Döbner, Miller, *B.* 17, 1708). — Flüssig. Siedep.: 260—262°. — $(C_{12}H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

6. **Tetrahydrolepidin** $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\NH\text{———}CH_2\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine siedende Lösung von 1 Thl. Oxylepidin $C_{10}H_9NO$ in 10 Thln. Alkohol (Knorr, Klotz, *B.* 19, 3300). Beim Behandeln von Lepidin mit Sn und HCl (K., Kl.). — Stark lichtbrechendes Oel, von stechendem Geruch. Siedep.: 250—253° (i. D.) bei 740 mm.

Dimethyltetrahydrochinolin $C_{11}H_{15}N = C_6H_4\left<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\N(CH_3).CH_2\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine siedende alkoholische Lösung von Methyllepiden; durch Behandeln von Lepidinjodmethylat mit Sn und HCl (Knorr, Klotz, *B.* 19, 3302). — Flüssig. Siedep.: 255° (i. D.) bei 757 mm. Bräunt sich rasch an der Luft.

7. **Base** $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH.CH_3}_{NH.CH_2}$. **Dimethyltetrahydrochinolin** $C_{11}H_{15}N = C_6H_4.C_4H_8.N.CH_3$. *Bildung.* Bei 1—2stündigem Kochen von Dimethyldihydrochinolin $C_6H_4.C_4H_6.N.CH_3$ mit Sn und Salzsäure (von 10%) (E. FISCHER, STECHE, *A.* 242, 356). Man destillirt die Lösung mit Natronlauge und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 239° (i. D.) bei 749 mm. Riecht nach Chinolin. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. In der stark salzsauren Lösung bewirkt Eisenchlorid einen braunrothen, amorphen Niederschlag. — Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Tafeln, die bei 161—162° schmelzen.

Jodmethylat $C_{11}H_{15}N.CH_3J$. Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 250 bis 251° unter Zersetzung (FISCHER, STECHE). Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird von kalter Natronlauge nicht verändert.

8. **Base** $C_6H_4.C_4H_8.NH$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Dimethyldihydrochinolin, aus Methylketol, CH_3J und Holzgeist (E. FISCHER, STECHE, *A.* 242, 359). Die Mutterlauge vom jodwasserstoffsaurem Dimethyldihydrochinolin (S. 730) wird verdunstet und der Rückstand mit Natronlauge destillirt. Das ölige Destillat löst man in verdünnter H_2SO_4 und fällt die stark abgekühlte Lösung durch $NaNO_2$. Man schüttelt sofort mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und behandelt den Rückstand mit Sn und HCl. — Flüssig. Destillirbar.

9. **Hydro-Pr-2,3-Dimethylindol.** *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Pr-2,3-Dimethylindol mit Zinkstaub und HCl (E. FISCHER, *A.* 242, 371). — Flüssig. Siedep.: 229—231° bei 750 mm.

10. **Base** $C_{10}H_{13}N$. *Bildung.* Bei der Fäulniss von Ochsenfibrin (GUARESCHI, *J. Th.* 1887, 487). — Bleibt bei —16° flüssig. Riecht nach Pyridin. Siedep.: 200°. Wenig löslich in Wasser. — Giftig; wirkt wie Curare. — $(C_{10}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rosafarben, krystallinisch. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

11. **Tetrahydrotoluchinolin** s. o-Toluchinolin.

12. **Base** $C_{10}H_{13}NO_2$ s. Bd. II, S. 552.

4. Basen $C_{11}H_{15}N$.

1. **o-Tetrahydromethylchinaldin** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{NH.CH.CH_3}_{CH_2.CH_2}$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Methylchinaldin $C_{11}H_{11}N$ mit Zinn und Salzsäure (DÖBNER, MILLER, *B.* 16, 2469). — Flüssig. Siedep.: 260—262°. Die wässerige Lösung der Salze wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. — $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Braunrothe Aggregate, aus feinen Nadeln bestehend.

Methyltetrahydromethylchinaldin $C_{12}H_{17}N = C_{11}H_{14}N(CH_3)$. *Bildung.* Aus Tetrahydromethylchinaldin und Methyljodid (DÖBNER, MILLER). — Siedep.: 242—245°.

2. **p-Tetrahydromethylchinaldin** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{NH.CH.CH_3}_{CH_2.CH_2}$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Methylchinaldin mit Zinn und HCl (DÖBNER, MILLER, *B.* 16, 2471). — Flüssig. Siedep.: 267°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung der Salze wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt.

3. **1,4-Tetrahydrodimethylchinolin.** *Bildung.* Durch Behandeln von 1,4-Dimethylchinolin (aus p-Xylidin) mit Zinn und Salzsäure (BEREND, *B.* 18, 3165). — Siedep.: 271°. — $C_{11}H_{15}N.HCl$. Sechsseitige Täfelchen (aus Wasser).

4. **Hydroisopropylindol.** *Bildung.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Py-3-Isopropylindol mit Zinkstaub und konc. HCl (TRENKLER, *A.* 248, 108). — Flüssig. Siedet gegen 260°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

5. **p-Phenylpiperidin** $NH\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Phenylpyridin $C_{11}H_9N$ (BALLY, *B.* 20, 2590). — Schmelzp.: 57,5—58°; Siedep.: 255 bis 257° bei 727 mm. Fast unlöslich in Wasser. Zieht an der Luft CO_2 an. — Das Platindoppelsalz bildet orangefarbene Blätter, die bei 204—207° schmelzen. — p-Phenylpiperidin wird nicht gefällt durch Pikrinsäure.

6. **α-Tetrahydronaphtobenzylamin** $C_{10}H_{11}.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Naphtalindihydrür, beim Uebergiefsen von 18 g Natrium mit der kochenden Lösung von 10 g α-Naphtonitril in 150 g absolutem Alkohol (BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 1707). Man destillirt das Produkt im Dampfstrome, versetzt das Destillat mit Natron und

schüttelt mit Aether aus. Der ätherischen Lösung wird die Base, durch Schütteln mit verdünnter HCl, entzogen. Entsteht auch durch Eintragen von Natrium in eine kochende alkoholische Lösung von Naphtobenzylamin $C_{10}H_7.CH_2.NH_2$ (B., L.). — Flüssig. Siedep.: 269—270° (kor.) bei 722 mm. Riecht süfslich-ammoniakalisch. Zieht sehr begierig CO_2 an. — $C_{11}H_{15}N.HCl$. Stark glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Chamoisgelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser.

7. β-**Tetrahydronaphtobenzylamin** $C_{10}H_{11}.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 10 g Natrium in eine heifse Lösung von 10 g β-Naphtonitril in 100 g absolutem Alkohol (Bamberger, Bökmann, *B.* 20, 1711). — Flüssig. Siedep.: 270,2° (kor.) bei 729 mm. Zieht sehr begierig CO_2 an. — $C_{11}H_{15}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 228,5—229°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzende, kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{11}H_{15}N)_2.H_2SO_4$ (bei 100°. Lange, glasglänzende Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

8. **Amylidenanilin** s. Bd. II, S. 312.

9. **Tetrahydroäthylchinolin** s. Py-1,2-Aethylchinolin.

5. Basen $C_{12}H_{17}N$.

1. **Tetrahydromethyläthylchinolin.** *Bildung.* Beim Behandeln von Methyläthylchinolin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N : C.C_2H_5\\ CH:\dot{C}.CH_3\end{matrix}\right.$ mit Sn + HCl (Döbner, Miller, *B.* 17, 1716). Entsteht, neben Methyläthylchinolin $C_{12}H_{13}N$, aus Propionaldehyd, Anilin und HCl (Döbner, Miller). — Flüssig. Siedep.: 260—262° bei 718 mm. Wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. — Das Hydrochlorid ist schwer löslich in Wasser (Unterschied von salzsaurem β-Methylchinolin).

2. **Tetrahydro-Bz-1,3-Py-2-Trimethylchinolin** $C_{12}H_{17}N$. *Bildung.* Bei 15stündigem Erhitzen von Bz-1,3-Py-2-Trimethylchinolin mit Sn und HCl (Panajotow, *B.* 20, 34). — Flüssig. Siedep.: 200—250°. — $(C_{12}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbige Blättchen.

6. Basen $C_{13}H_{19}N$.

1. **Stilbazolin** s. Stibazol $C_{13}H_{13}N$.

2. **p-Phenyllupetidin** $NH\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\ CH(CH_3).CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von $2^1/_2$ Thln. Natrium in eine Lösung von 1 Thl. p-Phenyllutidin $(CH_3)_2.C_5H_2N.C_6H_5$ in absolutem Alkohol (Bally, *B.* 20, 2592). — Bleibt bei —16° flüssig. Siedep.: 274° bei 731 mm. — $(C_{13}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 237°. Leicht löslich in warmem Wasser. — $C_{13}H_{19}N.HNO_3$. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. — Die alkoholische Lösung wird nicht gefällt durch Pikrinsäure.

7. Methylstilbazolin $C_{14}H_{21}N$ s. Methylstilbazol $C_{14}H_{13}N$.

8. Basen $C_{15}H_{23}N$.

1. **Dehydropentacetonamin** s. Bd. I, S. 805.

2. **Aethylstilbazolin** s. Aethylstilbazol $C_{15}H_{15}N$.

9. Tetrahydroamylhexylchinolin $C_{20}H_{33}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Amylhexylchinolin $C_{20}H_{29}N$, aus Oenanthaldehyd, Anilin und HCl (Döbner, Miller, *B.* 17, 1720). — Flüssig. Siedep.: 270—310°. Bildet kein Platinsalz und kein krystallisirtes Pikrat.

10. Cholesterylamin s. Bd. II, S. 391.

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-7}N$.

1. o-(α-)**Pyridylakrylsäure** $C_8H_7NO_2 = C_5H_4N.CH:CH.CO_2H$ (N : CH = 1 : 2). *Bildung.* Beim Erwärmen von ω-Trichlor-α-Oxypropylpyridin (S. 676) mit alkoholischem Kali (Einhorn, Liebrecht, *B.* 20, 1593). $C_5H_4N.CH_2.CH(OH).CCl_3 + H_2O = C_8H_7NO_2 + 3HCl$. — $C_8H_7NO_2.HCl$. Krystalle. Schmilzt bei 220° unter Zersetzung.

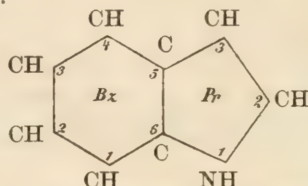
2. Tetrahydrochinolincarbonsäure $C_{10}H_{11}NO_2$. *Bildung.* Bei andauerndem Behandeln von m-Chinolincarbonsäure mit Sn + HCl (O. Fischer, G. Körner, *B.* 17, 765). Das

auskrystallisirte Zinndoppelsalz wird durch H_2S zerlegt, die saure Lösung koncentrirt, mit Natron übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die in den Aether übergegangene Säure wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Entsteht auch beim Behandeln von Bromchinolincarbonsäure mit Sn und HCl (LELLMANN, ALT, *A.* 237, 315). — Lange Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 146—147°. Liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat $C_{10}H_{10}N(NO)O_2$, das aus Alkohol in gelblichen Prismen krystallisirt und bei 186° unter Zersetzung schmilzt. — $C_{10}H_{11}NO_2.HCl + H_2O$. Kleine Nadeln (L., A.).

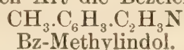
3. **Methyltetrahydrochinolincarbonsäure** (m-Kairolincarbonsäure) $C_{11}H_{13}NO_2$. *Bildung.* Aus Tetrahydrochinolincarbonsäure und Methyljodid bei 140—150° (FISCHER, KÖRNER, *B.* 17, 766). Man löst das erhaltene Produkt in wenig Wasser, fällt mit Natriumacetat und krystallisirt die gefällte Säure aus verdünntem Alkohol um. — Nadeln. Schmelzp.: 164°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether.

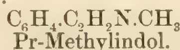
F. Basen $C_nH_{2n-9}N$.

Hierher gehört das Indol. Demselben kommt eine analoge Konstitution zu wie dem Naphtalin oder Chinolin.



Man kann dasselbe betrachten als entstanden durch Zusammenwachsen eines Moleküls Benzol und Pyrrol. Derivate des Indols gehen hervor durch Vertretung des Wasserstoffes im Benzolkerne oder im Pyrrolkerne. Derivate der ersten Art erhalten die Bezeichnung Bz, — jene der anderen Art die Bezeichnung Pr.





Die homologen o-Derivate von der Formel $C_6H_4\langle{}^{CH(R')}_{NH}\rangle CR$ entstehen durch Erhitzen der Verbindungen der Ketone $C_nH_{2n}O = R.CO.CH_3$ und $R.CO.CH_2.R'$ mit Phenylhydrazin mit (5 Thln.) $ZnCl_2$ auf 180° (E. FISCHER, *A.* 236, 116). $C_6H_5.N_2H:C(CH_3)_2 = C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CH_3 + NH_3$. Verwendet man Alkylderivate des Phenylhydrazins, so resultiren (am Stickstoff) alkylirte Indolderivate. $C_6H_5.N_2(CH_3):C(CH_3)_2 = C_6H_4\langle{}^{CH}_{N(CH_3)}\rangle C.CH_3 + NH_3$. Die Reaktion gelingt auch bei den Carboxylderivaten der Ketone $C_nH_{2n}O$, welche, neben dem CO, ein CH_2 oder CH_3 enthalten und bei allen Aldehyden von der Formel $R.CH_2.CHO$. Alkylderivate des Indols von der Formel $C_6H_4\langle{}^{CR}_{NH}\rangle CH$ liefern mit HNO_2 Nitrosoderivate $C_6H_4\langle{}^{CR}_{N(NO)}\rangle CH$. Die Homologen des Indols werden durch nascirenden Wasserstoff in Hydroderivate $C_nH_{2n-7}N$ umgewandelt. Sind die beiden Wasserstoffe in CH und CH durch Alkyle oder auch nur durch CO_2H vertreten, so röthen die Derivate einen (mit HCl befeuchteten) Fichtenspahn nicht. Diese Indole verbinden sich mit 2 Mol. Alkyljodiden zu Derivaten des Dihydrochinolins. $C_9H_9N + 2CH_3J = C_6H_4\langle{}^{CH:C.CH_3.HJ}_{N(CH_3).CH_2}\rangle + HJ$.

1. **Base** C_7H_5N s. o-Nitrobenzaldehyd S. 23.

2. **Basen** C_8H_7N.

1. **Amidophenylacetylen** s. Bd. II, S. 391.

2. **Indol** $C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH$. *Vorkommen.* In geringer Menge in den menschlichen Exkrementen (BRIEGER, *J. pr.* [2] 17, 133). — *Bildung.* Beim Erhitzen vieler Indigoderivate, besonders von Oxindol, mit Zinkstaub und ebenso eines mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Reduktionsproduktes des Indigos (BAEYER, *A. Spl.* 7, 56). Beim Erhitzen von o-Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile (BAEYER, EMMERLING, *B.* 2, 680; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 141). Beim Glühen von m-Nitropropenylbenzoësäure mit

Kalk (WIDMAN, *B.* 15, 2552). $CH_2 : C(CH_3).C_6H_3(NO_2).CO_2H = C_8H_7N + CO_2 + CO + H_2O$. Beim Durchleiten von Skatol C_9H_9N durch ein glühendes Rohr; beim Glühen von o-Cumidin ($NH_2 : C_3H_7 = 1:2$) mit PbO (FILETTI, *G.* 13, 378). Beim Durchleiten von Aethylanilin (CARO, BAEYER, *B.* 10, 692; 10, 1263) oder anderer alkylirter Aniline und o-Toluidine, besonders Diäthyl-o-Toluidin (aber nicht von Diäthyl-p-Toluidin), durch ein glühendes Rohr (BAEYER, CARO, *B.* 10, 1262). Beim Glühen von Oxal-o-Toluidsäure mit Zinkstaub oder besser durch trockene Destillation des Baryumsalzes dieser Säure (Darstellung von Indol) (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 7, 238). $NH(C_7H_7).C_2O_2.OH = C_8H_7N + CO_2 + H_2O$. Aus Aethylenphenyldiaminen (Produkte der Einwirkung von $C_2H_4.Br$ auf Anilin) durch vorheriges Oxydiren derselben mit CrO_3 oder HNO_2 und darauf folgendes Erhitzen mit Zinkstaub (PRUD'HOMME, *Bl.* 28, 558). Beim Schmelzen von Carbostyril C_9H_7NO mit Kali (MORGAN, *J.* 1877, 788). Bei der Destillation von Retinindol (s. u.) (BAEYER, *B.* 12, 459). Bei der Pankreasfäulniss von Albuminaten (NENCKI, *B.* 7, 1593; 8, 336). Entsteht, neben Skatol und anderen Körpern, beim Schmelzen von Albumin mit Kali (ENGLER, JANECKE, *B.* 9, 1411; NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 98). Beim Erhitzen von o-Amidophenyl-β-Chloräthylen $NH_2.C_6H_4.CH:CHCl$ mit Natriumäthylat auf 160—170° (LIPP, *B.* 17, 1072). Entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von Phenylhydrazinbrenztraubensäure mit $ZnCl_2$ auf 200° (E. FISCHER, *B.* 19, 1567). Beim Kochen von Chloraldehyd oder von Dichloräther mit Anilin (BERLINERBLAU, *M.* 8, 181). — *Darstellung.* Aus Leber: BRIEGER, *H.* 3, 141; aus Fleisch: E. SALKOWSKI, *H.* 8, 462. — Man tröpfelt 25 g Dichloräther in ein siedendes Gemisch aus 50 g Anilin und 50 ccm Wasser, kocht noch 1 Stunde lang und destillirt dann das Wasser und Anilin ab. Der Rückstand wird 4—6 Stunden lang auf 210—230° erhitzt und dann das Indol durch Wasserdampf übergetrieben (BERLINERBLAU). — Blättchen (aus Wasser); grofse, atlasglänzende, gekrümmte Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52°. Siedet nicht unzersetzt bei 245—246°; Dampfdichte = 4,45 (ber. = 4,05) (NENCKI, *B.* 8, 1517). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen. In der wässerigen Lösung erzeugt salpetrige Säure einen rothen, voluminösen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag von Nitrosoindolnitrat. Aus alkoholischer Lösung werden durch salpetrige Säure grofse, rothe Nadeln eines anderen Körpers gefällt. Eine, mit Salzsäure versetzte, alkoholische Lösung färbt Fichtenholz kirschroth. Ozon oxydirt, in Wasser suspendirtes, Indol zum Theil zu Indiglau (NENCKI, *B.* 8, 727). CrO_3 erzeugt in einer wässerigen Indollösung einen dunkel violettbraunen Niederschlag, der ganz unlöslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$ ist, sich in Alkohol löst und leicht in koncentrirter Salzsäure, mit grüner Farbe (ENGLER, JANECKE, *B.* 9, 1418), Eisenchlorid erzeugt ein graugrünes, nicht flüchtiges Pulver, das sich in Anilin mit brauner Farbe löst (LADENBURG, *B.* 10, 1131). — Indol ist eine sehr schwache Base; es giebt mit koncentrirter Salzsäure eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, welche beim Kochen mit Wasser zerlegt wird. — Pikrat $C_8H_7N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, rothe, stark glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in heifsem; fast unlöslich in Ligroïn (BAEYER, *B.* 10, 1263; 12, 1314).

Dichlorindol (Chloroxindolchlorid) $C_8H_5Cl_2N = C_6H_4\langle {CCl \atop NH} \rangle CCl$. *Bildung.* Beim Behandeln von Oxindol oder Dioxindol $C_8H_7NO_2$ mit PCl_5 (BAEYER, *B.* 12, 457). — *Darstellung.* Man erhitzt 2 g Oxindol mit 6—8 Thln. PCl_5 und etwas $POCl_3$ einige Minuten lang auf 50—60°, giebt dann Aether hinzu und hierauf mit Wasser angerührte Kreide. Man verdampft den Aether und destillirt dann im Dampfstrome. — Glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 103—104°. Riecht stechend nach Indol und Fäces. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn, Eisessig, Benzol. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in Kalilauge. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Indifferent. Liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat (BAEYER, *B.* 15, 786). Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Vitriolöl entwickelt sofort HCl. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Indol und mit HJ:

Retinindol $(C_8H_8NO)_x$ oder C_8H_9NO. *Darstellung.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Dichlorindol mit einer Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig. Dann wird SO_2 hinzugefügt und mit Natron gefällt (BAEYER, *B.* 12, 1313). — Amorph. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Natron, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die eisessigsaure Lösung wird auf Zusatz von Kaliumnitrit roth, und Wasser fällt dann rothe Flocken. Dieselbe Lösung, mit HCl versetzt, färbt Fichtenholz roth. Liefert bei der trockenen Destillation Indol.

Nitrosoindol (?) $C_{16}H_{13}(NO)N_2$. *Bildung.* Das Nitrat des Nitrosoindols entsteht, wenn man eine verdünnte, wässerige Indollösung mit wenig einer rauchenden Salpetersäure versetzt, die in einer 1 cm dicken Schicht nur schwach röthlich gefärbt erscheinen darf. Nach 12 Stunden wird der rothe Niederschlag abfiltrirt, abgepresst, über H_2SO_4

getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt (NENCKI, *B.* 8, 722). — Das Nitrat $C_{16}H_{13}(NO)N_2.HNO_3$ bildet rothe, mikroskopische Nadeln, die sich in Wasser und Aether sehr wenig, in verdünnter Salpetersäure gar nicht lösen. Leicht löslich in Alkohol mit rother Farbe. Verpufft heftig beim Erhitzen. Das freie Nitrosoderivat ist höchst unbeständig. Versetzt man das Nitrat mit Natronlauge und dann mit HCl, so fällt sehr unbeständiges, salzsaures Nitrosoindol in rothen, amorphen Flocken aus.

Hydrazoindol $C_{16}H_{13}N_3$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von salpetersaurem Nitrosoindol mit alkoholischem Schwefelammonium (NENCKI). — Gelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 140° zu einer tiefblauen Masse. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Aether. Färbt sich im feuchten Zustande, an der Luft, rasch braun. Liefert, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder mit Säuren, einen Farbstoff, der sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether mit karminrother und in alkoholischem Kali mit blauer Farbe löst.

Methylindol $C_9H_9N = C_6H_4\langle{}^{CH}_{N(CH_3)}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylindolcarbonsäure $C_9H_8N.CO_2H$ auf 205° (E. FISCHER, HESS, *B.* 17, 562). Man destillirt das Produkt mit Wasser, schüttelt das Destillat mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung, entwässert den Rückstand über K_2CO_3 und destillirt. Entsteht auch beim Erhitzen von o-Methylamidophenylchloräthylen $NH(CH_3).C_6H_4.CH:CHCl$ mit Natriumäthylat auf 130—140° (LIPP, *B.* 17, 2510). — Gelbliches Oel. Erstarrt nicht bei — 20°. Siedep.: 240—241° (i. D.) bei 720 mm; spec. Gew. = 1,0707 bei 0° (L.). Fast unlöslich in Wasser, äufserst löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, beim Schütteln mit Natriumhypobromit, Dibrommethyloxindol $C_9H_7NBr_2O$, aus welcher alkoholisches Natron Methylpseudoisatin $C_9H_7NO_2$ abscheidet. Färbt einen mit HCl getränkten Fichtenspahn rothviolett. Versetzt man eine wässerige Emulsion von Methylindol tropfenweise mit rother rauchender Salpetersäure, so entsteht eine intensive dunkelrothe Färbung und bald darauf ein dunkelrother, flockiger Niederschlag. Löst sich in konc. HCl und wird daraus, auf Wasserzusatz, wieder ausgefällt. — Pikrat $C_9H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkelrothe, lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 150° (F., H.). Sehr leicht löslich in heifsem Benzol, viel schwerer in Aether.

Methyldichlorindol $C_9H_7Cl_2N = C_6H_4\langle{}^{CCl}_{N(CH)_3}\rangle CCl$. *Bildung.* Bei 10 Minuten langem Erhitzen von Dichlorindol mit Alkohol, NaOH und Methyljodid auf 100° (BAEYER, *B.* 15, 786). — Lange, atlasglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 58—59°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Färbt nicht einen mit HCl angefeuchteten Fichtenspahn.

Aethylindol $C_{10}H_{11}N = C_6H_4\langle{}^{CH}_{N(C_2H_5)}\rangle CH$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Aethylindolcarbonsäure $C_{11}H_{11}NO_2$ auf 185—190° (E. FISCHER, HESS, *B.* 17, 566). — Flüssig. Siedep.: 247°. Gleicht ganz dem Methylindol. Geht durch Oxydation in Aethylpseudoindol über.

Phenylindol $C_{14}H_{13}N = C_6H_4\langle{}^{CH}_{N(C_6H_5)}\rangle CH$ s. Basen $C_nH_{2n-15}N$.

Benzylindol $C_{15}H_{13}N = C_6H_4\langle{}^{CH}_{N(C_7H_5)}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylindolcarbonsäure $C_{16}H_{13}NO_2$ erst auf 200—205° und dann auf 212—215° (ANTRICK, *A.* 227, 363). Man destillirt das Produkt mit Wasser. — Derbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 44,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn rothviolett. Wird durch Oxydation in Benzylpseudisatin $C_{15}H_{11}NO_2$ übergeführt. — Das Pikrat bildet rothe Nadeln.

Acetylindol $C_{10}H_9NO = C_8H_6(C_2H_3O)N$. *Darstellung.* Aus Indol und Essigsäureanhydrid bei 180—200° (BAEYER, *B.* 12, 1314). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 182—183°. Sublimirt unzersetzt in vierseitigen Pyramiden.

Phtalylmethylindol $C_{26}H_{26}N_2O_2 = (C_9H_8N)_2.C_8H_4O_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Methylindol mit 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und wenig $ZnCl_2$ (E. FISCHER, *A.* 242, 382). Man kocht das Produkt erst mit Wasser, dann mit Alkohol aus und krystallisirt es aus Aceton um. — Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 300°. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Alkalien, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Aceton.

Benzylidenmethylindol $C_{25}H_{22}N_2 = C_6H_5.CH(C_9H_8N)_2$. *Bildung.* Aus (2 Mol.) Methylindol, (1 Mol.) Benzaldehyd und etwas $ZnCl_2$ bei 100° (FISCHER, *B.* 19, 2988). — Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 197°.

Diindol $C_{16}H_{14}N_2$ s. Indigo Bd. II, S. 1049.

3. Oxazolderivate einer **Base** C_8H_9N (?) entstehen beim Erhitzen von ω-Bromacetophenon mit Säureamiden (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2578; LEWY, *B.* 20, 2576). $C_6H_5.CO.CH_2Br + NH_2.CHO = C_6H_5.CO.CH_2.NH.CHO + HBr = C_9H_7NO + HBr + H_2O$. Diese Derivate destilliren unzersetzt.

Phenyloxazol $C_9H_7NO = C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}CH.O\\ N:\dot{C}H\end{matrix}\right.$ *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Gewichtstheile Bromacetophenon und Formamid auf 130—140° und destillirt das Produkt im Dampfstrome (LEWY, *B.* 20, 2578), oder man kocht das Rohprodukt mit verdünnter HCl aus und zerlegt das auskrystallisirte Hydrochlorid durch Natron (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2580). — Dickflüssig. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei +6°. Siedep.: 220—222°.

Salze: LEWY. — $C_9H_7NO.HCl$. Blätterig-krystallinisch. Schmelzp.: 80°. — $(C_9H_7NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Feine, gelbe Nadeln.

Methylphenyloxazol $C_{10}H_9NO = C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}CH.O\\ N:\dot{C}.CH_3\end{matrix}\right.$ *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. Bromacetophenon mit 2 Thln. Acetamid 1 Stunde lang auf 120—130° (BL., *B.* 17, 2579; L., *B.* 20, 2576; 21, 924). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 45°; Siedep.: 241—242°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation durch angesäuerte Chamäleonlösung wird Benzoësäure gebildet. Beim Behandeln mit Natrium und Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{13}NO$. Jodwasserstoff reducirt bei 210° zu $C_{16}H_{18}$. PCl_5, NH_3O, Phenylhydrazin und Zinkstaub wirken nicht ein. Auch alkoholische Natronlauge ist bei 200° ohne Wirkung. — $C_{10}H_9NO.HCl$. Kleine Nadeln. Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 130—140° (L.). — $(C_{10}H_9NO)_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Perlmutterglänzende Blättchen. Wird durch kaltes Wasser gespalten (L.). — Pikrat $C_{10}H_9NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133—134°.

p-Nitroderivat $C_{10}H_8N_2O_3 = C_{10}H_8(NO_2)NO$. *Bildung.* Beim Eintragen von Methylphenyloxazol in rauchende Salpetersäure (LEWY, *B.* 21, 925). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157° Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in verdünnten Säuren. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht p-Nitrobenzoësäure.

p-Amidoderivat $C_{10}H_{10}N_2O = C_{10}H_8(NH_2)NO$. *Bildung.* Aus dem p-Nitroderivat mit Sn und HCl (LEWY, *B.* 21, 926). — Zolllange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 114—115°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.O\\ NH.\dot{C}H.CH_3\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von überschüssigem Natrium in eine siedende alkoholische Lösung von Methylphenyloxazol (LEWY, *B.* 21, 926). — Widrig riechendes Oel. Siedep.: 248—251°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und in koncentrirten Säuren. Liefert ein Benzoylderivat.

Benzoylderivat $C_{17}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{12}NO.C_7H_5O$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 120—130° von 1 Thl. der Verbindung $C_{10}H_{13}NO$ mit 1½ Thln. Benzoësäureanhydrid (LEWY, *B.* 21, 927). — Asbestartige Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

meso-**Methylphenyloxazol** $C_{10}H_9NO = \left.\begin{matrix}CH:C(CH_3)\\ \dot{N}:C(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle O$. *Bildung.* Bei 2stündigem, gelindem Sieden von 1 Mol. Chloraceton mit 2 Mol. Benzamid (LEWY, *B.* 21, 2193). Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen, schüttelt das Destillat mit Aether aus und fraktionnirt die ätherische Lösung. — Bleibt bei —16° flüssig. Siedep.: 238—241°. Löst sich in Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt. Mit alkoholischem NH_3 entsteht bei 220° Methylphenylimidazol $C_{10}H_{10}N$. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe, feine Nädelchen. Schmelzp.: 170°.

meso-**Methylphenylimidazol** (Phenylglyoxaläthylin) $C_{10}H_{10}N_2 = \left.\begin{matrix}CH:C(C_6H_5)\\ \dot{N}:C(CH_3)\end{matrix}\right\rangle NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen auf 220—230° von meso-Methylphenyloxazol $C_{10}H_9NO$ mit überschüssigem, alkoholischem NH_3 auf 220—230° (LEWY, *B.* 21, 2195). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°. Sehr leicht löslich in starkem Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Wasser und Aether. — $C_{10}H_{10}N_2.HCl$. Lange Nadeln. Schmilzt bei 242° unter Zersetzung. — $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Große, gelbe, flache Prismen (aus heißem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 210—212°.

Diphenyloxazol $C_{15}H_{11}NO = C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}CH.O\\ N:\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei Erhitzen von

5 g ω-Bromacetophenon mit 9 g Benzamid auf 140—150° (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2580). — Grofse Blätter (aus Weingeist) (LEWY, *B.* 20, 2579). Schmelzp.: 102,5—103,5°; Siedep.: 338 bis 340°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{15}H_{11}NO.HCl$. Feine Nädelchen.

3. Basen C_9H_9N.

1. **Pr-2-Methylindol** (Methylketol) $C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Durch Reduktion von o-Nitrophenylaceton (BAEYER, JACKSON, *B.* 13, 187). $C_6H_4(NO_2).CH_2.CO.CH_3 + H_6 = C_6H_4(NH_2).CH_2.CO.CH_3 + 2H_2O$ und $C_6H_4(NH_2).CH_2.CO.CH_3 = C_9H_9N + H_2O$. Durch Erhitzen von 1 Thl. Acetonphenylhydrazon mit 5 Thln. $ZnCl_2$ $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade und dann einige Minuten lang auf 180° (E. FISCHER, *A.* 236, 126). $(CH_3)_2.C:N_2H.C_6H_5 = C_9H_9N + NH_3$. — *Darstellung.* Phenylaceton wird bei 0° in rauchende Salpetersäure eingetragen, die Lösung in Wasser gegossen, dann mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man destillirt den Aether ab und schüttelt das zurückbleibende Oel mit NH_3 und Zinkstaub. Man kocht das Ammoniak weg und destillirt das Methylketol mit Wasserdämpfen über (JACKSON, *B.* 14, 879). Das Destillat wird über H_2SO_4 getrocknet und aus Ligroïn umkrystallisirt. — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 59—60°; Siedep.: 272° (i. D.) bei 750 mm (FISCHER). Dampfdichte = 4,75 (ber. = 4,54) (TREADWELL, *B.* 14, 1466). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Riecht wie Indol. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth. Leicht löslich in kalter Salzsäure; zersetzt sich beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 230° entstehen Anilin und eine Base $C_{10}H_9N$. Färbt sich mit salpetriger Säure gelb und giebt nach einiger Zeit einen gelben, pulverigen Niederschlag. Die Lösung in Eisessig wird durch Natriumnitrit dunkelroth. Wird von $KMnO_4$ zu Acetyl-o-Amidobenzoësäure oxydirt. Wird durch Schmelzen mit KOH zu α-Indolcarbonsäure oxydirt. Mit $CHCl_3$ und C_2H_5ONa wird Chlorchinaldin $C_{10}H_8ClN$ gebildet. Liefert mit Bromoform und C_2H_5ONa Bromchinaldin $C_{10}H_8BrN$. Natriumamalgam wirkt nicht ein; mit Sn und HCl entsteht aber Hydromethylketol. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und etwas $ZnCl_2$ auf 100° entsteht eine Säure $C_9H_8N.CO.C_6H_4.CO_2H$. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ werden Dimethylrosindol $C_{25}H_{20}N_2$ und Benzoylmethylketol gebildet. Verbindet sich, unter Wasseraustritt, mit Aldehyden. Verbindet sich mit Diazosalzen. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht eine kleine Menge Chinolin (E. FISCHER, STECHE, *B.* 20, 819). Mit CH_3J und Holzgeist entsteht Dimethyldihydrochinolin $C_{10}H_{10}N(CH_5)$. — $(C_9H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln; wird durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt (JACKSON). — $C_9H_9N.HJ$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Einleiten von HJ in eine Lösung von Methylketol in trockenem Aether (WAGNER, *A.* 242, 388). Wird durch Wasser sofort zerlegt. — Das Pikrat krystallisirt in sehr feinen, gelbrothen Nadeln.

Methyl-Methylketol (Pr-1,2-Dimethylindol) $C_{10}H_{11}N = C_6H_4\langle{}^{CH.C:CH_3}_{N(CH_3)}$. *Bildung.* Durch 3stündiges Erhitzen (1 Thl.) der Verbindung von Aceton mit Methylphenylhydrazin mit (5 Thln.) $ZnCl_2$ auf 130° (DEGEN, *A.* 236, 153). Beim Erhitzen von Pr-1,2,3-Dimethylindolcarbonsäure auf 200—205° (DEGEN). $C_6H_4\langle{}^{C.CO_2H}_{N(CH_3)}\rangle C.CH_3 = CO_2 + C_{10}H_{11}N$. Man destillirt das Produkt mit verdünnter H_2SO_4. — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56°. Destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, in heifsem Ligroïn und in konc. HCl.

Aethylmethylketol $C_{11}H_{13}N = C_6H_4.C_3H_4.N.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethyldimethyldihydrochinolin $C_6H_4.C_5H_8.N.C_2H_5$, aus Methylketol, C_2H_5J und Alkohol bei 100° (E. FISCHER, STECHE, *A.* 242, 362). — *Darstellung.* Siehe Aethyldimethyldihydrochinolin (S. 730). — Flüssig. Siedep.: 287—288° (i. D.) bei 750 mm. Bei 20stündigem Erhitzen mit C_2H_5J auf 100° entsteht Aethyldimethyldihydrochinolin. Das Pikrat krystallisirt aus Benzol in dunkelrothen, feinen Nädelchen, die bei 145—146° schmelzen.

β-Acetylmethylketol $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{CH}_{N(C_2H_3O)}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben dem isomeren Keton, aus Methylketol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MAGNANINI, *B.* 21, 1936). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 200—210° bei 40 mm. Wird durch Kochen mit koncentrirter Kalilauge in Essigsäure und Methylketol zerlegt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht α-Indolcarbonsäure $C_9H_7NO_2$. Wird von $KMnO_4$ zu o-Acetamidobenzoësäure oxydirt.

Benzoylmethylketol $C_{16}H_{13}NO = C_9H_8N.C_7H_5O$. *Bildung.* Entsteht, neben Dimethylrosindol, bei 2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Methylketol mit 1 Thl. Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ (E. FISCHER, WAGNER, *B.* 20, 817). Man kocht das Produkt wiederholt mit Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 82°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Aether.

Säure $C_{17}H_{13}NO_3 = C_9H_8N.CO.C_6H_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Bei $^1/_2$—$^3/_4$stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Methylketol mit 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und wenig $ZnCl_2$ (E. FISCHER, *A.* 242, 381). $C_9H_9N + C_8H_4O_3 = C_{17}H_{13}NO_3$. Man kocht das Produkt mit Wasser aus und krystallisirt es aus heifsem Alkohol um. — Prismen. Wird gegen 200° roth und schmilzt wenig oberhalb 200° zu einem tiefrothen Oele. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig. Zerfällt bei der Destillation in Methylketol und Phtalsäureanhydrid.

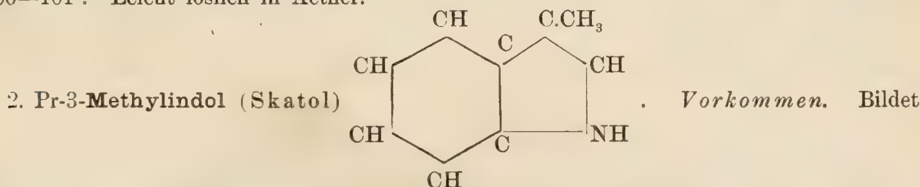
Hydromethylketol $C_9H_{11}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CH.CH_3$. *Darstellung.* Man erwärmt Methylketol mit Zinn und Salzsäure, bis die Lösung Fichtenholz nicht mehr röthet, übersättigt dann mit Natron und destillirt mit Wasserdämpfen (JACKSON, *B.* 14, 883). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 227—228° (i. D.) bei 742 mm (WENZING, *A.* 239, 244). Schwerer als Wasser. Starke Base. — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Salzsäure). Wird durch Wasser zersetzt. — Das Oxalat schmilzt bei 130—131°, das Pikrat bei 150—151° (W.).

Nitrosohydromethylketol $C_9H_{10}N(NO)$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurem Hydromethylketol mit (1 Mol.) Natriumnitrit (JACKSON). — Gelbe Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54—55°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Liefert mit Sn und HCl wieder Hydromethylketol.

Acetylhydromethylketol $C_{11}H_{13}NO = C_9H_{10}N(C_2H_3O)$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55—56° (JACKSON). Nicht sehr leicht löslich in Ligroïn, leicht in den meisten Lösungsmitteln aufser in Wasser. Schwache Base.

Verbindung $C_{16}H_{16}N_2S = C_9H_{10}:N.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Hydromethylketol und Phenylsenföl (WENZING, *A.* 239, 246). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 100—101°. Leicht löslich in Aether.

2. **Pr-3-Methylindol** (Skatol)



. *Vorkommen.* Bildet den hauptsächlichsten flüchtigen Bestandtheil der menschlichen Fäces, fehlt in den Hundeexkrementen (BRIEGER, *J. pr.* [2] 17, 129; *B.* 12, 1986). — *Bildung.* Beim Schmelzen von Eiweifs mit Kali und bei der Fäulniss von Eiweifs unter Wasser (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 98; *H.* 4, 371). Bei der Fäulniss von Fleisch (E. und H. SALKOWSKI, *B.* 12, 651). Entsteht, neben Indol, bei der Reduktion von Indigo mit $SnCl_2$ und dann mit Zinkstaub (BAEYER, *B.* 13, 2339). Beim Erhitzen von Chlorzinkanilin mit Glycerin auf 160—240° (O. FISCHER, GRIMM, *B.* 16, 710). $C_6H_5.NH_2 + C_3H_8O_3 = C_9H_9N + 3H_2O$. Beim Glühen von nitrocuminsaurem Baryum mit Baryt und Eisenfeile oder besser: man destillirt ein Gemenge der Baryumsalze von Amidocuminsäure (aus 40 g Nitrocuminsäure bereitet) und (60 g) Nitrocuminsäure mit dem doppelten Gewichte $Ba(OH)_2$ (FILETI, *G.* 13, 358). $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CO_2H = C_9H_9N + CO_2 + O + H_2O$. Man vermischt die Verbindung von Propionaldehyd mit Phenylhydrazin mit dem gleichen Gewicht $ZnCl_2$, erhitzt, nachdem die lebhafte Reaktion vorüber ist, noch 2 Minuten lang auf 180° und destillirt das Produkt im Wasserdampfstrome (E. FISCHER, *A.* 236, 138). Skatol entsteht in kleiner Menge beim Destilliren von salzsaurem Strychnin mit Kalk (STÖHR, *B.* 20, 811, 1108; LÖBISCH, MALFATTI, *M.* 9, 629). — Glänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95° (NENCKI, *J. pr* [2] 20, 468); Siedep.: 265—266° (i. D.) bei 755 mm (E. FISCHER). Riecht stark nach Fäces. (Das Skatol aus Indigo ist geruchlos.) Dampfdichte = 65,2 (ber. = 65,5 bezogen auf Wasserstoff). In Wasser viel schwerer löslich als Indol. Giebt mit Chlorwasser und Eisenchlorid keine Färbungen. Zersetzt sich bei Rothgluth unter Bildung von Indol C_8H_7N. Liefert, in eisessigsaurer Lösung, mit $NaNO_2$ ein Nitrosoderivat. Wird durch Reduktion in Hydroskatol $C_9H_{11}N$ umgewandelt. Krystallisirt unverändert aus warmer, verdünnter Salpetersäure. Löst sich in koncentrirter Salzsäure mit violetter Farbe. Giebt mit $CHCl_3$ und C_2H_5ONa ein Chlorlepidin $C_{10}H_8ClN$.

Liefert, mit CO_2 und Natrium, Skatolcarbonsäure. Beim Schmelzen mit Kali entstehen α- und β-Indolcarbonsäure $C_9H_7NO_2$. Skatol, Kaninchen unter die Haut gespritzt, tritt im Harn als Chromogen auf. Skatol, innerlich eingegeben, erscheint im Harn als gepaarte Schwefelsäure. — $2C_9H_9N.HCl$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Fällt in Nädelchen aus beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Skatol in reinem Aether (Wenzing, *A.* 239, 240). — Pikrat $C_9H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Vermischen der heifsen, wässerigen Lösungen von Skatol und Pikrinsäure (Nencki). — Rothe Nadeln.

Pr-1,3-Dimethylindol $C_{10}H_{11}N = C_6H_4\langle{}^{C.CH_3}_{N(CH_3)}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Propylidenmethylphenylhydrazin $C_6H_5.N(CH_3).N:CH.CH_2.CH_3$ mit 5 Thln. $ZnCl_2$ auf 135° (Degen, *A.* 236, 163). — Flüssig. Siedep.: 230—255°.

Benzylidendiskatol $C_{25}H_{22}N_2 = C_6H_5.CH(C_9H_8N)_2$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von 1 Thl. Bittermandelöl mit $2^1/_2$ Thln. Skatol und wenig $ZnCl_2$ (Wenzing, *A.* 239, 241). Man krystallisirt das Produkt aus heifsem Alkohol um. — Schmelzp.: 140 bis 142°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Beim Kochen mit starker Salzsäure wird kein Benzaldehyd abgespalten.

3. **Bz-3-Methylindol** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CH}_{NH}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bz-3-Methylindol-Pr-2-Carbonsäure auf 235—240° (Raschen, *A.* 239, 226). Man destillirt das Produkt im Dampfstrome. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 58,5°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alhohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Verhält sich ganz wie Indol. — Pikrat $C_9H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 151°.

Methyl-p-Tolindol $C_{10}H_{11}N = C_7H_6\langle{}^{CH}_{N(CH_3)}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methyl-p-Tolindolcarbonsäure $C_{11}H_{11}NO_2$ auf 220—230° (Hegel, *A.* 232, 216). — Flüssig. Siedep.: 242—245°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Färbt einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn roth.

p-Aethyltolindol $C_{11}H_{13}N = C_7H_6\langle{}^{CH}_{N(C_2H_5)}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethyl-p-Tolindolcarbonsäure $C_{12}H_{13}NO_2$ über den Schmelzpunkt (Hegel, *A.* 232, 218). — Flüssig. Siedep.: 253—255°. Wird durch einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn violettroth gefärbt.

4. **Oxyhydrocarbostyril** $C_9H_9NO_2$ s. Bd. II, S. 1011.

4. Basen $C_{10}H_{11}N$.

1. **Base** $C_6H_4\langle{}^{CH:C.CH_3}_{NH:CH_2}$. **Dimethyldihydrochinolin** $C_{11}H_{13}N = C_6H_4.C_4H_6.N.CH_3$. *Bildung.* Bei 15stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Methylketol C_9H_9N mit 2,5 Thln. CH_3J und 1 Thl. Holzgeist (E. Fischer, Steche, *A.* 242, 353). Man saugt die ausgeschiedenen Krystalle des Hydrojodids ab, destillirt sie mit Natronlauge und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Bleibt bei — 20° flüssig. Siedep.: 243—244° (i. D.) bei 746 mm. Riecht stark nach Chinolin. Wenig löslich in Wasser, fast unlöslich in koncentrirter Natronlauge. Mischt sich mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Färbt sich an der Luft schnell roth durch Oxydation. Aus der stark salzsauren Lösung scheidet Eisenchlorid goldgelbe Krystalle aus. Wird durch Sn + HCl zu Dimethyltetrahydrochinolin $C_{10}H_{12}N(CH_3)$ reducirt. — Das Hydrojodid krystallisirt aus Alkohol in Prismen. Schmilzt bei 253° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln. Schmelzp.: 148°.

Aethyldimethyldihydrochinolin $C_{12}H_{15}N = C_6H_4.C_4H_6.N.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 15stündigem Erhitzen auf 120° von 1 Thl. Aethylmethylketol mit 2 Thln. CH_3J und 1 Thl. Holzgeist (E. Fischer, Steche, *A.* 242, 363).. — Flüssig. Siedep.: 254—255° (i. D.) bei 750 mm.

2. **Base** $C_{10}H_{11}N$. *Bildung.* Entsteht, neben Pyrrol, Methylamin u. s. w., bei der Destillation des Nikotinchlorzinkdoppelsalzes mit Kalk (Laiblin, *A.* 196, 172). — Aeufserst durchdringend, widerlich riechende, gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 250—270°. Kaum löslich in Wasser und schwerer als dieses. Die salzsaure Lösung färbt sich beim Kochen mit $PtCl_4$ intensiv dunkelroth (empfindliche Reaktion). — $(C_{10}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Karminrother Niederschlag, leicht löslich in warmem, verdünntem Alkohol, sowie in verdünnter Schwefelsäure mit intensiver, karminrother Farbe.

3. **Base** $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH\langle{}^{CH}_{CH} = NH_2.C_6H_3\langle{}^{CH}_{CH_2}\rangle C.CH_3$ (?) *Bildung.* Beim

Vermischen einer Lösung von 15 g m-Nitro-α-Methylzimmtaldehyd in 150 g Alkohol mit 60 g Sn und 80 g koncentrirter Salzsäure (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 1249). $C_6H_4(NO_2).CH:C(CH_3).CHO + H_8 = C_{10}H_{11}N + 3H_2O$. Man entfernt das gelöste Zinn durch H_2S, dampft ein, übersättigt mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird etwas eingedampft und durch Fällen mit Ligroïn von Beimengungen befreit. — Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 98°; Siedep.: 271—272° bei 718 mm. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Nimmt direkt Brom auf. Sehr beständig gegen Reduktionsmittel. Primäre Base. — $(C_{10}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Feine Nädelchen.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}NO = C_{10}H_9.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus der Base $C_{10}H_{11}N$ und Essigsäureanhydrid (MILLER, KINKELIN, *B.* 17, 1251). — Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 148°.

Benzylidenverbindung $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_9.N:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen der Base $C_{10}H_{11}N$ mit Benzaldehyd (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 1251). — Hellgelbe Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether.

4. Bz-3-Pr-2-**Dimethylindol** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aceton-p-Tolylhydrazon mit $ZnCl_2$ (RASCHEN, *A.* 239, 227). — Schmelzp.: 114—115°. Destillirt unzersetzt. Fast unlöslich in heifsem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. — Pikrat $C_{10}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkelrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 155°.

5. Pr-2,3-**Dimethylindol** $C_6H_4\langle{}^{C.CH_3}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Phenylhydrazinderivates des Methyläthylketons mit (5 Thln.) $ZnCl_2$ (zuletzt auf 180°) (E. FISCHER, *A.* 236, 128). Beim Erhitzen der Methylindolessigsäure auf 220—230° (E. FISCHER). $C_6H_4\langle{}^{C.CH_2.CO_2H}_{NH}\rangle C.CH_3 = C_{10}H_{11}N + CO_2$. Beim Erwärmen von 1 Thl. Bromlävulinsäure mit 3 Thln. Anilin auf höchstens 100° (WOLFF, *B.* 20, 429; 21, 123). $CH_3.CO.CHBr.CH_2.CO_2H + C_6H_5.NH_2 = C_{10}H_{11}N + HBr + CO_2 + H_2O$. — Glänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 106°; Siedep.: 285° (i. D.) bei 750 mm. Riecht wie Indol. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Ligroïn. Löst sich leicht in konc. HCl und wird daraus durch Wasser gefällt. Liefert mit CH_3J und Holzgeist eine tertiäre Base $C_{12}H_{15}N$. — Pikrat $C_{10}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Glänzende, braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157° (WOLFF). Kaum löslich in Wasser.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{10}N_2O = C_6H_4\langle{}^{C.CH_3}_{N(NO)}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Man versetzt die eisessigsaure Lösung des Dimethylindols mit der koncentrirten wässerigen Lösung von (1 Mol.) $NaNO_2$ und fällt mit Wasser. Der Niederschlag wird aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (FISCHER, *A.* 236, 131). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 61—62°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroïn. Wird von Zinkstaub und HCl in Dimethylindol zurückverwandelt. Färbt nicht einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn. Giebt mit Phenol und H_2SO_4 die Nitrosoreaktion.

Pr-1,2,3-**Trimethylindol** $C_{11}H_{13}N = C_6H_4\langle{}^{C.CH_3}_{N(CH_3)}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pr-1,2,3-Dimethylindolessigsäure auf 210—215° (DEGEN, *A.* 236, 160). Beim Erhitzen von 1 Thl. Methyläthylketonmethylphenylhydrazon mit 5 Thln. $ZnCl_2$ auf 180° (DEGEN). — Flüssig. Siedep.: 280°. Merklich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — Pikrat $C_{11}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkelrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 150°.

Pr-1,2,3-**Aethyldimethylindol** $C_{12}H_{15}N = C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)}_{N(C_2H_5)}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Bromlävulinsäure mit 3 Thln. Aethylanilin (WOLFF, *B.* 21, 3363). — Gelbliches Oel. Siedep.: 280—282°. — Pikrat $C_{12}H_{15}N.C_6H_3N_3O_7$. Tiefrothe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Ziemlich leicht löslich in Benzol.

6. α-**Dimethylindol.** *Bildung.* Bei eintägigem Stehen einer Lösung von salzsaurem α-Dimethyldipyrrol in verdünnter Schwefelsäure (DENNSTEDT, *B.* 21, 3439). $2C_5H_7N = C_{10}H_{11}N + NH_3$. Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen über. — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 275°. — Pikrat $C_{10}H_{11}N.C_6H_3N_3O_7$. Seideglänzende, dunkelrothe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 155—156°.

7. β-**Dimethylindol.** *Bildung.* Bei eintägigem Stehen einer Lösung von salzsaurem

β-Dimethyldipyrrol in verdünnter Schwefelsäure (DENNSTEDT, *B.* 21, 3439). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedet gegen 270°. Riecht nach Skatol. — Pikrat $C_{10}H_{11}N.C_6H_3N_3O_7$. Seideglänzende, rothe Nadeln. Schmelzp.: 149°.

8. Pr-3-**Aethylindol** $C_6H_4\langle{}^{C(C_2H_5)}_{NH}\rangle CH$. *Bildung.* Entsteht, neben Chinaldin und anderen Körpern, beim Destilliren eines Gemenges von 50 g $ZnCl_2$, 30 g Anilin, 35 g Milchsäure und 200—300 g Sand (PICTET, DUPARC, *B.* 20, 3415). Das übergegangene Oel wird in Aether gelöst, die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter HCl gewaschen, dann abdestillirt und der Rückstand fraktionnirt. — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Siedep.: 282—284° (kor.) bei 730 mm. Riecht fäkal. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn und Eisessig. Unlöslich in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien. Die alkoholische Lösung färbt einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn intensiv rosenroth. Die Lösung in $CHCl_3$ färbt sich, auf Zusatz von sehr wenig Brom (gelöst in $CHCl_3$), beim Erwärmen intensiv violett. Liefert ein Nitrosoderivat. — Das Pikrat ist in Benzol sehr leicht löslich und wird daraus, durch Ligroïn, in rothen Flocken gefällt, die bei 143° schmelzen.

9. **Base** $C_{10}H_{11}NO$ s. Anethol Bd. II, S. 552.

5. Basen $C_{11}H_{13}N$.

1. Pr-2,3-**Methyläthylindol** $C_6H_4\langle{}^{C.C_2H_5}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. des Phenylhydrazinderivates des Methylpropylketons mit 5 Thln. $ZnCl_2$ ½ Stunde lang auf dem Wasserbade und dann 8—10 Minuten lang auf 180° (E. FISCHER, *A.* 236, 132). — Erstarrt nicht im Kältegemisch aus Eis und NaCl. Siedep.: 291—293° (i. D.) bei 750 mm. Sehr wenig löslich in Vasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

2. **Base** $C_6H_4\langle{}^{CH:C.CH_3}_{NH.CH.CH_3}$. **Aethyldimethyldihydrochinolin** $C_{13}H_{17}N = C_6H_4.C_5H_8.N.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethyl-Pr-2-Methylindol $C_9H_8N.C_2H_5$, bei 15stündigem Erhitzen, auf 100°, von 1 Thl. Methylketol mit 1 Thl. Alkohol und 2,5 Thln. C_2H_5J (E. FISCHER, STECHE, *A.* 242, 359). Man verdunstet den Alkohol und destillirt den Rückstand mit Natronlauge. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit verdünnter HCl geschüttelt. Hierbei geht nur das Aethyldimethyldihydrochinolin in die Salzsäure über. — Flüssig. Siedep.: 255—257° (i. D.) bei 750 mm. Aus der Lösung in konc. HCl fällt Eisenchlorid hellrothe Krystalle.

Jodmethylat $C_{13}H_{17}N.CH_3J$. Krystalle. Schmelzp.: 189° (FISCHER, STECHE). Wird durch Natronlauge leicht zersetzt.

3. **Base** $C_6H_4\langle{}^{C(CH_3):C.CH_3}_{NH——CH_2}$. **Trimethyldihydrochinolin** $C_{12}H_{15}N = C_6H_4\langle{}^{C_5H_8}_{N(CH_3)}$. *Bildung.* Aus Pr-2,3-Dimethylindol, CH_3J und Holzgeist bei 100° (E. FISCHER, STECHE, *A.* 242, 364; WOLFF. *B.* 21, 125). — Flüssig. Siedep.: 244° (i. D.) bei 745 mm. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in verdünnter HCl. — Das Platindoppelsalz bildet rothe Nadeln, die bei 212, unter Zersetzung, schmelzen.

4. Pr-3-**Isopropylindol** $C_6H_4\langle{}^{C(C_3H_7)}_{NH}\rangle CH$. *Bildung.* Man vermischt Phenylhydrazin mit etwas über 1 Mol. Isovaleraldehyd, trocknet das Produkt über K_2CO_3 und fraktionnirt es im Vakuum. Das bei 150 mm gegen 220° siedende Destillat wird mit dem gleichen Gewicht an $ZnCl_2$ auf 180° erhitzt, dann mit verdünnter HCl versetzt und im Dampfstrome destillirt (TRENKLER, *A.* 248, 106). — Erstarrt, im Kältegemisch, langsam krystallinisch. Siedep.: 287—288° bei 752 mm; 244° (i. D.) bei 262 mm. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. — Das Pikrat bildet rothe Nadeln, die bei 98—99° schmelzen.

5. Bz-1, Pr-2,3-**Trimethylindol** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{C(CH_3)}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Aus Bromlävulinsäure und o-Toluidin, wie bei Bz-3-Pr-2,3-Trimethylindol (WOLFF, *B.* 21, 3362). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 79°; Siedep.: 282—283°. — Pikrat $C_{11}H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$. Purpurrothe Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 152°.

6. Bz-3, Pr-2,3-**Trimethylindol** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{C(CH_3)}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von 1 Thl. Bromlävulinsäure mit 3 Thln. p-Toluidin (WOLFF, *B.* 21, 3361). Nach beendeter Entwickelung von CO_2 erhitzt man 5—10 Minuten lang zum Sieden, wäscht dann das Produkt mit verdünnter HCl und destillirt es im Dampfstrome. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121,5°; Siedep.: 297° (kor.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Ligroïn. Die eisessigsaure, mit wenig $FeCl_3$ ver-

setzte Lösung färbt sich beim Kochen grün, dann intensiv blau. — Das Pikrat schmilzt bei 189°.

Nitrosoderivat $C_{11}H_{12}N_2O = C_7H_6\langle{C(CH_3) \atop N(NO)}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung von Bz-3-Pr-2,3-Trimethylindol mit 1 Mol. KNO_2 (WOLFF *B.* 21, 3362). — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 73° Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird durch Zinkstaub + HCl in Trimethylindol zurückverwandelt.

6. Carbazolin $C_{12}H_{15}N$ s. Base $C_{12}H_9N$.

7. Basen $C_{13}H_{17}N$.

1. Py-3-**Pentylindol** $C_6H_4\langle{C(C_5H_{11}) \atop NH}\rangle CH$. *Bildung.* Man vermischt Oenanthol mit Phenylhydrazin und erhitzt das Produkt mit dem gleichen Gewicht $ZnCl_2$ 2—3 Min. lang auf 180° (TRENKLER, *A.* 248, 109). — Siedep.: 345—347° bei 753 mm; 275—280° (i. D.) bei 170 mm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2. **Oktohydroakridin** s. Akridin $C_{13}H_9N$.

3. **Oktohydronaphtochinolin** s. α- und β-Naphtochinolin $C_{13}H_9N$.

4. **Benzaldiacetonin** s. S. 17.

5. **Benzaldiacetonamin** $C_{13}H_{17}NO$ s. Benzaldehyd S. 17.

8. Pr-3-Bz-3-**Diisopropylindol** $C_{14}H_{19}N = {C_3H_7.C\ .\ CH.C \text{——} C.C_3H_7 \atop \ddot{C}H.CH.\ddot{C}.NH.\ddot{C}H}$. *Bildung.* Bei eintägigem Stehen einer Lösung von Isopropylpyrrol $C_7H_{11}N$ oder von salzsaurem Diisopropyldipyrrol $(C_7H_{11}N)_2.HCl$ in verdünnter H_2SO_4 (DENNSTEDT, *B.* 21, 3430). $2C_7H_{11}N = C_{14}H_{19}N + NH_3$. Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen, wobei zunächst öliges Isopropylpyrrol übergeht. Die späteren Antheile erstarren. Man saugt sie ab, löst in Alkohol und versetzt mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 65°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 295 bis 300°. Zerfließt in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig u. s. w. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen, leicht mit Alkoholdämpfen. Wird aus der Lösung in koncentrirten Säuren durch Wasser gefällt. Die alkoholische Lösung färbt einen mit konc. HCl befeuchteten Fichtenspahn intensiv dunkelroth. Liefert ein Acetylderivat. Beim Erhitzen mit CH_3J und Holzgeist auf 120° wird Diisopropylmethyldihydrochinolin $C_{16}H_{23}N$ gebildet. — Diisopropylindol-Pikrat krystallisirt aus Benzol in dunkelrothen Nadeln, die bei 115° unter Zersetzung schmelzen.

Acetylderivat $C_{16}H_{21}NO = C_{14}H_{18}N.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diisopropylindol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 180—190° (DENNSTEDT, *B.* 21, 3436). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185—186°.

Benzylidendiisopropylindol $C_{35}H_{42}N_2 = (C_{14}H_{18}N)_2CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (2 Thln.) Diisopropylindol mit (1 Thl.) Benzaldehyd und etwas $ZnCl_2$ (DENNSTEDT, *B.* 21, 3435). Man reinigt durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. — Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 162—165°.

Vanillodiacetoamin $C_{14}H_{19}NO_3$ s. S. 60.

9. Methyldiisopropyldihydrochinolin $C_{16}H_{23}N$. *Bildung.* Bei 15stündigem Erhitzen auf 120° von (1 Thl.) Diisopropylindol $C_{14}H_{19}N$ mit (1 Thl.) Methylalkohol und (2½ Thln.) CH_3J (DENNSTEDT, *B.* 21, 3437). — Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 298—300°. Färbt sich an der Luft rosenroth. Die salzsaure Lösung liefert mit $FeCl_3$ einen goldgelben Niederschlag. — $(C_{16}H_{23}N.HCl)_2PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Schmilzt bei 177° unter Aufschäumen. Unlöslich in Wasser.

1. Carbonsäuren $C_nH_{2n-11}NO_2$ der Basen $C_nH_{2n-9}N$.

Carbonsäuren des Indols und seiner Homologen entstehen durch Erhitzen der Phenylhydrazinderivate der Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ mit Chlorzink. $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H = C_6H_4\langle{CH \atop NH}\rangle C.CO_2H + NH_3$. Sie entstehen auch durch Schmelzen der Homologen des Indols mit Kali. $C_6H_4\langle{CH \atop NH}\rangle C.CH_3 + KHO + H_2O = C_6H_4\langle{CH \atop NH}\rangle C.CO_2K + H_6$. Bei starkem Erhitzen zerfallen die Indolcarbonsäuren in CO_2 und Indol.

1. Säuren $C_9H_7NO_2$.

1. Pr2-(α-)**Indolcarbonsäure** $C_6H_4\langle{CH \atop NH}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Der Ester dieser Säure entsteht bei 3—4 Minuten langem Erhitzen auf 195° von je 5 g Phenylhydrazonbrenztraubensäureester mit 5 g trocknem $ZnCl_2$ (E. FISCHER, *A.* 236, 142). $C_6H_5.N_2H:C(CH_3).CO_2.C_2H_5 = C_9H_6NO_2.C_2H_5 + NH_3$. Man erwärmt das Produkt mit sehr verdünnter Salzsäure und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Der ätherischen Lösung entzieht man, durch Natron, freie Indolcarbonsäure. Dann wird die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand bei 40—50 mm Druck destillirt, das Destillat mit kaltem Ligroïn gewaschen und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Den so gereinigten Aethylester kocht man 5—10 Minuten lang mit mäfsig verdünnter Kalilauge und wenig Alkohol, verjagt dann den Alkohol, verdünnt den Rückstand mit Wasser und fällt durch verdünnte H_2SO_4. Beim Schmelzen von Methylketol $C_6H_4\langle{CH \atop NH}\rangle C.CH_3$ (CIAMICIAN, ZATTI, *B.* 21, 1930) oder von Acetylmethylketol $C_6H_4\langle{CH \atop N(C_2H_3O)}\rangle C.CH_3$ (MAGNANINI, *B.* 21, 1938) mit Kali. — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 200—201° unter Zersetzung zu einer rothen Flüssigkeit. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser und heifsem Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt oberhalb 230° langsam in CO_2 und Indol. Destillirt, bei raschem Erhitzen, gröfstentheils unzersetzt. Färbt nicht, in Gegenwart von HCl, einen Fichtenspahn. Giebt mit Isatin und H_2SO_4 eine violettbraune Färbung. Essigsäureanhydrid erzeugt beim Kochen das Anhydrid C_9H_5NO. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° entstehen Pr-3-Acetylindol und Diacetylindol. — Das Baryumsalz bildet feine glänzende Blättchen und löst sich ziemlich schwer in heifsem Wasser. — Das Pikrat bildet goldgelbe Nadeln (aus Aether).

Methylester $C_{10}H_9NO_2 = C_9H_6NO_2.CH_3$. *Bildung.* Kleine Nadeln. Schmelzp.: 151—152° (CIAMICIAN, ZATTI).

Anhydrid C_9H_5NO. *Bildung.* Bei $^1/_4$stündigem Kochen von 1 Thl. Indolcarbonsäure mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid (CIAMICIAN, ZATTI, *B.* 21, 1932). — Sublimirt in gelben, seideglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 312—315°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch wässerige Kalilauge kaum verändert. Geht durch Kochen mit alkoholischem Kali in Indolcarbonsäure über.

Pr-1-Methylindol-Pr-2-Carbonsäure $C_6H_4\langle{CH \atop N(CH_3)}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Thl.) Methylphenylhydrazonbrenztraubensäure mit (15 Thln.) Salzsäure (von 10%) auf dem Wasserbade (E. FISCHER, HESS, *B.* 17, 561). $C_6H_5.N(CH_3).N:C(CH_3).CO_2H = C_{10}H_9NO_2 + NH_3$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 212°. Destillirt, bei raschem Erhitzen, theilweise unzersetzt. Zerfällt, bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt, völlig in CO_2 und Methylindol. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem; ziemlich leicht in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Wird von Natriumamalgam nicht verändert.

Aethylindolcarbonsäure $C_{11}H_{11}NO_2 = C_{10}H_{10}N.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Vol. Aethylphenylhydrazontraubensäure mit 3 Vol. Salzsäure (von 20%) auf dem Wasserbade (E. FISCHER, HESS, *B.* 17, 565). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 183°. Sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether und absolutem Alkohol. In heifsem Wasser und heifsem Ligroïn viel leichter löslich als Methylindolcarbonsäure. Zerfällt, bei längerem Schmelzen, in CO_2 und Aethylindol.

Phenylindolcarbonsäure $C_{15}H_{11}NO_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. Diphenylhydrazonbrenztraubensäure in 10 Thln. Eisessig mit der doppelten Menge rauchender Salzsäure (E. FISCHER, HESS, *B.* 17, 567). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Erweicht bei 173° und ist bei 176° völlig geschmolzen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und in absolutem Alkohol.

Phenylpseudoisatin $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_5.N\langle{C_6H_4 \atop CO}\rangle CO$. *Bildung.* Man versetzt eine möglichst neutrale Lösung von Pr-1-Phenylindol-Pr-2-Carbonsäure, in der Kälte, mit NaClO, löst den gebildeten Niederschlag in Alkohol und kocht die Lösung kurze Zeit mit überschüssigem, alkoholischem Natron. Die alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen und durch HCl gefällt (PFÜLF, *A.* 239, 222). — Rothe Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 134°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzylindolcarbonsäure $C_{16}H_{13}NO_2 = C_6H_4\langle{CH \atop N(C_7H_7)}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Brwärmen von 1 Thl. Phenylbenzylhydrazonbrenztraubensäure mit 15 Thln. Salzsäure (von 20%) auf dem Wasserbade (ANTRICK, *A.* 227, 362). $C_7H_7.N(C_6H_5).N:C(CH_3).CO_2H$

$= C_{16}H_{13}NO_2 + NH_3$. — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 195°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Benzol, leicht löslich in Aether, in heifsem Alkohol und Eisessig, schwer in $CHCl_3$ und Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und Benzylindol. Wird von NaClO zu Benzylpseudisatin oxydirt.

2. **Pr3-β-Indolcarbonsäure** $C_6H_4\langle{}^{C(CO_2H)}_{NH}\rangle CH$. *Bildung.* Entsteht, neben α-Indolcarbonsäure, beim Schmelzen von 1 Thl. Skatol mit 10 Thln. KHO (CIAMICIAN, ZATTI, *B.* 21, 1933). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich, im zugeschmolzenen Röhrchen, gegen 214° unter Gasentwickelung. Wenig löslich in siedendem Wasser und in Benzol, leichter in Alkohol, Aether und Essigäther. Fast unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und Skatol; zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser. Giebt mit Isatin und H_2SO_4 eine violettbraune Färbung. Die ätherische Lösung wird nicht gefällt durch Pikrinsäure.

3. **Chinolsäure** $C_9H_6N_2O_4 = C_9H_6(NO_2)NO_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Cinchonin mit HNO_3 (WEIDEL, *A.* 173, 91). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Cinchonin mit 7—8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) zum Sieden, entfernt das Feuer, sobald die stürmische Reaktion eintritt, und kocht dann noch (70—80 Stunden lang), unter öfterer Erneuerung der Säure, bis die Lösung mit NH_3 einen, im Ueberschusse von Ammoniak löslichen, Niederschlag liefert. Dann wird die Säure abdestillirt, der Rückstand im Wasserbade zum zähen Syrup eingedickt, hierauf mit Wasser zum dünnen Syrup angerührt und endlich mit viel Wasser (4—5 l auf $^1/_2$ kg Cinchonin) vermischt. Hierbei fällt Chinolsäure aus; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der Lösung mit Aether. Die Säure wird in nicht zuviel koncentrirter heifser Salzsäure gelöst; beim Erkalten krystallisirt salzsaure Chinolsäure, die man auf Thonplatten trocknet, mit verdünnter Salzsäure und Thierkohle kocht und dann mit viel kaltem Wasser fällt. — Wollige, glanzlose Kryställchen. Sublimirt nur zum kleineren Theile unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, löslich in säurehaltigem Wasser; äufserst schwer löslich in Alkohol. Die feste Säure löst sich in einem Tropfen Alkali mit karminrother Farbe, die bald verblasst (charakteristisch). Liefert, beim Erhitzen mit Wasser und Brom auf 180°, Hexabromchinolin. Wird von Sn und HCl in ein harziges Amidoprodukt übergeführt. Wird beim Erhitzen mit koncentrirter Salpetersäure, im Rohr auf 170°, zu Cinchomeronsäure oxydirt (WEIDEL, SCHMIDT, *B.* 12, 1152). — Die Salze krystallisiren schlecht. — $Ag.C_9H_5N_2O_4$. Gallertartiger Niederschlag; wird beim Stehen krystallinisch.

$C_9H_6N_2O_4.HCl$. Lange Nadeln; zerfällt mit viel Wasser in HCl und Chinolsäure. — $(C_9H_6N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelorangegelbe Nadeln.

2. Säuren $C_{10}H_9NO_2$.

1. **Bz-1-Methylindol-Pr-2-Carbonsäure** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. o-Tolylhydrazonbrenztraubensäureäthylester mit 1 Thl. $ZnCl_2$ auf 220° (RASCHEN, *A.* 239, 228. Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 170—171° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Methyltolindolsäure $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CH}_{N(CH_3)}\rangle C.CO_2H$ s. Bd. II, S. 1063.

2. **Bz-3-Methylindol-Pr-2-Carbonsäure** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei 4 Minuten langem Erhitzen auf 220° von 5 g p-Tolylhydrazonbrenztraubensäureäthylester mit 5 g $ZnCl_2$ (RASCHEN, *A.* 239, 225). Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali. — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 227—228° unter Gasentwickelung. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

Aethylester $C_{12}H_{13}NO_2 = C_{10}H_8NO_2.C_2H_5$. Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 158—160° (RASCHEN).

p-Methyltolindolcarbonsäure $C_{11}H_{11}NO_2 = CH_3.C_6H_3\langle{}^{N(CH_3)}_{CH}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Methyl-p-Tolylhydrazonbrenztraubensäure mit 20 Thln. Salzsäure (von 10 %) (HEGEL, *A.* 232, 216). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 221° unter Gasentwickelung. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether.

3. **α-Skatolcarbonsäure** $C_{10}H_9NO_2$. *Bildung.* Bei der Fäulniss von Fleisch oder Serumalbumin (H. und E. SALKOWSKY, *B.* 13, 191). — *Darstellung.* Aus dem Fäulnissprodukt werden die flüchtigen Säuren durch Destillation mit Wasser entfernt und dann der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinter-

bliebene Säuregemenge wird mit wenig lauwarmem Wasser behandelt, wobei Skatolcarbonsäure zurückbleibt (H. und E. SALKOWSKI, *B.* 13, 2217; E. SKALKOWSKI, *H.* 9, 9). — Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 164° (E. SALKOWSKI, *H.* 9, 13). Zerfällt, wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes, in CO_2 und Skatol. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Benzol. Eine mit HCl angesäuerte und mit sehr wenig Eisenchlorid versetzte, stark verdünnte (1 : 10000) wässerige Lösung der Skatolcarbonsäure färbt sich beim Kochen violett (E. S., *H.* 9, 25). Versetzt man eine wässerige Lösung der Säure (1 : 1000) mit einigen Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) und dann mit einigen Tropfen einer 2procentigen Lösung von Kaliumnitrit, so färbt sich die Lösung kirschroth, und es fällt ein Farbstoff aus, der sich in Essigäther oder Fuselöl löst. Versetzt man die wässerige Lösung der Säure (1 : 1000) mit dem gleichen Volumen Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) und dann mit einigen Tropfen einer 1—2procentigen Chlorkalklösung, so färbt sich die Lösung allmählich purpurroth. — Ag.Ā. Schwer löslicher Niederschlag (E. S., *H.* 9, 14).

4. Der Ester einer isomeren **β-Skatolcarbonsäure** (β-Methyl-α-Indolcarbonsäure) $C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)}_{NH}\rangle C.CO_2H$ entsteht beim Erwärmen von Propionylameisensäurephenylhydrazon mit Alkohol und H_2SO_4 (ARNOLD, *A.* 246, 334). $CH_3.CH_2.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H + C_2H_5.OH = C_{10}H_8NO_2.C_2H_5 + NH_3 + H_2O$. Entsteht auch beim Ueberleiten von CO_2 über ein auf 230—240° erhitztes Gemisch aus je 3 g Skatol und 1 g Natrium (CIAMICIAN, MAGNANINI, *B.* 21, 1927). — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 164—165°, dabei in CO_2 und Skatol zerfallend. In Wasser weniger löslich als α-Skatolcarbonsäure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol; fast unlöslich in Ligroïn. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht eine purpurrothe Lösung. Wird durch HNO_2 und durch Chlorkalk nicht gefärbt. — $Ag.C_{10}H_8NO_2$. Pulveriger Niederschlag (WISLICENUS, ARNOLD, *A.* 246, 336).

Aethylester $C_{12}H_{13}NO_2 = C_{10}H_8NO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133 bis 134° (WISLICENUS, ARNOLD, *A.* 246, 334). Sehr leicht löslich in Aether und Benzol.

5. Pr2,3-**α-Methyl-β-Indolcarbonsäure** (Methylketolcarbonsäure) $C_6H_4\langle{}^{C.CO_2H}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Bei 4—5stündigem Ueberleiten bei 230—240° (schliefslich bei 300°) von CO_2 über ein Gemisch aus 10 g Methylketol und 3,6 g Natrium (CIAMICIAN, MAGNANINI, *B.* 21, 1926). Die freie Säure wird zunächst aus heifsem Aceton umkrystallisirt, dann aus benzolhaltigem Aether und schliefslich aus Essigäther. — Krystallpulver. Zerfällt, bei 170—172° in CO_2 und Methylketol. Sehr wenig löslich in Wasser, wenig in Benzol, leicht in Alkohol, Aceton und Essigäther, fast unlöslich in Ligroïn. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

Pr-1, 2, 3-**Dimethylindolarbonsäure** $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{C.CO_2H}_{N(CH_3)}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. Methylphenylhydrazonacetessigester (dargestellt aus Acetylessigsäureäthylester und Methylphenylhydrazin) mit 5 Thln. $ZnCl_2$, erst auf dem Wasserbade und dann 5 Minuten lang auf 180° (DEGEN, *A.* 236, 157). — *Darstellung.* Wie bei Pr-2, 3-Methylindolessigsäure. — Kleine, glänzende, sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 185°. Schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und $CHCl_3$. Zerfällt bei 200° in CO_2 und Pr-1, 2-Dimethylindol.

Aethylester $C_{13}H_{15}NO_2 = C_{11}H_{10}NO_2.C_2H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol + Ligroïn). Schmelzp.: 95° (DEGEN). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwerer in Ligroïn.

p-Methylpseudotolisatin $C_{10}H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3\langle{}^{N(CH_3)}_{CO}\rangle CO$. *Bildung.* Eine neutrale Lösung von Methyl-p-Tolindolcarbonsäure in Natronlauge giebt mit NaClO einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der bei 135° schmilzt und sich, beim Kochen mit Wasser, in p-Methylpseudotolisatin umwandelt (HEGEL, *A.* 232, 217). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 148°.

Aethyl-p-Tolindolcarbonsänre $C_{12}H_{13}NO_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Aethyl-p-Tolylhydrazonbrenztraubensäure mit Salzsäure (von 10%) (HEGEL, *A.* 232, 118). — Schmelzp.: 202°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Liefert mit NaClO ein Chlorderivat, das beim Kochen mit Wasser in p-Aethylpseudotolisatin $C_{11}H_{11}NO_2$ übergeht.

3. Pr-2,3-**Methylindolessigsäure** $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{C.CH_2.CO_2H}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim

Erhitzen von Phenylhydrazonlävulinsäure mit $ZnCl_2$ auf 125° (E. FISCHER, *A.* 236, 149). $C_6H_5.N_2H : C(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H = C_{11}H_{11}NO_2 + NH_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Phenylhydrazonlävulinsäureäthylester mit 5 Thln. $ZnCl_2$ 1 Stunde lang auf 140°, behandelt die Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung und kocht den Rückstand 20 Minuten lang mit 10procentiger, alkoholischer Kalilösung. — Krystalle (aus Aceton). Schmilzt bei 195—200° unter Abgabe von CO_2. Wird bei 220—230° allmählich vollständig in CO_2 und Pr-2,3-Dimethylindol zerlegt. Schwer löslich in heifsem Wasser und $CHCl_3$, etwas leichter in Aether, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. Liefert ein Nitrosoderivat. Verbindet sich mit Pikrinsäure.

Pr-1, 2, 3-**Dimethylindolessigsäure** $C_{12}H_{13}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{C.CH_2.CO_2H}_{N(CH_3)}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. Methylphenylhydrazonlävulinsäureäthylester mit 5 Thln. $ZnCl_2$ erst auf dem Wasserbade und dann 5 Minuten lang auf 150° (DEGEN, *A.* 236, 159). — *Darstellung.* Wie bei Indolcarbonsäure. — Blättchen (aus Aetheralkohol). Schmilzt gegen 188° und zerfällt oberhalb 200° in CO_2 und Pr-1, 2, 3-Trimethylindol. Schwer löslich in Wasser, Aether und Benzol, viel leichter in heifsem Alkohol und $CHCl_3$, Giebt nicht die Fichtenholzreaktion.

2. Dicarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-9}N$.

1. **Indoldicarbonsäure** $C_{10}H_7NO_4 = CO_2H.C_6H_3\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Der Monoäthylester dieser Säure entsteht, neben anderen Produkten, bei 1—2 Minuten langem Erhitzen auf 215—220° von je 5 g Hydrazonbenzoëbrenztraubensäurediäthylester mit 5 g $ZnCl_2$ (RODER, *A.* 236, 168). $(CO_2.C_2H_5)C(CH_3) : N.NH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5 = C_{10}H_6NO_4.C_2H_5 + NH_3 + C_2H_4$. Man behandelt das Produkt mit salzsäurehaltigem Wasser und schüttelt mit Aether aus. Man schüttelt die ätherische Lösung mit Natron, fällt die Natronlösung durch verdünnte H_2SO_4 und kocht den gefällten Monoäthylester mit starkem Barytwasser. Die erhaltene Barytlösung wird angesäuert, der gefällte Ester 1 Stunde lang mit Kalilauge (von 25 %) auf dem Wasserbade erwärmt und dann durch HCl gefällt. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung oberhalb 250°. Schwer löslich in Wasser und Aether, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig.

Monoäthylester $C_{12}H_{11}NO_4 = C_{10}H_6NO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Siehe die Säure (RODER). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 250°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Aether, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und in verdünnten Alkalien.

2. **Hydrofurfuryldicarbolutidinsäure** $C_{13}H_{13}NO_5 = C_{11}H_{11}ON(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester $C_{17}H_{21}NO_5 = C_{13}H_{11}NO_5(C_2H_5)_2$ entsteht, wenn ein Gemisch aus (2 Mol.) Acetessigester und (1 Mol.) Furfurol mit dem gleichen Volumen alkoholischen Ammoniaks gelinde erwärmt wird (R. SCHIFF, PULITI, *B.* 16, 1607). $2C_4H_5O_3.C_2H_5 + C_5H_4O_2 + NH_3 = C_{17}H_{21}NO_5 + 3H_2O$. — Der **Diäthylester** schmilzt bei 164°. Beim Behandeln mit salpetriger Säure, in alkoholischer Lösung, liefert er einen **Ester** $C_{13}H_9NO_5(C_2H_5)_2$ (?).

3. Ketone.

1. Pr-3-**Acetylindol** $C_{10}H_9NO = C_6H_4\langle{}^{C.CO.CH_3}_{NH}\rangle CH$. *Bildung.* Entsteht, neben Diacetylindol, bei 7stündigem Erhitzen auf 220° von 1 Thl. α-Indolcarbonsäure mit 10 Thln. Eisessig (ZATTI, *B.* 22, 662). Man destillirt das Produkt im Vakuum bei 100°, kocht den Rückstand wiederholt mit viel Wasser aus und neutralisirt die filtrirte Lösung durch Soda. Beim Erkalten scheidet sich Diacetylindol aus. Man filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 188—189°. Sublimirt in Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Benzol. Wird von siedender Kalilauge nicht angegriffen. Beim Schmelzen mit Kali entsteht β-Indolcarbonsäure. Beim Kochen mit konc. HCl wird Indol abgespalten. — Das Pikrat schmilzt bei 183°.

β-**Indolacetoxim** $C_{10}H_{10}N_2O = C_6H_5N.C(N.OH).CH_3$. Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144—147° (ZATTI, *B.* 22, 663).

Diacetylindol $C_{12}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{C.CO.CH_3 \atop N(C_2H_3O)}\rangle CH$. *Bildung.* Siehe Pr-3-Acetylindol (ZATTI, *B.* 22, 644). Man löst das rohe Diacetylindol in siedendem Benzol, lässt erkalten, filtrirt das ausgeschiedene Acetylindol ab, und fällt das Filtrat mit Ligroïn. — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 147—150°. Sublimirt in Nädelchen. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in siedendem Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Essigsäure und Pr-3-Acetylindol.

2. Ketone $C_{11}H_{11}NO$.

1. **Acetylskatol** $C_6H_4\langle{C.CH_3 \atop NH}\rangle C.CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Vermischen von je 1 g Skatol mit 0,5 g $ZnCl_2$ und 10 g Acetylchlorid (MAGNANINI, *B.* 21, 1938). — Lange, haarfeine Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 147—148°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in Aether. Ziemlich flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird durch Kalilauge nicht verändert; konc. HCl spaltet Skatol ab. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine purpurrothe Lösung. — Das Pikrat krystallisirt aus Benzol in langen, orangegelben Nadeln. Schmelzp.: 156—157°.

Acetylskatoxim $C_{11}H_{12}N_2O = C_9H_8N.C(N.OH).CH_3$. *Bildung.* Aus 3 g Acetylskatol, 3 g $NH_3O.HCl$, 6 g Soda und 70 ccm Alkohol (MAGNANINI, *B.* 21, 1939). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 119°.

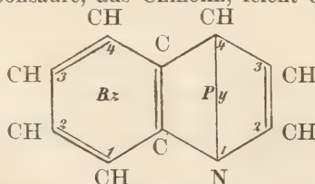
2. **Acetylmethylketol** $C_6H_4\langle{C.CO.CH_3 \atop NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Man kocht 1 Thl. Methylketol mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. Natriumacetat (JACKSON, *B.* 14, 880; E. FISCHER, *A.* 242, 379). — Farblose Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 195—196°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in heifsem Benzol. Sehr schwache Base. Wird von kochender Natronlauge nicht verändert, aber durch Kochen mit koncentrirter Salzsäure verseift. Nimmt direkt Brom auf. Liefert mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{17}H_{17}N_3$.

Phenylhydrazinderivat $C_{17}H_{17}N_3 = C_6H_5.NH.N.C(CH_3).C_9H_7.NH$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Acetylmethylketol mit 3 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin, 5 Thln. krystallisirtem Natriumacetat und wässerigem Alkohol (E. FISCHER, *A.* 242, 380). Man verdunstet den Alkohol, kocht den Rückstand mit Ligroïn aus, löst ihn dann in heifsem Benzol und fügt Ligroïn bis zur Trübung hinzu. — Blättchen. Schmelzp.: 134—138°. Leicht löslich in verdünnten Säuren.

G. Basen $C_nH_{2n-11}N$ (Chinolinbasen).

Litteratur: S. METZGER, Pyridin, Chinolin. Braunschweig, 1885.

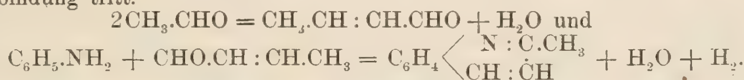
Bei der Destillation von Chinin oder Cinchonin mit Kali entstehen, neben Pyridinbasen, Chinolinbasen. Diese Basen finden sich auch im Steinkohlentheer. Die Konstitution derselben lässt sich mit jener des Naphtalins vergleichen. Wie aus der Vereinigung zweier Benzolringe das Naphtalinmolekül hervorgeht, so können die Chinolinbasen betrachtet werden als hervorgegangen durch eine Aneinanderlagerung von Pyridin an Benzol. $C_6H_6 + C_4H_2 = C_{10}H_8$ und $C_5H_5N + C_4H_2 = C_9H_7N$. Durch diese Formel lässt sich die Bildung von Pyridin-o-Dicarbonsäure, aus Chinolin, leicht erklären.



Durch Einführung von Radikalen, Elementen u. s. w. an die Stelle von Wasserstoff resultiren die Abkömmlinge des Chinolins, ganz wie beim Naphtalin. Je nachdem die Substitution im Pyridinkerne oder im Benzolkerne erfolgt, benennt man die Derivate als Py- oder Bz-Derivate. Die 4. Stelle im Benzolkern wird als ana-Stelle bezeichnet.

Chinolin entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Glycerin und H_2SO_4 oder besser von Anilin mit Nitrobenzol, Glycerin und konc. Schwefelsäure. $2C_3H_8O_3 + C_6H_5.NO_2 + C_6H_5.NH_2 = 2C_9H_7N + 7H_2O + O$. Wendet man Homologe des (Nitrobenzols und)

Anilins an, so entstehen Homologe der Chinolinreihe, welche Alkyle (Methylgruppen) im Benzolkern enthalten. Die bei der Destillation von Cinchonin mit Kali entstehenden (isomeren) Homologen des Chinolins haben Seitenketten im Pyridinkern. Substitutionsprodukte der Chinoline erhält man durch Erhitzen von Substitutionsprodukten des Anilins mit Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol. In dieser Weise lassen sich aus Chloranilin und Dichloranilin Chlor- und Dichlorchinolin darstellen. Mit o- oder p-Nitranilin erhält man o- oder p-Nitrochinolin, aber mit m-Nitranilin wird Phenanthrolin $C_{12}H_8N_2$ gebildet. Die Bildungsweise der Chinoline aus Basen, Glycerin und H_2SO_4 ist eine allgemeine und gelingt auch beim Naphtalidin (SKRAUP, *M.* 2, 153). Sie beruht offenbar auf der Einwirkung von zunächst aus dem Glycerin gebildetem, ungesättigtem Aldehyd (Akroleïn). $C_6H_5.NH_2 + C_3H_4O + O = C_9H_7N + 2H_2O$. Der zur Oxydation nöthige Sauerstoff wird dem Nitrobenzol entnommen (DÖBNER, MILLER, *B.* 14, 2816). In gleicher Weise erhält man aus Anilin, Paraldehyd, Nitrobenzol und H_2SO_4 Chinaldin $C_{10}H_9N = C_6H_5.NH_2 + C_4H_6O (= 2C_2H_4O - H_2O) + O - 2H_2O$. Das Chinaldin $C_6H_4N.C_3H_2(CH_3)$ und die demselben homologen und analogen Basen entstehen leichter beim Erhitzen eines Gemenges von Aldehyden von der Formel $R.CH_2.CHO$ und Basen (Anilin, Homologe und Analoge des Anilins) mit roher Salzsäure. $2C_2H_4O + C_6H_5.NH_2 = C_{10}H_9N + 2H_2O + H_2$. Bei dieser Reaktion wird kein Wasserstoff frei, da derselbe sofort dazu verbraucht wird, einen Theil des Aldehyds in den entsprechenden Alkohol überzuführen, und einen Theil der Base in ein Tetrahydroderivat $C_nH_{2n-7}N$. Die auf diese Weise gebildeten Basen $C_nH_{2n-11}N$ werden allgemein als Chinaldine bezeichnet. In denselben befindet sich das Alkoholradikal des Aldehyds im Pyridinkern in der o-Stellung zum Stickstoff. Die Chinaldine entstehen dadurch, dafs aus 2 Mol. des gesättigten Aldehyds zunächst ein ungesättigter Aldehyd entsteht, welcher dann sofort mit der aromatischen Base (Anilin u. s. w.) in Verbindung tritt.



$$2CH_3.CHO = CH_3.CH : CH.CHO + H_2O \text{ und}$$
$$C_6H_5.NH_2 + CHO.CH : CH.CH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N : C.CH_3 \\ CH : \dot{C}H \end{matrix}\right. + H_2O + H_2.$$

Es ist also klar, dass nur solche Aldehyde $C_nH_{2n}O$ sich zur Synthese von Chinaldinen eignen, welche die Gruppe $CH_2.CHO$ enthalten, d. h. ein primäres Alkoholradikal (CH_3, $R.CH_2$) enthalten, weil nur aus solchen $1H_2O$ austreten kann. $R.CH_2.CH\,O + R.C\,H_2.CHO = R.CH_2.CH : CR.CHO + H_2O$. Daher gelingt die Synthese von Chinaldinbasen mit Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, nicht aber mit Isobutyraldehyd $(CH_3)_2.CH.CHO$ (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1712; vgl. *B.* 16, 1664). Natürlich erhält man auch eine Chinaldinbase, wenn man direkt von einem ungesättigten Aldehyd ausgeht.



$$\underset{\text{Crotonaldehyd.}}{CH_3.CH : CH.CHO} + C_6H_5.NH_2 = \underset{\text{Chinaldin.}}{C_{10}H_9N} + H_2O + H_2.$$

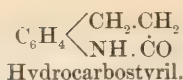


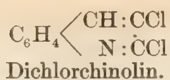
$$\underset{\text{Zimmtaldehyd.}}{C_6H_5.CH : CH.CHO} + C_6H_5.NH_2 = \underset{\text{Phenylchinolin.}}{C_{15}H_{11}N} + H_2O + H_2.$$

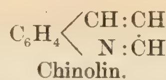
Wendet man statt des Aldehyds ein Gemenge von Aldehyd und Aceton $(CH_3)_2CO$ an, so resultiren methylirte Chinoline, indem das CO des Acetons in p-Stellung zum Stickstoff tritt (C. BEYER, *J. pr.* [2] 38, 422). $H.CHO + CH_3.CO.CH_3 = CH_2 : CH.CO.CH_3 + H_2O$ und $CH_2 : CH.CO.CH_3 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(CH_3) \\ N : CH \end{matrix}\right\rangle CH + H_2O + H_2$. Ebenso entsteht aus Paraldehyd, Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$, Anilin und Salzsäure Phenylchinolin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(C_6H_5) \\ N : C(CH_3) \end{matrix}\right\rangle CH$. Chinolinbasen der gleichen Konstitution entstehen durch Erwärmen der Kondensationsprodukte aus Diketonen $C_nH_{2n-2}O_2$ und primären, aromatischen Basen mit Vitriolöl (COMBES, *Bl.* 49, 89). $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + NH_2.C_6H_5 = CH_3.CO.CH_2.C(N.C_6H_5).CH_3 + H_2O$ und $CH_3.CO.CH_2.C(N.C_6H_5).CH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(CH_3) : CH \\ N — \dot{C}.CH_3 \end{matrix}\right. + H_2O$.

Chinolinbasen entstehen auch durch Zusammenbringen von o-Amidobenzaldehyd mit Aldehyden, unter Zusatz von etwas Natronlauge (FRIEDLÄNDER, GOHRING, *B.* 16, 1833). $NH_2.C_6H_4.CHO + CH_3.CHO = C_9H_7N + 2H_2O$. Anstatt des Acetaldehyds lassen sich beliebige andere Aldehyde anwenden und auch Ketone von der Formel $CH_3.CO.R$. Wendet man, statt der Ketone, Ketonsäuren an, so erhält man Chinolincarbonsäuren.

Die Bildung von Chinolin aus o-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd spricht für die angenommene Formel des Chinolins. Dieselbe findet ihre Bestätigung auch durch folgende Bildungsweise des Chinolins. Aus Hydrocarbostyril und PCl_5 entsteht Dichlorchinolin, aus welchem, durch Austausch der Chloratome gegen Wasserstoff, Chinolin hervorgeht.


Hydrocarbostyril.


Dichlorchinolin.


Chinolin.

Diese Formel wird weiter gestützt durch das Verhalten des Chinolins bei der Oxydation. Es entsteht hierbei die 2, 3-Pyridindicarbonsäure $\begin{matrix}CO_2H.C.CH.CH\\ CO_2H.C\,N\,.\,CH\end{matrix}$, die beim Erhitzen in CO_2 und m-Pyridindicarbonsäure zerfällt, beim Glühen mit Kalk aber in CO_2 und Pyridin gespalten wird. Die Konstitution des Chinolins ergiebt sich aus der Bildung desselben durch Reduktion von 1, 2, 3-Dichlorchinolin (s. d.).

Oxychinoline $C_nH_{2n-12}.N.OH$ entstehen, analog den Chinolinen, beim Erhitzen eines Gemenges von Amidophenolen, Nitrophenolen, Glycerin und Vitriolöl oder durch Erwärmen eines Gemenges von Amidophenolen und Aldehyden mit koncentrirter Salzsäure. Sie werden ferner gebildet: durch Schmelzen von Chinolinsulfonsäuren mit Kali, — durch Erhitzen von Oxychinolincarbonsäuren, — durch Schütteln der Kondensationsprodukte aus den Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ und primären (aromatischen) Basen mit Vitriolöl. $C_6H_5.NH_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5N:C(CH_3).CH_2.CO_2H + C_2H_5.OH$ und $C_6H_5N:C(CH_3).CH_2.CO_2H = C_6H_4.C_4H_4N.OH + H_2O$, oder einfacher, indem man jene Kondensationsprodukte rasch erhitzt. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_2.C_6H_5 = CH_3.C(NH.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5 + H_2O$ und $CH_3.C(NH.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH):CH\\ N\quad C.CH_3\end{matrix}\right. + C_2H_5.OH$.

Beim Behandeln mit Sn + HCl nehmen die Oxychinoline 4 Atome Wasserstoff auf.

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf die sauren malonsauren Salze des Anilins und seiner Homologen entstehen entweder dreifach-gechlorte Chinolinbasen $C_nH_{2n-4}Cl_3N$ oder zweifach-gechlorte Oxychinolinbasen $C_nH_{2n-13}Cl_2NO$. Verwendet man das Salz einer monoalkylirten Malonsäure, so entstehen Chloroxychinoline $C_nH_{2n-12}ClNO$.

Die Chinolinbasen erinnern in ihrem Verhalten an die Pyridinbasen. Wie diese verhalten sie sich gegen Alkyljodide als Nitrilbasen. Die Homologen des Chinolins mit einem Alkoholradikal im Pyridinkern werden durch $CrO_3(+H_2SO_4)$ zu Chinolincarbonsäuren oxydirt. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH.CH\\ N\,.\,C.CH_3\end{matrix}\right. + O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH.CH\\ N\,.\,C.CO_2H\end{matrix}\right. + H_2O$. Homologe des Chinolins mit zwei Seitenketten in 1—2, 3 Stellung im Pyridin, liefern mit CrO_3 (und H_2SO_4) Py-3Alkylchinolincarbonsäuren. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH.C.CH_3\\ N\,.\,C.C_2H_5\end{matrix}\right. + O_6 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH.C.CH_3\\ N\,.\,C.CO_2H\end{matrix}\right. + CO_2 + 2H_2O$. Von $KMnO_4$ werden die Chinolinbasen meist zu Pyridincarbonsäuren oxydirt. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH.CH\\ N\,.\,CH\end{matrix}\right. + O_9 = \begin{matrix}CO_2H.C.CH.CH\\ CO_2H.C.N\,.\,CH\end{matrix} + 2CO_2 + H_2O$. Nur die Py-2 Alkylderivate des Chinolins werden von $KMnO_4$ in Säurederivate der o-Amidobenzoësäure umgewandelt. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH.CH\\ N\,.\,C.CH_3\end{matrix}\right. + O_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\ NH.CO.CH_3\end{matrix}\right. + CO_2$. Die Halogenalkylate des Chinolins liefern, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Derivate der o-Amidobenzoësäure $C_6H_4.C_3H_3.N(CH_2.C_6H_5).Cl + O_5 = CO_2H.C_6H_4.N(CH_2.C_6H_5).CHO + HCl + CO_2$. — $C_6H_4.C_3H_3.N(CH_2.CO.C_6H_5)Br + O_5 = CO_2H.C_6H_4.N(CH_2.CO.C_6H_5).CHO + CO_2 + HBr$. Die (im Pyridinkern) methylirten Chinoline verhalten sich gegen Phtalsäureanhydrid und Benzaldehyd wie die methylirten Pyridine. Durch Sn und HCl gehen die Chinolinbasen $C_nH_{2n-11}N$ in Tetrahydroderivate $C_nH_{2n-7}N$ über.

1. Basen C_9H_7N.

1. **Chinolin.** *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (A. HOFMANN, *A.* 47, 76; O. FISCHER, *B.* 16, 720; JACOBSEN, REIMER, *B.* 16, 1084). — *Bildung.* Bei der Destillation von Chinin (GERHARDT, *A.* 42, 310), Cinchonin oder Strychnin (GERHARDT, *A.* 44, 279) mit Kali. Hierbei entstehen Chinolin und dessen Homologe; beim Behandeln von Cinchonin mit Kali und CuO wird nur Chinolin gebildet (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2318). Beim Ueberleiten von Allylanilin über glühendes Bleioxyd (KÖNIGS, *B.* 12, 453. $C_6H_5.NH(C_3H_5) = C_9H_7N + 4H$. Bei der trocknen Destillation von Akroleïnanilin oder besser durch Erhitzen von (1 Thl.) Anilin mit ($1\frac{1}{2}$—2 Thln.) H_2SO_4 und (1 Thl.) Glycerin auf 180 bis 190° (SKRAUP, *M.* 1, 317; vgl. KÖNIGS, *B.* 13, 911) und durch Erhitzen eines Gemenges von Anilin und Nitrobenzol oder m-Nitrobenzoësäure (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* 2, 535) mit Glycerin und Schwefelsäure (SKRAUP, *M.* 1, 317). Beim Glühen von Aniluvitoninsäure mit Natronkalk (BÖTTINGER, *B.* 13, 2165); beim Glühen von Cinchoninsäure mit Kalk (KÖNIGS, *B.* 12, 98). Beim Versetzen einer verdünnten, wässerigen Lösung von o-Amidobenzaldehyd mit Acetaldehyd und einigen Tropfen Natronlauge (FRIEDLÄNDER,

GOHRING, *B.* 16, 1833). Chinolin findet sich im „Stuppfett", einem Nebenprodukt bei der Destillation der Quecksilbererze in Idria (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 17). — *Darstellung.* Man mischt 24 g Nitrobenzol mit 38 g Anilin, 120 g Glycerin und 100 g Vitriolöl und erhitzt anfangs vorsichtig, da sonst eine sehr stürmische Reaktion eintritt. Dann erhitzt man noch einige Stunden am Kühler, verdünnt hierauf mit Wasser, destillirt das Nitrobenzol ab, giebt endlich zum Rückstande Natron und destillirt auch das Chinolin mit Wasserdämpfen über. Zur Reinigung wird dasselbe fraktionnirt und dann durch Lösen in (6 Thl.) Alkohol und Zufügen von (1 Mol.) H_2SO_4 als saures Sulfat niedergeschlagen, oder man kocht es mit Chromsäugemisch (SKRAUP, *M.* 2, 141). — Flüssig. Erstarrt in einem Kältegemisch aus fester Kohlensäure und Aether (KR.). Siedep.: 237,1° bei 746,8 mm (SKRAUP); 240,4—241,3° (kor.) bei 750,1 mm (KRETSCHY, *M.* 2, 80). Siedep.: 104,8° bei 9,2 mm; 113,3° bei 15,88 mm; 118,2° bei 20,18 mm; 132,0° bei 40,54 mm; 238° bei 760 mm (KAHLBAUM, Siedetemp. u. Druck, S. 4). Siedep.: 234—234,5° bei 758,6 mm; spec. Gew. = 0,9211 bei 234°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 566). Spec. Gew. = 1,1081 bei 0°, = 1,0947 bei 20°, = 1,0699 bei 50° (SKRAUP); = 1,1055 bei 0°, = 1,0965 bei 11,5° (OECHSNER, *A. ch.* [5] 27, 487). Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 41, 47. Sehr hygroskopisch; bleibt Chinolin längere Zeit in einer Glocke, über Wasser, stehen, so nimmt es Wasser auf entsprechend der Formel $C_9H_7N + 1^1/_2H_2O$. Dieses Hydrat trübt sich bei Blutwärme (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 1, 9). Liefert beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr β-Dichinolylin $C_{18}H_{12}N_2$ und Benzol (ZIMMERMANN, MÜLLER, *B.* 17, 1965; vgl. O. W. FISCHER, *M.* 5, 423). Wird von Chromsäuregemisch nur sehr schwer oxydirt; mit $KMnO_4$ entstehen, in alkalischer Lösung, CO_2, NH_3, Oxalsäure und Chinolinsäure $C_7H_5NO_4$ (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 1, 107). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Chinolin in verdünnter Essigsäure entsteht Trichloroxycarbostyril. Chlorkalklösung oxydirt Chinolin zu Chlorcarbostyril C_9H_6ClNO. Bei starkem Erhitzen mit überschüssigem $SbCl_5$ entstehen Perchlorbenzol C_6Cl_6 und Perchloräthan C_2Cl_6 (W. SMITH, DAVIS, *Soc.* 41, 412). Eine Lösung von Chinolin in CS_2 liefert mit Brom Tetrabromchinolin und mit Jod Chinolinjodid. Bei direkter Einwirkung von Brom auf Chinolin entsteht ein Tetrabromid $C_9H_7N.Br_4$. CS_2 ist bei 250° ohne Wirkung auf Chinolin; Schwefel reagirt aber oberhalb 200° lebhaft ein (CLAUS, ISTEL, *B.* 15, 824). Beim Erhitzen von salzsaurem Chinolin mit Anilin entsteht p-Amidophenylchinolin $C_{15}H_{12}N_2$. Beim Kochen mit Ammoniak und Zinkstaub werden Hydrochinolin und Tetrahydrochinolin gebildet. Durch Behandeln mit Natriumamalgam geht Chinolin in Dichinolin über. Liefert, beim Erhitzen mit Natrium, α-Dichinolyl $C_{18}H_{12}N_2$ und beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 240° β-Dichinolyl $C_{18}H_{12}N_2$. α-Dichinolyl entsteht auch, wenn durch ein, auf 170—200° erhitztes, Gemisch von Chinolin und salzsaurem Chinolin, in Gegenwart von platinirtem Asbest, Sauerstoff eingeleitet wird. Bildet mit $NaHSO_3$ und $KHSO_3$ sehr leicht lösliche, krystallisirte Verbindungen (BRUNCK, GRAEBE, *B.* 15, 1785). Verbindet sich leicht mit Jodoform, wird aber vom Chloroform erst oberhalb 300° angegriffen (RHOUSSOPOULOS, *B.* 16, 202). Verbindet sich nicht mit Phtalsäureanhydrid in höherer Temperatur. Chinolin wirkt antiseptisch, antizymotisch u. s. w. (DONATH, *B.* 14, 178), hemmt aber, selbst in 5-procentiger Lösung, nicht die Alkoholgährung des Zuckers (DONATH, *B.* 14, 1770). — Reaktionen des Chinolins: DONATH, *B.* 14, 1771.

Salze: BROMEIS, *A.* 52, 136; WILLIAMS, *J.* 1856, 533; SCHIFF, *A.* 131, 112. — $C_9H_7N.HCl$. Zerfließliche, kleine Warzen. Schmelzp.: 93—94°. In jedem Verhältniss löslich in $CHCl_3$ und absolutem Alkohol, sehr löslich in heißem Aether und Benzol, weniger in kaltem Aether (OECHSNER). — $C_{10}H_9N.HCl.Br_2$. Orangegelbe Kryställchen. Schmelzp.: 100—105° (CLAUS, COLLISCHONN, *B.* 19, 2766). — $C_9H_7N.ClJ.HCl$. Gelber Niederschlag. Giebt mit NH_3 die explosive Verbindung $C_9H_7N.NH_2J$ (DITTMAR, *B.* 18, 1613). — $(C_9H_7N)_2.ZnCl_2$. Gypsähnliche Säulen (S.). — $(C_9H_7N.HCl)_2.ZnCl_2$. Nadeln (S.). Schwer löslich, daher zur Reinigung von Chinolin geeignet. — $C_9H_7N.HCl.CdCl_2 + H_2O$ (W., *J.* 1855, 521). Lange Nadeln (aus Alkohol). — $C_9H_7N.HgCl_2$. Fällt beim Versetzen einer alkoholischen Chinolinlösung mit $HgCl_2$ krystallinisch nieder (HOFMANN, *A.* 47, 83). — $(C_9H_7N.HCl)_2.SnCl_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln (S.). — $C_9H_7N.SbCl_3$. Krystallinisch (S.). — $C_9H_7N.HCl.SbCl_3$. Lange Nadeln (S.). — $(C_9H_7N.HCl)_3.BiCl_3$. Rhombische Prismen (S.). — $(C_9H_7N.HCl)_2.UrO_2Cl_2$. Kurze, gelbe Nadeln. — $(C_9H_7N.HCl)_2.PdCl_2$. Kastanienbrauner, krystallinischer Niederschlag. — $(C_9H_7N)_2.PtCl_2$. Wird als blassgelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten, beim Kochen von Chinolin mit $PtCl_2$ (WILLIAMS, *J.* 1858, 357). Löslich in Chinolin; aus dieser Lösung wird durch HCl das Salz $(C_9H_7N.HCl)_2PtCl_2$ gefällt. — $(C_9H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellorangegelber Niederschlag; krystallisirt aus heißer, verdünnter Salzsäure in Nädelchen (SKRAUP). Krystallisirt aus heißem Wasser in kleinen gelben Nadeln mit $1H_2O$ (BAEYER, *B.* 12, 1322). Löslich in 893 Thln. kalten Wassers (W.); bei 11° löst sich ein Thl. wasserfreies Salz in 1363 Thln. Wasser (S.; vgl. HOOGEWERFF, DORP,

R. 1, 11). Schmelzp.: 225° (SKRAUP); 218° (LELLMANN, ALT, *A.* 237, 323). — $C_9H_7N.HCl.AuCl_3$. Kanariengelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_7N.Br_2$. Rothe Krystalle. Schmelzp.: 92—100° (LIUBAWIN, *Ж.* 18, 434). — $C_9H_7N.Br_4$. *Darstellung.* Man versetzt ein Gemisch aus 1 Thl. Chinolin und 2—3 Thln. Wasser, unter Abkühlen, mit 2 Thln. Brom, löst die ausgeschiedenen Krystalle in warmem Chloroform und kühlt die Lösung rasch ab (GRIMAUX, *Bl.* 38, 124). — Chromrothe, feine Nadeln. Sehr unbeständig; verliert an der Luft Brom und HBr und geht dann in das Bromid $C_9H_7N.HBr.Br_2$ über. Regenerirt mit Kali oder H_2S Chinolin. — $C_9H_7N.HBr.Br_2$. *Darstellung.* Durch Uebergiefsen des Tetrabromids $C_9H_7NBr_4$ mit dem gleichen Gewicht Alkohol (GRIMAUX). — Grofse, orangerothe Prismen. Schmelzp.: 86°. Unlöslich in $CHCl_3$, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in kalter Kalilauge oder Sodalösung und wird daraus durch HBr gefällt. Bei längerer Einwirkung der Kalilauge wird Chinolin regenerirt. Zerfällt, beim Erhitzen für sich, in Py-Bromchinolin und HBr (CLAUS, COLLISCHONN). — $C_9H_7N.J_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Jod in eine Lösung von Chinolin in CS_2 (CLAUS, ISTEL, *B.* 15, 824). — Dunkelgrüne, metallglänzende Nadeln. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Eisessig und verdünnten Mineralsäuren. Wird von Natriumamalgam in Dichinolin (?) übergeführt. — $C_9H_7N.HJ.J_2$. *Darstellung.* Man fällt Chinolinsulfatlösung mit einer Lösung von Jod in KJ (DAFERT, *M.* 4, 509). — Graugrünes, mattes Krystallpulver. Schmelzp.: 67°. Aeufserst löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Ligroïn, schwer in Aether. Wird von kaltem Wasser nicht zersetzt. — $(C_9H_7N)_2.CdJ_2$ (S.). — $C_9H_7N.HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). — $(C_9H_7N)_2.Hg(NO_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag (S.). — $(C_9H_7N)_2.AgNO_3$. Nadeln (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 13, 1640). — $C_9H_7N.H_2SO_4$. Schmelzp.: 163,5—164,5°. 1 Thl. löst sich bei 18° in 50 Thln. und bei 78° in 9 Thln. absoluten Alkohols (KRAKAU, *Ж.* 17, 364). — $(C_9H_7N)_2.H_2Cr_2O_7$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden, gelben Nadeln (charakteristisch). Schmelzp.: 164—167°. Explodirt bei raschem Erhitzen. 1 Thl. löst sich bei 10,5° in 274,5 Thln. Wasser (H., D., *R.* 1, 13). — Dioxalat $C_9H_7N.C_2H_2O_4$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). — Tartrat $3C_9H_7N.4C_4H_6O_6$. Grofse, flache, rhombische (?) Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 125° (FRIESE, *B.* 14, 2805). — $(C_9H_7N)_2.Hg(CN)_2$. Lange Nadeln (S.). — Cyanurat $(C_9H_7N)_3.C_3H_3N_3O_3$. Krystalle (CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] 38, 227). — Pikrat. Feine, hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 203° (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT). — Salicylat $C_9H_7N.C_7H_6O_3$. Röthlichgraues, wenig krystallinisches Pulver (FRIESE).

Verbindung mit Siliciumchlorid $2C_9H_7N.SiCl_4$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen der Komponenten (HARDEN, *Soc.* 51, 47). — Verliert sehr leicht $SiCl_4$. Absorbirt begierig Feuchtigkeit, dabei in Kieselerde und salzsaures Chinolin zerfallend. — $3C_9H_7N.2SiFl_4$. Nadeln. Sublimirt unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen (COMEY, JACKSON, *Am.* 10, 176). — $(C_9H_7N.HFl)_2.SiFl_4$. Lange Nadeln (C., J.).

Alloxanchinolindisulfit $C_9H_7N + H_2SO_3 + C_4H_2N_2O_4$. Nadeln oder Prismen (PELLIZZARI, *A.* 248, 150).

Verbindung mit Nitrosodimethylanilinhydrocyanid $2N(CH_3)_2.C_6H_4(NO) + HCN + C_9H_7N$. Goldstaubähnliche Blättchen (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 6, 543).

Chinolinjodmethylat $C_9H_7N.CH_3J$. *Bildung.* Aus Chinolin und CH_3J (WILLIAMS, *J.* 1856, 534). — Grofse, schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 72° (LA COSTE, *B.* 15, 192). Liefert, beim Behandeln mit Ag_2O, die wenig beständige, stark alkalisch reagirende, in Wasser leicht lösliche, freie

Base $C_9H_7N.CH_3.OH$. Die freie Base nimmt 1 Mol. Brom auf, ohne sich zu röthen, vermuthlich nach der Gleichung: $2C_9H_7N(CH_3).OH + 2Br = C_9H_7N(CH_3)Br + C_9H_7N(CH_3)(OBr) + H_2O$. Die gebromte Lösung reagirt neutral; mit Pikrinsäure giebt sie einen Niederschlag des Pikrates $C_9H_7N(CH_3).OC_6H_2(NO_2)_3$. — Kali scheidet aus dem Jodür $C_9H_7N.CH_3J$, schon in der Kälte, ein Oel ab, das bei der Destillation, neben Dimethylanilin (KÖRNER, *G.* 11, 548, 551), eine bei 240° siedende Base $C_9H_6(CH_3)N$ liefert (SKRAUP, *M.* 1, 317); wahrscheinlich ein Hydromethylchinolin und Dimethyldichinolylin $C_{20}H_{16}N_2$ (?) (BERNTHSEN, HESS, *B.* 17, 37).

Nach LA COSTE scheidet sich, beim Stehen einer Lösung des Jodürs $C_9H_7N.CH_3J$ mit Natronlauge, flockiges Chinolinmethyloxyd $C_{20}H_{20}N_2O = [C_9H_7.N(CH_3)]_2O$ ab, das schon unter 50° zu einem rothbraunen Harze schmilzt, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und besonders in Aether löst. Aus der ätherischen Lösung scheidet es sich in krystallinischen Krusten aus, die sich beim Trocknen röthen. Es scheint mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein. Mit HJ giebt es wieder das Jodür $C_9H_7N.CH_3J$ und mit HCl und $PtCl_4$ das Doppelsalz $(C_9H_7N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$.

Ein isomeres (?) **Chinolinmethyloxyd** $C_{20}H_{20}N_2O$ entsteht bei der Destillation des Methylchinolinsalzes $C_9H_7N.CH_3Cl$ mit $ZnCl_2$ (OSTERMAYER, *B.* 18, 594). — Grofse, glänzende, rhombische Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 72—75°. Verändert sich nicht

an der Luft. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 112°; das unlösliche Platindoppelsalz bei 190°. — $C_{20}H_{20}N_2O.HCl.AuCl_3$. Schwer löslich.

$C_9H_7N.CH_3Cl + H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 2 Thle. Chinolin mit 1 Thl. Methylalkohol und 2 Thln. koncentrirter Salzsäure 10 Stunden lang auf 160° (Ostermayer, *B.* 18, 593). Entsteht auch aus $C_9H_7N.CH_3J$ und Chlorjod (Ostermayer). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Wird erst bei 140° wasserfrei. Liefert, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, eine Base $C_{20}H_{20}N_2O$. — $C_9H_7N.CH_3Cl.ClJ$. Grofse, citronengelbe Blätter. Schmelzp.: 112° (O.). — $(C_9H_7N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Schmilzt bei 230° unter Zersetzung (O.). — $C_9H_7N.CH_3Cl.AuCl_3$. Schwer löslich. Schmelzp.: 205° (O.). — $C_9H_7N.CH_3.Br_3$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung von $C_9H_7N.CH_3Cl$, mit Brom, in orangerothen Blättchen erhalten, die bei 123° schmelzen und, beim Erwärmen mit wässeriger Pikrinsäurelösung, alles Brom verlieren und das Salz $C_9H_7N.CH_3O.C_6H_2(NO_2)_3$ erzeugen. — Pikrat $C_9H_7N.CH_3O.C_6H_2(NO_2)_3$. Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, hellbgelben Nadeln. Schmelzp.: 164° (La Coste; Ostermayer).

Chinolinmethylenjodid (Methylendichinoilhydrojodid) $2C_9H_7N.CH_2J_2$. *Bildung.* Bei 8tägigem Erhitzen von (2 Mol.) Chinolin mit Jodoform und Alkohol auf 100° (Rhoussopoulos, *B.* 16, 880). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 132°. Zerfällt beim Erhitzen in seine Komponenten. — $2C_9H_7N.CH_2Cl_2$. *Darstellung.* Aus der Methylenjodidverbindung und AgCl (Rhoussopoulos, *B.* 16, 2004). — Glänzende Täfelchen. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Alkalien in Chinolin und CH_2Cl_2 zerlegt. — $2C_9H_7N.CH_2Cl_2.PtCl_4$. Würfel oder Oktaëder (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol.

Chinolinjodoform (Methantrichinoilhydrojodid) $C_{28}H_{22}N_3J_3 = CHJ_3.3C_9H_7N$. *Darstellung.* Man vermischt die ätherischen Lösungen von Jodoform und (3 Mol.) Chinolin und krystallisirt die, nach einigen Stunden abgeschiedene, Verbindung aus Aether um (Rhoussopoulos, *B.* 16, 202). — Grofse, durchsichtige Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 65°. Unlöslich in kaltem Wasser, Säuren und Alkalien; löslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Wird durch Alkohol in seine Komponenten zerlegt. Setzt sich nicht um beim Schütteln mit AgCl.

Jodäthylat $C_9H_7N.C_2H_5J$. Grofse, blassgelbe, monokline (Arzruni, Traube, *R.* 4, 63) Krystalle (Williams). Schmelzp.: 118° (Spalteholz, *B.* 16, 1851); 158—160° (Hoogewerff, Dorp, *R.* 2, 321). Beim Erhitzen von Chinolinjodäthylat entstehen Py-1,2- und 1,4-Aethylchinolin $C_{11}H_{11}N$ und Diäthylchinolin $C_{13}H_{15}N$. Liefert, beim Behandeln mit Ag_2O oder mit Kali, die freie Base, die sehr kaustisch ist und sich an der Luft sehr rasch zu einem rothen Harze oxydirt (Claus, Tosse, *B.* 16, 1279). Sie wird aus der wässerigen Lösung durch NaOH ölig ausgefällt. Absorbirt, in wässeriger Lösung, CO_2, aber beim Verdunsten der wässerigen Lösung entweicht alle Kohlensäure. Beim Behandeln des Bromids $C_9H_7N.C_2H_5Br$ mit Zn + HCl entstehen Aethyltetrahydrochinolin und die Base $[C_9H_8N(C_2H_5)]_3$ (s. S. 746). Eine Lösung des schwefelsauren Salzes färbt sich beim Eindampfen roth und dann fast schwarz. Der Rückstand ist kupferglänzend wie Indigo und giebt, nach dem Lösen in Wasser, mit Kali einen röthlichvioletten Niederschlag. — Aehnliche Produkte entstehen aus Chinolin und Aethylsulfat oder Methylsulfat (Babo, *J.* 1857, 405). — Cyanid des Aethylchinolins: Claus, *B.* 18, 1309. — $C_9H_7N.C_2H_5Cl + H_2O$. Grofse, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 92,5° (Claus, Tosse, *B.* 16, 1278). — $(C_9H_7N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Goldgelber Niederschlag (Williams). Kaum löslich in Wasser. Schmelzp.: 226° (Cl., T.). — $C_9H_7N.C_2H_5Br + H_2O$. Grofse, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 80° (Cl., T.). Die entwässerte Verbindung löst sich sehr leicht in $CHCl_3$, nicht in Aether. — $C_9H_7N.C_2H_5.NO_3$. Grofse, rhombische, zerfliefsliche Krystalle. Schmelzp.: 89° (Cl., T.).

Bromäthylchinolinbromid (vgl. S. 744) $C_{11}H_{11}NBr_2 = C_9H_7N(C_2H_4Br).Br$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chinolin mit (1 Mol.) Aethylenbromid auf 75—80° (Berend, *B.* 14, 1349). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). — $C_{11}H_{11}NBr.Cl$. Entsteht durch Schütteln des Bromids mit AgCl. — $(C_{11}H_{11}NBr.Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelbe Nadeln (aus koncentrirter Salzsäure).

Aethoxylchinolinchlorid $C_{11}H_{12}NClO = C_9H_7N(C_2H_4.OH).Cl$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Chinolin mit salzsaurem Glykol und Wasser auf 100° (Würtz, *Bl.* 37, 194; 39, 536). — Das Chlorid krystallisirt in Prismen. Zerfliefslich; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{11}H_{12}NClO.6HgCl_2$. Krystalle. — $(C_{11}H_{12}NOCl)_2.PtCl_4$. Lachsgelbes Krystallpulver, löslich in viel kochendem Wasser. — $C_{11}H_{12}NOCl.AuCl_3$. Kleine, spitze, gelbe Rhomboëder, wenig löslich in siedendem Wasser.

Chlorpropylat $C_9H_7N.C_3H_7Cl + H_2O$. *Bildung.* Aus Chinolin und Propylbromid und AgCl (Claus, Collischonn, *B.* 19, 2504). — Grofse, flache Säulen oder Tafeln. Schmilzt gegen 95°; wird bei 135° wasserfrei und schmilzt dann bei 145°. Das wasserfreie Salz krystallisirt aus $CHCl_3$ mit 1 Mol. $CHCl_3$ in grofsen Prismen, die bei 79°

schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_9H_7N.C_3H_7Cl.Br_2$. Orangerothe, strahlig-krysallinische Masse. Schmelzp.: 84—85°. — $C_9H_7N.C_3H_7Cl.J_2$. Braune, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 61—62°.

Brompropylat $C_9H_7N.C_3H_7Br + 2H_2O$. *Bildung.* Aus Chinolin, Propylbromid und etwas Alkohol (von 10%), im Rohr, auf 100° (CLAUS, COLLISCHONN, *B.* 19, 2502). — Grofse Tafeln. Schmelzp.: 66°. Verliert bei 100° $1 H_2O$. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei und schmilzt dann bei 148°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in $CHCl_3$. — $C_9H_7N.C_3H_7Br.Cl_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Chinolinpropylbromid in $CHCl_3$ (CL., C). — Kleine, schwefelgelbe Blättchen. Schmilzt gegen 60°. Sehr unbeständig. Beim Erwärmen mit Alkohol entstehen $C_9H_7N.C_3H_7Br_3$ und $C_9H_7N.C_3H_7Cl$. — $C_9H_7N.C_3H_7Br.Br_2$. Glänzende, granatrothe Krystalle. Schmelzp.: 93°. Zerfällt bei 170—190° in α-Bromchinolin, Propylbromid, Propylenbromid, Chinolin u. s. w. (CL., C., 19, 2763). — $C_9H_7N.C_3H_7Br.J_2$. *Bildung.* Aus einer alkoholischen Lösung von $C_9H_7N.C_3H_7Br$ und einer ätherischen Lösung von (1 Mol.) Jod (CLAUS, COLLISCHONN). — Braune, metallglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 60°. — $C_9H_7N.C_3H_7Br.J_4$ Fast schwarze Nädelchen mit grünem Reflex. Schmelzp.: 49°.

Verbindung mit Chloroform $C_9H_7N.C_3H_7Br.CHCl_3$. Grofse Prismen, die an der Luft rasch verwittern.

Jodpropylat $C_9H_7N.C_3H_7J$. Kleine, gelbe Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 145° (CLAUS, COLLISCHONN). Aus der Lösung in $CHCl_3$ krystallisiren grofse, gelbe, vierseitige Prismen $C_9H_7JN.C_3H_7J.CHCl_3$, die an der Luft sehr leicht verwittern. — $C_9H_7N.C_3H_7J.Cl_2$. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Chinolinpropyljodid in $CHCl_3$ (CL., C.). — Glänzende, schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 87°. — $C_9H_7N.C_3H_7J.Cl_4$. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von $C_9H_7N.C_3H_7J$ in $CHCl_3$; aus $C_9H_7N.C_3H_7Cl$ oder $C_9H_7N.C_3H_7Br$ und JCl_3 (CL., C.). — Schwefelgelbe, feine Nädelchen. Schmelzp.: 144—145°. Verliert an der Luft leicht Chlor. Bei längerem Kochen mit Wasser hinterbleibt Chinolinpropylchlorid. — $C_9H_7N.C_3H_7J.Br_2$. Orangerothe Tafeln. Schmelzp.: 44°. — $C_9H_7N.C_3H_7J.Br_4$. Sehr unbeständiges, orangerothes Pulver. — $C_9H_7N.C_3H_7J.J_2$. Glänzende, sehr dünne Prismen und Flitter von dunkelbronzebrauner Farbe. Schmelzp.: 62°. — $C_9H_7N.C_3H_7J.J_4$. Jodähnliche Täfelchen. Schmelzp.: 50°.

Chinolinjodisoamylat $C_9H_7N.C_5H_{11}J$. Gelbgrüne, monokline (ARZRUNI, TRAUBE, *R.* 4, 62), metallglänzende Krystalle (KRETSCHY, *M.* 2, 82) Schmelzp.: 184—185° (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 3, 352). Liefert, beim Kochen mit Kali, Cyanin (?). — $(C_{14}H_{18}NCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 220° (CLAUS, TOSSE, *B.* 16, 1279). — $C_9H_7N.C_5H_{11}Br + H_2O$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 87° und wasserfrei bei 140° (CL., T.).

Chinolinallyljodid $C_9H_7N.C_3H_5J$. Schmelzp.: 177,5° (PICTET, *J.* 1882, 1079).

Verbindung $C_9H_7N.C_3H_3Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinolin mit Dichlorhydrin und etwas Wasser (PICTET, *J.* 1882, 1078). — Kaum krystallinisch. Zerfliefslich. — $(C_9H_7N.C_3H_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser. — $C_9H_7N.C_3H_3Cl.AuCl_3$. Gelbe, glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser).

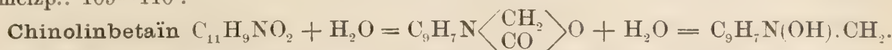
Chinolinäthylenchlorid $2C_9H_7N + C_2H_4.Cl_2$. *Bildung.* Aus Chinolin und Aethylenchlorid bei 100° (RHOUSSOPOULOS, *B.* 16, 879). — Kleine, dünne Nadeln. — $2C_9H_7N + C_2H_4.Cl_2 + PtCl_4$. Niederschlag.

Chinolinäthylenbromid (vgl. S. 743) $2C_9H_7N + C_2H_4.Br_2 + H_2O$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen von (2 Mol.) Chinolin mit Aethylenbromid auf 40° (RHOUSSOPOULOS, *B.* 16, 879). — Dünne Nadeln (aus Alkohol).

Chinolinchlorbenzylat $C_9H_7N(C_6H_5.CH_2Cl) + 3H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Theile Chinolin und Benzylchlorid bei Luftabchluss auf 100° (CLAUS, HIMMELMANN, *B.* 13, 2045). — Grofse, trikline (FOCK, *J.* 1882, 1109) Krystalltafeln. Schmelzp.: 65°. Verliert an der Luft $1H_2O$ und schmilzt dann bei 129—130°. Krystallisirt mit $2H_2O$. aus Alkohol, in dicken, rhombischen Krystallen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 170° (CLAUS, TOSSE, *B.* 16, 1279). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert, beim Behandeln mit Ag_2O und auch schon mit Kali, in der Kälte, das freie Benzylchinolin, eine ölige, in Wasser unlösliche, in Aether leicht lösliche Base, die sich an der Luft roth färbt und verharzt. Bei der Destillation von Benzylchinolin wird Chinolin regenerirt (BERNTHSEN, HESS, *B.* 18, 36). Mit HCl giebt Benzylchinolin wieder das Salz $C_9H_7N.C_7H_7Cl$. Dieses Salz giebt mit $HgCl_2$ einen bei 142° schmelzenden, krystallinischen Niederschlag, der in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Bei der Oxydation von Chinolinbenzylchlorid mit $KMnO_4$ entstehen Benzoësäure, o-Benzylamidobenzoësäure $NH(C_7H_7).C_6H_4.CO_2H$ und o-Benzylformylamidobenzoësäure $N(C_7H_7)(CHO).C_6H_4.CO_2H$. — $(C_9H_7N.C_7H_7Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, pulveriger Niederschlag; scheidet sich

aus kalten Lösungen in dunkelgelben Nadeln ab. Schmilzt unter Zersetzung bei 246°. In Wasser sehr schwer löslich.

Superchloride, -bromide: CLAUS, *B.* 18, 1305. — $C_9H_7N.C_7H_7Cl.Br_2$. Hellorangegelbe, groſse Säulen. Schmelzp.: 91—92°. — $C_9H_7N.C_7H_7Br.Cl_2$. Lange, schwefelgelbe, dünne Nadeln. Schmelzp.: 80°. — $C_9H_7N.C_7H_7Br.Br_2$. Groſse, orangerothe, glänzende Säulen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 100°. Unlöslich in Wasser. Verliert bei längerem Kochen mit Alkohol alles Brom. — $C_9H_7N.C_7H_7Br.J_2$. Dunkelviolette Nadeln. Schmelzp.: 109—110°.


Chinolinbetaïn $C_{11}H_9NO_2 + H_2O = C_9H_7N\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O + H_2O = C_9H_7N(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Chinolin mit Chloressigsäure (GERICHTEN, *B.* 15, 1254; RHOUSSOPOULOS, *B.* 15, 2006). — Chinolinbetaïn bildet kurze, dicke Krystalle (aus Alkohol). Verliert bei 100° 1 Mol. Wasser und schmilzt unter Zersetzung bei 171°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Sternförmig vereinigte, orangegelbe Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich.

Aethylester. Das Chlorid $C_{13}H_{14}NO_2Cl = C_9H_7N(Cl).CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht bei 12stündigem Stehen gleicher Gewichtstheile Chloressigester und Chinolin (RHOUSSOPOULOS). Das Chlorid krystallisirt in Nadeln. Es ist ungemein löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Schütteln der wässerigen Lösung mit Ag_2O wird sofort freies Chinolin erhalten. — $(C_{13}H_{14}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, flockigpulveriger Niederschlag, der (aus wässerigem Alkohol) in kleinen Nadeln krystallisirt.

Chinophtalon $C_{17}H_9NO_2$ oder $C_{18}H_{11}NO_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinolin (aus Cinchonin) mit Phtalsäureanhydrid auf 150° (TRAUB, *B.* 16, 298). Man zieht das unverbundene Chinolin mit verdünnter HCl aus und krystallisirt den Rückstand erst aus Eisessig und dann aus Benzol um. — Identisch mit Chinolingelb $C_{18}H_{11}NO_2$. Reines Chinolin wirkt auf Phtalsäureanhydrid nicht ein (JACOBSEN, REIMER, *B.* 16, 2602). — Kleine, goldglänzende, drusenförmig vereinigte Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 235°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in Nadeln. Fast unlöslich in kochendem Wasser und verdünnten Säuren, wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn, reichlich in heiſsem Benzol und Eisessig. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl; liefert mit rauchender Schwefelsäure Sulfonsäuren. Wird von nascirendem Wasserstoff nicht angegriffen, auch nicht beim Kochen mit Kalilauge. Liefert, beim Schmelzen mit Kalilauge, Benzoësäure.

Chinolinchloral $C_9H_7N + C_2HCl_3O + H_2O$. *Darstellung.* Man läſst ein Gemisch aus Chinolin, Chloral und Aether einige Stunden stehen, verdunstet dann die Lösung, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser und krystallisirt sie aus Benzol um (RHOUSSOPOULOS, *B.* 16, 881). — Dicke Stäbchen oder Täfelchen (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 66°. Unlöslich in Wasser; zersetzt sich beim Lösen in Alkohol. — $2(C_9H_7N.C_2HCl_3O.H_2O) + 3PtCl_4$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Verbindung mit $PtCl_4$ als hellgelbes Pulver erhalten.

Chinolinresorcin $2C_9H_7N + C_6H_6O_2$. *Darstellung.* Man schmilzt Chinolin mit Resorcin bei 100° zusammen, oder man löst beide Komponenten in verdünnter HCl und fällt mit Soda (HOCK, *B.* 16, 886). — Scheidet sich in silberglänzenden Blättchen aus, wenn man die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Schmelzp.: 102°. Löslich in 400 Thln. kalten Wassers, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Löst sich in verdünnter HCl, dabei in seine Komponenten zerfallend. Zersetzt sich in gleicher Weise bei längerem Kochen mit Wasser.

Chinolinhydrochinon $2C_9H_7N + C_6H_6O_2$. Gleicht der Resorcinverbindung (HOCK).

Chinolinphenacylbromid $C_9H_7N(CH_2.CO.C_6H_5).Br$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von Chinolin mit ω-Bromacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Br$, beide gelöst in Aether oder Benzol (BAMBERGER, *B.* 20, 3340). — Zolllange, seideglänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 115—118°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol. Zerfällt leicht in ω-Bromacetophenon und Chinolin. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Formylphenakrylanthranilsäure $CO_2H.C_6H_4.N(CHO).CH_2.CO.C_6H_5$, neben Benzoësäure und Chinolin. — $C_9H_7N(CH_2.CO.C_6H_5).NO_3$. *Bildung.* Aus dem Bromid mit $AgNO_3$. Glasglänzende Prismen.

Hydrochinolin $C_{18}H_{18}N_2 = (C_9H_9N)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinolin mit Zinkstaub und Essigsäure (KÖNIGS, *B.* 12, 101, 252), mit Zinkstaub und NH_3 oder durch Kochen mit Alkohol und Natriumamalgam (KÖNIGS, *B.* 14, 99); beim Behandeln von Chinolin mit Zink und Salzsäure (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 12, 1481). — *Darstellung.* Man kocht Chinolin mit Zinkstaub und NH_3, destillirt das unangegriffene Chinolin mit Wasserdämpfen ab, schüttelt den Rückstand mit Benzol aus und fällt die Benzollösung mit Ligroïn (KÖNIGS). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 161—162° (K.). Nicht

unzersetzt flüchtig. Schwache Base; wird aus den Lösungen in koncentrirten Säuren durch viel Wasser theilweise ausgefällt, vollständiger durch Natriumacetat. Eine angesäuerte Lösung giebt mit $NaNO_2$ eine röthlichgelbe Fällung eines Nitrosokörpers. Die alkoholische Lösung wird durch Pikrinsäure und $HgCl_2$ gefällt. Wird von Methyljodid bei 130° kaum angegriffen.

Dihydrochinolin C_9H_9N (?). *Bildung.* Findet sich unter den Destillationsprodukten des Cinchonins mit Kalihydrat (Oechsner, *J.* 1882, 1079). — Siedep.: 220 bis 226°. — $(C_9H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver.

Aethylhydrochinolin $(C_{11}H_{13}N)_3 = [C_9H_8N(C_2H_5)]_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethyltetrahydrochinolin, beim Behandeln von Chinolinäthylbromid mit Zn und HCl (Claus, Steglitz, *B.* 17, 1331). Man übersättigt das Produkt mit Natron und destillirt, wobei blos Aethyltetrahydrochinolin mit den Wasserdämpfen übergeht. Der nicht flüchtige Rückstand wird mit Aether ausgeschüttelt. — Dickflüssiges Oel. Die Salze sind amorph und äufserst unbeständig. — $(C_{11}H_{13}N_3)_3.2HCl.PtCl_4$. Hellrother Niederschlag.

Chlorchinoline C_9H_6ClN. a. Py2-Chlorchinolin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\N:CCl\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Carbostyril mit (1 Mol.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 130—140° (Friedländer, Ostermaier, *B.* 15, 333). $C_9H_7NO + PCl_5 = C_9H_6ClN + POCl_3 + HCl$. — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 37—38°; Siedep.: 266—267°. Riecht charakteristisch nach Dichlorchinolin. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, äufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn. Geht, beim Erhitzen mit einer Lösung von HJ in Eisessig auf 240°, in Chinolin über. Liefert, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, Tetrahydrochinolin. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, in HCl und Carbostyril. Natriumalkoholate wirken leicht ein und liefern Alkylderivate des Carbostyrils. Verbindet sich mit primären und sekundären Basen (aber nicht mit tertiären und auch nicht mit NH_3) unter Austritt von Salzsäure. $C_9H_6ClN + NH_2.C_6H_5 = C_9H_6N.NH(C_6H_5) + HCl$. — Schwache Base; die Salze werden schon durch Wasser zerlegt. — $(C_9H_6ClN.HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln; wird durch Wasser zerlegt.

Dasselbe (?) Chlorchinolin entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. Kynurin mit 2 Thln. PCl_5 und 6 Thln. $POCl_3$ (Kretschy, *M.* 2, 77). — Löslich in Wasser. Verflüchtigt sich mit Alkoholdämpfen. — $(C_9H_6ClN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelb. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, unter Zersetzung.

b. Bz2-Chlorchinolin. *Bildung.* Aus m-Chloranilin, Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 entstehen Bz-2- und Bz-4-Chlorchinolin (La Coste, *B.* 18, 2941; vgl. *B.* 17, 926). — Flüssig; erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Siedep.: 257°. — Das Dichromat bildet sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 109°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_9H_6ClN.CH_3J$. Lange, citronengelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmeckt sehr bitter. Schmilzt unter Zersetzung bei 231—232° (La Coste, Bodewig, *B.* 17, 927). Das entsprechende Chlorid $C_9H_6ClN.CH_3Cl$ liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Methylformylchlor-o-Amidobenzoësäure $N(CH_3)(CHO).C_6H_3Cl.CO_2H$.

c. Bz3-p-Chlorchinolin. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Chloranilin mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol (La Coste, *B.* 15, 559). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 259°. Wird von HClO zu Dichlorcarbostyril $C_6H_3Cl.C_3H_2ClNO$ oxydirt. — Das in feinen Nadeln krystallisirende salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. — $(C_9H_6ClN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag.

Jodmethylat $C_9H_6ClN.CH_3J$. Chlorchinolin verbindet sich leicht mit Methyljodid (La Coste). — Hellgelbe, krystallinische Krusten (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_9H_6ClN.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelb, krystallinisch.

Bz4- oder ana-Derivat. *Bildung.* Siehe Bz-2-Chlorchinolin (La Coste). Entsteht auch aus Bz-4-Amidochinolin durch Austausch von NH_2 gegen Cl (Freydl, *M.* 8, 582). — Feine Nadeln oder dicke, glänzende Prismen. Schmelzp.: 31—32°; Siedep.: 267—268°. Wird von HClO zu Dichlorcarbostyril $C_6H_3Cl\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\N:COCl\end{matrix}\right.$ oxydirt. — Das Dichromat bildet lange, feine, hellgelbe Nadeln. Schmilzt bei 165° (L.), 120° (Fr.) unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Dichlorchinoline $C_9H_5Cl_2N$. a. ($\alpha\beta$-)Py2,3-Dichlorchinolin (N : Cl : Cl = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Hydrocarbostyril C_9H_9NO (s. Bd. II, S. 875) mit 7 Thln. PCl_5 und einigen Tropfen $POCl_3$ auf 140° und Destilliren des Produktes mit Wasser (Baeyer, *B.* 12, 1320). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 104 bis 105°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol,

schwerer in Ligroïn. Riecht stark nach Chinolin. Schwache Base; verbindet sich nicht mit $PtCl_4$. Wird beim Erhitzen auf 240° mit Eisessig, der mit Jodwasserstoffgas gesättigt ist, zu Chinolin reducirt. Liefert, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, Aethylchlorcarbostyril und beim Erhitzen mit verdünnter HCl β-Chlorcarbostyril.

b. (αγ-)Py-2,4-Dichlorchinolin (N:Cl:Cl = 1:2:4). *Bildung.* Beim Erhitzen von γ-Chlorcarbostyril C_9H_6ClNO mit (7 Thln.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 140° (BAEYER, BLOEM, *B.* 15, 2150). Beim Behandeln von γ-Oxycarbostyril mit PCl_5 (BAEYER, BLOEM). — Krystalle. Schmelzp.: 67°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, γ-Chlorcarbostyriläther $C_9H_5ClNO.C_2H_5$.

c. m-Bz1,3-Dichlorchinolin (N : Cl : Cl = 1 : 1′ : 3′). *Bildung.* Aus m-Dichloranilin, Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 15, 561). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. In Alkohol schwerer löslich als p-Dichlorchinolin. — $(C_9H_5Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$.

d. p-Bz1,4-Dichlorchinolin (N : Cl : Cl = 1 : 1′: 4′). *Bildung.* Durch Erhitzen von p-Dichloranilin mit Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (LA COSTE). — Kurze Nadeln (aus Alkohol), lange Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 92—93°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $(C_9H_5Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$.

Trichlorchinoline $C_9H_4Cl_3N$. a. Aus Carbostyril. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlorcarbostyril mit PCl_5 (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 1425). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160,5°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Löst sich in koncentrirter Salzsäure und wird daraus durch Wasser wieder ausgefällt.

b. β-Trichlorchinolin. *Bildung.* Beim Versetzen der Lösung von 1 Thl. Malonanilsäure in 10 Thln. Benzol mit 4 Thln. PCl_5 (RÜGHEIMER, *B.* 17, 737). $NH(C_6H_5).CO.CH_2.CO_2 + 4PCl_5 = C_9H_4Cl_3N + 3POCl_3 + 4HCl + PCl_3$. Man erhitzt das Gemisch schliefslich, destillirt das Benzol ab, übersättigt den Rückstand mit Soda und destillirt das Trichlorchinolin mit Wasserdämpfen über. Es wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 107,5°. Leicht löslich in Benzol, Ligroïn und in heifsem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol. Wird durch Erhitzen mit Eisessig und HJ in Chinolin übergeführt.

Bromchinoline C_9H_6BrN. a. Py-2-(α-)Bromchinolin. *Bildung.* Entsteht, neben Di- und Tribromchinolin, beim Erhitzen (gleicher Moleküle) Chinolinsalzlösung und Brom auf 180° (LA COSTE, *B.* 14, 915). Beim Erhitzen des Chinolinsalzes $C_9H_7N.HBr.Br_2$ oder des Propylchinolinsalzes $C_9H_7N.C_3H_7Br.Br_2$ (CLAUS, COLLISCHONN, *B.* 19, 2763). — *Darstellung.* Das Reaktionsprodukt aus Chinolin und Brom wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei das meiste Tribromchinolin und höher gebromte Produkte ungelöst bleiben. Aus der salzsauren Lösung wird durch Wasser Tribromchinolin, mit wenig Dibromchinolin, gefällt. Durch Ausschütteln der Lösung mit Aether erhält man den Rest an Dibromchinolin; Natronlauge fällt jetzt aus der Flüssigkeit Chinolin und Monobromchinolin, die man durch heifse Weinsäurelösung trennt. In dieser löst sich nur das Chinolin (LA COSTE). Einfacher ist es, die Lösung der salzsauren Salze mit Wasser zu destilliren, wobei Bromchinolin überdestillirt, und Chinolin im Rückstande bleibt (CL., C.). — Gelbliches Oel. Erstarrt unter 0° krystallinisch und schmilzt dann bei 12—13° (CLAUS, TORNIER, *B.* 20, 2872). Siedep.: 274—276° (CL., F.). Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Oxalylanthranilsäure $CO_2H.C_6H_4.NH.CO.CO_2H$ und Brompyridindicarbonsäure $C_7H_4BrNO_4$. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. — $C_9H_6BrN.HCl$. Monokline (?) Säulen; leicht löslich in Wasser. Sublimirt leicht, ohne zu schmelzen. — $(C_9H_6BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in orangerothen, feinen Nadeln. Hält $2H_2O$ (LA COSTE, *B.* 15, 1919). — $C_9H_6BrN.HBr$. Briefcouvertähnliche Tafeln (aus Alkohol). Sublimirt bei 190°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in $CHCl_3$, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Weingeist (CLAUS, COLLISCHONN). — Das Nitrat bildet Prismen, die bei 180° schmelzen. — $(C_9H_6BrN)_2.AgNO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 172—173° (CL., C.). — Das Sulfat schmilzt bei 182—183°. Es wird durch Wasser sofort zersetzt. — $(C_9H_6BrN)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber, krystallinischer Niederschlag oder flache, kurze Prismen. Schmilzt bei 144—145° unter Zersetzung (CL., C.). — Das Oxalat krystallisirt aus Wasser in kleinen Prismen, die bei 107° schmelzen (CL., T.). — Pikrat $C_9H_6BrN.C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelbe, feine Nädelchen. Schmelzp.: 190° (CL., T.).

Jodmethylat $C_9H_6BrN.CH_3J$. Goldgelbe Nadeln (LA COSTE, *B.* 14, 919; 15, 188). Löslich in 20 Thln. siedendem Wasser, schwerer in heifsem Alkohol. Liefert mit Ag_2O (oder auch Natronlauge) das freie Methylbromchinolin $C_9H_6BrN(CH_3).OH$, eine stark alkalisch reagirende Base, welche mit HJ wieder das Jodid $C_9H_6BrN.CH_3J$ bildet. Verdunstet man die Lösung der freien Base, so scheidet sich das Anhydrid $[C_9H_6Br.$

$N(CH_3)]_2O$ aus. Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 146—147°, löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, sehr schwer in Aether und kochendem Wasser. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Krystallisirt aus heifser, verdünnter Salzsäure unverändert aus (LA COSTE, *B.* 15, 190).

In Natriumäthylat löst sich das Jodid $C_9H_6BrN.CH_3J$ langsam auf. Wasser fällt aus der Lösung ein Oel, vermuthlich die Verbindung $C_9H_6BrN(CH_3)(OC_2H_5)$, das beim Behandeln mit Wasser bald in das Anhydrid $[C_9H_6BrN(CH_3)]_2O$ übergeht. Mit HJ liefert das Oel das ursprüngliche Jodid $C_9H_6BrN.CH_3J$. — $[C_9H_6Br.N(CH_3)Cl]_2.PtCl_4$. Hellgelber, pulveriger Niederschlag (LA COSTE, *B.* 15, 190).

Bromäthylat $C_9H_6BrN.C_2H_5Br$. Krystallisirt aus Alkohol mit 2 Mol. C_2H_6O in citronengelben Prismen (CLAUS, TORNIER, *B.* 20. 2873). Verliert bei 100° den Alkohol und schmilzt dann bei 216°.

b. o-Bz1-Bromchinolin (N : Br = 1 : 1'). *Bildung.* Aus o-Bromanilin mit Nitrobenzol, Glycerin und H_2SO_4 (CLAUS, TORNIER, *B.* 20, 2877). — Flüssig. Siedep.: 300 bis 304°. — $C_9H_6BrN.HCl + H_2O$. Undeutlich krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 166°. Aeufserst löslich in Wasser. — $(C_9H_6BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, hellgelbe Nadeln. — Das Nitrat schmilzt bei 90°. — $(C_9H_6BrN)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangerother, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 168°.

c. m-Bz2-Bromchinolin (N : Br = 1 : 2'). *Bildung.* Siehe ana-Bromchinolin (CLAUS, TORNIER, *B.* 20, 2881; CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] 38, 388). — Nadeln. Schmelzp.: 34°; Siedep.: 290°. — $C_9H_6BrN.HCl + H_2O$. Undeutlich krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 213°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_9H_6BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_9H_6BrN.HNO_3$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 199°.

Jodmethylat $C_9H_6BrN.CH_3J$. Gelbe Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 240° (CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] 38, 389).

Bromäthylat $C_9H_6BrN.C_2H_5Br$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214° (CLAUS, TORNIER).

d. p-Bz-3-Bromchinolin (N:Br = 1:3'). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Bromanilin mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 15, 558). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +24°; Siedep.: 284° (LA COSTE, SORGER, *A.* 230, 11). Schmelzp.: 18—19°; Siedep.: 278° (CLAUS, TORNIER, *B.* 20, 2874). Sehr beständig. Natriumäthylat wirkt erst bei 160—170° ein und regenerirt dann Chinolin. — $(C_9H_6BrN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Flockig-krystallinischer Niederschlag, aus feinen Nädelchen bestehend (LA COSTE).

Salze: CLAUS, TORNIER. — $C_9H_6BrN.HCl + H_2O$. Kleine Nadeln (LA COSTE). Schmilzt unter Zersetzung bei 213°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_9H_6BrN.HBr$. Nadeln. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, gegen 256°. Leicht löslich in Wasser. — $C_9H_6BrN.HNO_3$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 182°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_6BrN.H_2SO_4 + H_2O$. Kleine Tafeln. Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_9H_6BrN)_2.H_2Cr_2O_7$. Kleine, gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 179°. Schwer löslich in heifsem Wasser. — Oxalat $C_9H_6BrN.C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 62°. — Pikrat $C_9H_6BrN.C_6H_3(NO_2)_3O$. Niederschlag, aus feinen, gelben Nädelchen bestehend. Schmelzp.: 216—217°.

Bromäthylat $C_9H_6BrN.C_2H_5Br$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 230° (CLAUS, TORNIER).

e. ana-Bz-4-Bromchinolin (N : Br = 1 : 4'). *Bildung.* Entsteht, neben Bz-2-Bromchinolin, aus m-Bromanilin mit Nitrobenzol, Glycerin und H_2SO_4 (CLAUS, TORNIER, *B.* 20, 2879; CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] 38, 388). Man bindet die beiden Basen an Salpetersäure: das Salz des ana-Bromchinolins ist erheblich leichter löslich. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 48°; Siedep.: 280°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $C_9H_6BrN.HCl + H_2O$. Körnig-krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_9H_6BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $C_9H_6BrN.HNO_3$. Krusten. Schmilzt unter Zersetzung bei 185°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_9H_6BrN)_2.H_2Cr_2O_7$. Kleine, röthlichgelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°.

Jodmethylat $C_9H_6BrN.CH_3J$. Rhombisch-hemiëdrische Krystalle (STUHLMANN, *J. pr.* [2] 38, 392). Schmelzp.: 205° (CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] 38, 388).

Bromäthylat $C_9H_6BrN.C_2H_5Br$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 290° (CL., T.).

Dibromchinoline $C_9H_5Br_2N$. a. m-Bz-1,3-Dibromchinolin (N:Br:Br = 1:1':3'). *Bildung.* Aus m-Dibromanilin, Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 15, 559). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—101°. Unzersetzt flüchtig. — $(C_9H_5Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$.

b. p-Bz-1,4-Dibromchinolin (N : Br : Br = 1 : 1' : 4') (?). *Bildung.* Siehe Py-2-Bromchinolin (LA COSTE, *B.* 14, 917). Bei 5stündigem Erhitzen eines Gemenges aus 51 g p-Dibromanilin, 12 g Nitrobenzol, 60 g Glycerin und 50 g H_2SO_4 (METZGER, *B.* 17, 187). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 127—128° (M.). Destillirbar: mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol. Die Salze werden schon durch Wasser zersetzt. — $(C_9H_5Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, metallglänzender Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen von $PtCl_4$ und $C_9H_5Br_2N$); unlöslich in Aether und in Wasser. Wasser scheidet freies Dibromchinolin ab (L.). — $(C_9H_5Br_2N)_2.H_2Cr_2O_7$. Wird durch Fällen als mikrokrystallinisches, lebhaft orangerothes Pulver erhalten (M.).

Jodmethylat $C_9H_5Br_2N.CH_3J$. *Darstellung.* Aus Dibromchinolin und Methyljodid bei 100° (LA COSTE, *B.* 15, 191). — Feine, hochrothe Nadeln (aus heifsem Wasser). Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in kochendem Alkohol, etwas leichter in siedendem Wasser. Natronlauge scheidet aus der wässerigem Lösung das Anhydrid $[C_9H_5Br_2.N(CH_3)]_2O$ ab, das aus siedendem Alkohol in feinen, kleinen Nädelchen krystallisirt. — $[C_9H_5Br_2.N(CH_3)Cl]_2.PtCl_4$. Gelblichweifser, pulveriger Niederschlag.

c. Bz3-Py4-Dibromchinolin (N : Br : Br = 1 : 4 : 3'). *Bildung.* Beim Eintragen von 2 Mol. Brom in eine kalte, wässerige Lösung von p-Chinolinsulfonsäure (CLAUS, KÜTTNER, *B.* 19, 2885). Beim Erhitzen des Salzes des p-Bromchinolins $C_9H_6BrN.HBr.Br_2$ auf 200° (CLAUS, TORNIER, *B.* 20, 2877). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 124°. Sublimirbar. Liefert mit $KMnO_4$ Brompyridindicarbonsäure.

Identisch mit Bz-1,4-Dibromchinolin (?).

d. o-Dibromchinolin. *Bildung.* Beim Erhitzen des o-Bromchinolinsalzes $C_9H_6BrN.HBr.Br_2$ auf 200° (CLAUS, TORNIER, *B.* 20, 2878). — Sublimirt in glänzenden Nadeln. Schmelzp.: 90°.

e. m-Dibromchinolin. *Bildung.* Beim Erhitzen des m-Bromchinolinsalzes $C_9H_6BrN.HBr.Br_2$ auf 200° (CLAUS, TORNIER, *B.* 20, 2880). — Nadeln. Schmelzp.: 119°.

f. ana-Dibromchinolin. *Bildung.* Beim Erhitzen des ana-Bromchinolinsalzes $C_9H_6BrN.HBr.Br_2$ auf 200° (CLAUS, TORNIER, *B.* 20, 2882). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 108°.

g. Py-Dibromchinolin. *Bildung.* Beim Erhitzen des Salzes des Py-2-Bromchinolins $C_9H_6BrN.HBr.Br_2$ auf 200° (CLAUS, TORNIER, *B.* 20, 2874). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 166°.

h. Dibromchinolin. *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von m-Chinolinsulfonsäure (dargestellt aus Chinolin und $H_2S_2O_7$) mit Brom (CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 264). — Nadeln. Schmelzp.: 255°. Sublimirt unzersetzt.

Tribromchinoline $C_9H_4Br_3N$. a. Aus Chinolin. *Bildung.* Tetrahydrochinolin absorbirt direkt Brom. Wird das Produkt in Alkohol gelöst, so scheidet sich nach einiger Zeit Tribromchinolin ab (LIUBAWIN, *A.* 155, 318; *Ж.* 18, 216). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 173—175°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, gut in heifsem. Wird von Kalilauge, Ag_2O und siedendem Vitriolöl nicht verändert.

b. Aus o-Chinolinsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Chinolinsulfonsäure mit Brom (CLAUS, KÜTTNER, *B.* 19, 2882). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 198°. Sublimirt in feinen Nädelchen. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol, schwieriger in $CHCl_3$. Verbindet sich nicht mit Säuren.

c. Aus Bromchinolinsulfonsäure (erhalten durch Bromiren von o-Chinolinsulfonsäure) und Brom (CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 268). — Gelbe, glänzende Prismen. Schmelzp.: 205°.

d. Aus m-Chinolinsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von m-Chinolinsulfonsäure (dargestellt aus Chinolin und $H_2S_2O_7$) mit Brom (CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 264). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 199°.

e. Aus p-Chinolinsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von p-Chinolinsulfonsäure mit Brom (CLAUS, KÜTTNER, *B.* 19, 2885). — Sublimirt in langen, seideglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 170°.

Tetrabromchinoline $C_9H_3Br_4N$. a. α-Derivat. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Chinolin in CS_2 mit einer Lösung von Brom in viel CS_2 (CLAUS, ISTEL, *B.* 15, 820). — Lange, dünne, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°. Sublimirt unzersetzt in Nadeln. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Wird von alkoholischem Kali bei 180° nicht angegriffen. Liefert, mit rauchender Salpetersäure, ein in Blättchen sublimirendes Produkt. Wird von Natriumamalgam zu Dibromtetrahydrochinolin reducirt.

b. β-Derivat. *Bildung.* Aus Chinolin und wässerigem Brom bei 150° (LIUBAWIN, *Ж.* 18, 434). — Seideglänzende Fasern. Schmelzp.: 207°.

Dibromtetrahydrochinolin $C_9H_9Br_2N$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine alkoholische Lösung von α-Tetrabromchinolin (CLAUS, ISTEL). — Tafeln (aus Aether), die sich am Lichte rasch röthen. Schmelzp.: 65—66°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2. Giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoprodukt. — Das salzsaure Salz bildet bei 74—75° schmelzende Nädelchen. — $(C_9H_9Br_2N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Hellgelb, krystallinisch. — $C_9H_9Br_2N.H_2SO_4$. Blättchen. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 246°. — Das in Tafeln krystallisirende Oxalat schmilzt bei 171°.

Hexabromchinolin C_9HBr_6N. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinolsäure mit (immer neuen Mengen) Brom und Wasser erst auf 100° und dann auf 180° (WEIDEL, *A.* 173, 95). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—90°. Giebt mit Natriumamalgam Chinolin.

Jodchinolin C_9H_6JN. a. Bz-Chinolin (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinolin mit Jod, HgO und koncentrirter Jodkaliumlösung auf 160—170° (LA COSTE, *B.* 18, 781). — Lange, dünne Nadeln oder monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—63°; spec. Gew. = 1,9334. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 300°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Aether, weniger in Alkohol und Ligroïn. — $C_9H_6JN.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, hellgelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich; giebt an Wasser HCl ab. — $(C_9H_6JN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in gelbrothen Nadeln. — $(C_9H_6JN)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag; gelbe, glänzende Nädelchen oder Blättchen (aus heifsem Wasser).

Jodmethylat $C_9H_6JN.CH_3J$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser) (LA COSTE, *B.* 18, 783). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_9H_6JN.CH_3Cl + H_2O$. Kurze, honiggelbe Prismen. — $(C_9H_9JN.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Feine, rothgelbe Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser.

b. Py2-Jodchinolin. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen von Py2-Chlorchinolin mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und etwas rothem Phosphor auf 140—150° (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 18, 1531). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 52—53°. Zersetzt sich beim Destilliren. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. — $(C_9H_6JN.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Rothe Nadeln.

Nitrochinoline $C_9H_6N_2O_2 = C_9H_6(NO_2)N$. a. Bz1-o-Nitrochinolin ($N:NO_2 = 1:1'$). *Bildung.* Man trägt eine Lösung von Chinolin in koncentrirter Salpetersäure in ein Gemisch aus 6 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. H_2SO_4 ein, erwärmt einige Zeit gelinde und fällt dann mit Natron. Der getrocknete Niederschlag wird in Benzol gelöst, mit Ligroïn gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (KÖNIGS, *B.* 12, 449). Beim Erhitzen eines Gemenges von o-Nitranilin, Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 16, 673). Beim Erhitzen von o-Chinolinsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure auf 160° (CLAUS, KÜTTNER, *B.* 19, 2887). — Zolllange Spiefse (aus kalten, alkoholischen Lösungen). Monokline Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1882, 367). Schmelzp.: 88—89° (KÖNIGS, *B.* 14, 99). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Pyridindicarbonsäure (CLAUS, KRAMER, *B.* 18, 1245). Die Salze werden schon durch Wasser zerlegt. Verbindet sich nicht mit Methyljodid. — $[C_9H_6(NO_2)N.HCl]_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag; krystallisirt aus heifser, verdünnter Salzsäure in röthlichgelben Nädelchen.

b. Bz2-m-Nitrochinolin. *Bildung.* Beim Erhitzen von je 10 g m-Nitranilin mit 14 g Glycerin, 26 g Pikrinsäure und 14 g Vitriolöl (CLAUS, STIEBEL, *B.* 20, 3095). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 131,5°. — $C_9H_6N_2O_2.HCl$. Lange Nadeln, die unter Gasentwickelung, bei 225° schmelzen. — $(C_9H_6N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, bernsteingelbe Prismen.

c. Bz3-p-Nitrochinolin $C_9H_6N_2O_2 + xH_2O$ ($N:NO_2 = 1:3'$). *Bildung.* Durch Erhitzen eines Gemenges aus 25 g p-Nitranilin, 60 g Glycerin, 50 g H_2SO_4 und 15 g Nitrobenzol. Man kocht 3—4 Stunden lang und verdünnt dann mit viel Wasser. Die nach längerem Stehen abgegossene Lösung wird mit NaOH neutralisirt. Aus der vom Harze getrennten Flüssigkeit krystallisirt das p-Nitrochinolin, das man erst aus Wasser und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (LA COSTE, *B.* 16, 669). — Sehr feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 149—150°. Verliert das Krystallwasser schon an der Luft. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, wenig in Aether und Ligroïn, sehr leicht in Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Pyridindicarbonsäure. — $(C_9H_6N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser in kleinen hellgelben Nadeln.

Jodmethylat $C_9H_6N_2O_2.CH_3J$. *Darstellung.* Aus p-Nitrochinolin, Alkohol und

CH_3J bei 100° (LA COSTE). — Glänzende, rothgelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Leicht löslich in heifsem Wasser, etwas in erwärmtem Alkohol.

d. Bz-4-(an-)Nitrochinolin. *Bildung.* Entsteht, neben o-Nitrochinolin, beim Eintröpfeln einer Lösung von 30 g Chinolin in koncentrirter Salpetersäure in ein abgekühltes Gemisch aus 120 Thln. rauchender Salpetersäure und 150 Thln. Vitriolöl (CLAUS, KRAMER, *B.* 18, 1243). Man erwärmt 12—15 Stunden lang auf höchstens 80°, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser und versetzt mit so viel Natron, dass alle Schwefelsäure und nur ein kleiner Theil der Salpetersäure neutralisirt wird. Beim Erkalten fallen Dinitrochinolin und salpetersaures Bz-4-Nitrochinolin aus, die man durch heifses Wasser trennt. — Sehr feine, glänzende Nadeln (aus Wasser). Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser und schmilzt dann bei 72°. Wenig löslich in kochendem Wasser. Sublimirt in feinen Nadeln. — Das Nitrat krystallisirt in kleinen, wasserhaltigen Tafeln, die bei 75—80° schmelzen, dann wieder fester werden und bei 170° abermals schmelzen.

Dinitrochinoline $C_9H_5N_3O_4 = C_9H_5(NO_2)_2N$. a. m-Bz-1,3-Dinitrochinolin ($N:NO_2:NO_2 = 1:1':3'$). *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Dinitranilin mit Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 15, 561). — Lange, feine, glänzende, braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—159°.

b. α-Dinitrochinolin. *Bildung.* Entsteht, neben Bz-4-Nitrochinolin (s. d.), beim Behandeln von Chinolin mit Salpeter-Schwefelsäure (CLAUS, KRAMER, *B.* 18, 1246). Es entsteht hierbei aus vorher gebildetem o-Nitrochinolin. — Feine, glänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 182—183°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, in verdünnten Säuren, Aether und Benzol, leichter in kochendem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$ und in koncentrirten Säuren. Löst sich in warmer Natronlauge mit intensiv rother Färbung. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Pyridindicarbonsäure. Die Verbindungen mit Säuren geben an Wasser alle Säure ab. — $(C_9H_5N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Wird durch Wasser oder Alkohol leicht zersetzt.

c. β-Dinitrochinolin. *Bildung.* Entsteht, neben α-Dinitrochinolin, beim Erwärmen von Chinolin mit überschüssiger Salpeter-Schwefelsäure (CLAUS, KRAMER, *B.* 18, 1244). Man versetzt mit dem doppelten Volumen Wasser und fügt allmählich Natron hinzu. Hierbei wird zunächst α-Dinitrochinolin, dann β-Dinitrochinolin und schliefslich o-Nitrochinolin gefällt. — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 133—134°. Sublimirt nicht unzersetzt. In kochendem Wasser leichter löslich als α-Dinitrochinolin. Wenig löslich in Aether und Benzol, sehr leicht in heifsem Alkohol und $CHCl_3$. Löst sich in heifsen Alkalien mit dunkelrother Farbe. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Pyridindicarbonsäure. — $(C_9H_5N_3O_4.HCl)_2.PtCl_5$. Hellgelbe, glänzende Blättchen.

m-Chlornitrochinoline $C_9H_5ClN_2O_2 = C_9H_5Cl(NO_2)N$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. m-Chlorchinolin in ein Gemisch aus 1½ Thln. rauchender Salpetersäure und 3 Thln. Vitriolöl (LA COSTE, BODEWIG, *B.* 17, 927). Man erwärmt, bis durch überschüssiges Natron kein freies Chinolin mehr angezeigt wird, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um, wobei zunächst die α-Verbindung sich ausscheidet. Die sauren Filtrate geben, neutralisirt und eingedampft, weitere Mengen der Chlornitrochinoline.

a. α-Derivat. *Bildung.* Entsteht aus Bz-4-Chlorchinolin (LA COSTE, *B.* 18, 2941). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 185—186°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in koncentrirten Säuren.

b. β-Derivat. *Bildung.* Entsteht aus Bz-2-Chlorchinolin (LA COSTE, *B.* 18, 2941). — Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Bromnitrochinoline $C_9H_5BrN_2O_2 = C_9H_5Br(NO_2)N$ (LA COSTE, *B.* 15, 1918). a. Bz-3-Bromnitrochinolin. *Bildung.* Beim Eintragen von Bz-3-Bromchinolin in ein Gemisch aus 2 Thln. Vitriolöl und 1 Thl. rauchender Salpetersäure. Man fällt die Lösung mit Wasser und neutralisirt mit Natron. Dadurch wird alles Bromnitrochinolin ausgefällt, das man mit verdünnter Natronlauge wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt. — Gelbliche, lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 133°. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt sublimiren. Leicht löslich in Aether und in siedendem Alkohol; wenig löslich in siedendem Wasser. — $(C_9H_3BrN_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, pulverig-krystallinischer Niederschlag. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in seine Komponenten.

b. Py2-Bromnitrochinolin. *Bildung.* Aus Py2-Bromchinolin und Salpeter-Schwefelsäure (LA COSTE). — Kurze, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°.

Nitro-m-Bromchinoline (CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] 38, 389). Beim Eintragen von 3 Thln. Bz-2-Bromchinolin in ein Gemisch aus 5 Thln. Salpetersäure und 10 Thln. Vitriolöl entsteht α-Bromnitrochinolin, neben wenig β-Bromnitrochinolin. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das α-Derivat aus; das Filtrat liefert, auf Zusatz von Soda, das β-Derivat.

c. α-Derivat. Grofse, monokline (STUHLMANN, *J. pr.* [2] 38, 289) Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 192°. Verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Methyljodid. — $(C_9H_5BrN_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellrothe Säulen. Zersetzt sich bei 240°.

d. β-Derivat. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. — $(C_9H_5BrN_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen.

Nitro-Bz-4-Bromchinoline (CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] 38, 392). Beim Behandeln von Bz-4-Bromchinolin mit Salpeter-Schwefelsäure entstehen 2 Bromnitrochinoline. Beim Verdünnen mit Wasser fällt nur das α-Derivat aus.

e. α-Derivat. Dünne Nadeln. Schmelzp.: 146°. — $(C_9H_5BrN_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Körner. Zersetzt sich bei 255°.

f. β-Derivat. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 126°. — $(C_9H_5BrN_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Zersetzt sich bei 220°.

Amidochinoline $C_9H_8N_2 = C_9H_6(NH_2)N$. a. Bz1-Amidochinolin $N:NH_2 = 1:1'$). Aus Bz1-o-Nitrochinolin mit Zinn und Salzsäure (KÖNIGS, *B.* 12, 450). Beim Erhitzen von α-Oxychinolinmethyläther mit Chlorzinkammoniak auf 180° (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 2573). Wird durch Destillation mit Wasser gereinigt (CLAUS, KRAMER, *B.* 18, 1245). — Schmale Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66—67° (B., F.) Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Giebt, in schwefelsaurer Lösung, mit $K_2Cr_2O_7$ einen blutrothen Farbstoff.

b. Bz2-m-Amidochinolin. *Bildung.* Aus Bz-2-Nitrochinolin mit $SnCl_2$ (CLAUS, STIEBEL, *B.* 20, 3096). — Lange, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

c. Bz3-p-Amidochinolin $C_9H_8N_2 + 2H_2O$ ($N:NH_2 = 1:3'$). *Darstellung.* Durch Behandeln von Bz3-Nitrochinolin mit $SnCl_2$ (LA COSTE, *B.* 16, 670). Durch Erhitzen von Bz-3-Oxychinolin mit Chlorzinkammoniak auf 270—280° (ZIEGLER, *B.* 21, 863). Bei mehrstündigem Kochen von salzsaurem Bz-3-Nitrosotetrahydrochinolin mit Wasser (ZIEGLER, *B.* 21, 867). $C_9H_{10}(NO)N = C_9H_8N_2 + H_2O$. — Krystallisirt aus Wasser mit $2H_2O$. Das Krystallwasser entweicht rasch über H_2SO_4; das wasserfreie Amidochinolin schmilzt bei 140°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ammoniak, etwas schwerer in Wasser und Ligroïn. — $C_9H_8N_2.2HCl$. Grofse, glasglänzende, durchsichtige Prismen. Löst sich sehr leicht in Wasser mit intensiv gelber Farbe. — $(C_9H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_9H_8N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Wollige Nadeln.

Dimethylamidochinolin $C_{11}H_{12}N_2 = C_9H_6N.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen eines Gemenges von p-Amidodimethylanilin $N(CH_3)_2.C_6H_4.NH_2$ (erhalten durch Reduktion von p-Nitrosodimethylanilin) mit Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (LA COSTE, B. 16, 672). Man verdünnt das Produkt mit Wasser, destillirt das freie Nitrobenzol ab, übersättigt den Rückstand mit NaOH und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Wasserstoffstrome destillirt. Destillirt bei 335° als Oel über, das undeutlich krystallinisch erstarrt und dann bei 54—46° schmilzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; scheidet sich aus diesen Lösungen ölig aus. Färbt sich an der Luft sehr rasch dunkel. Löst sich in Säuren mit intensiv gelbrother Farbe. — Pikrat $C_{11}H_{12}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Rothgelbe, sehr feine Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 215°. Wenig löslich in Lösungsmitteln.

Jodmethylat $C_{11}H_{12}N_2.CH_3J$. Lange, glänzende, hochrothe Nadeln (aus Wasser) (LA COSTE). — $C_{11}H_{12}N_2.CH_3Cl + H_2O$. *Darstellung.* Aus Dimethylamidochinolin, Holzgeist und Salzsäure (OSTERMAYER, *B.* 18, 596). — Lange, scharlachrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 244°. Zieht rasch Feuchtigkeit an. — $(C_{11}H_{12}N_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (LA COSTE.).

Dimethylamidohydrochinolinmethylchlorid $N(CH_3)_2.C_9H_{10}N.CH_3Cl + 7H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylamidohydrochinolin (aus Dimethylamidochinolin mit Zinn und Salzsäure bereitet) mit Methylalkohol und Salzsäure auf 180° (OSTERMAYER, *B.* 18, 597). — Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 220°. — $N(CH_3)_2.C_9H_{10}N.CH_3Cl.JCl$. Kleine, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 127°.

d. Bz4- oder (an-)Amidochinolin ($N:NH_2 = 1:4'$). *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Thln. Bz4-Oxychinolin mit 3 Thl. Chlorzinkammoniak auf 300° (RIEMERSCHMIED, *B.* 16, 725). Man löst das Produkt in verdünnter HCl, übersättigt mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Aus Bz-4-Nitrochinolin mit Sn und HCl. — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 109—110°. Sublimirt bei raschem Erhitzen fast unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, etwas weniger in Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Liefert, beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Glycerin und Vitriolöl, Phenanthrolin $C_{12}H_8N_2$. Beim Austausch von NH_2 gegen CN entsteht Bz-4-Cyanchinolin. — Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in langen, rothen Nadeln, die sich fast gar nicht in Aether lösen.

e. **Phenylchinolinamin** $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH.CH\\N-\dot{C}.NH(C_6H_5)\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Py1-Chlorchinolin und Anilin auf 200° (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 18, 1532). Man zerlegt das gebildete Produkt durch verdünnte Natronlauge und krystallisirt die freie Base aus Alkohol um. — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 98°. Destillirt fast unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Wird von HCl bei 150° nicht verändert.

p-**Bromphenylchinolinamin** $C_{15}H_{11}BrN_2 = C_6H_4.C_3H_2N.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus Py1-Chlorchinolin und p-Bromanilin bei 200° (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 18, 1533). — Silberglänzende Schüppchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 146°.

Dihydrodichinolin $C_{18}H_{16}N_2 = C_6H_4.C_3H_2N.N.C_9H_{10}$. *Bildung.* Aus Py1-Chlorchinolin und Tetrahydrochinolin (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 18, 1533). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 118°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Diamidochinoline $C_9H_9N_3 = (NH_2)_2.C_9H_5N$. a. α-Derivat. *Bildung.* Beim Eintragen der Lösung von α-Dinitrochinolin in koncentrirter Salzsäure in (3 Mol.) $SnCl_2$ (CLAUS, KRAMER, *B.* 18, 1247). — Gelbliche, dicke Nadeln. Schmelzp.: 156°. Sublimirt nicht unzersetzt. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Aeufserst löslich in Alkohol, löslich in Aether. — $(C_9H_9N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelrothe Nadeln.

b. β-Derivat. *Bildung.* Aus β-Dinitrochinolin und salzsaurem Zinnchlorür (CLAUS, KRAMER, *B.* 18, 1249). — Nädelchen oder Blättchen. Schmelzp.: 162—163°. Sublimirt nicht. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether und Benzol, sehr schwer in $CHCl_3$ und Ligroïn. — $(C_9H_9N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver.

Bromamidochinolin $C_9H_7BrN_2$. a. p-Bromamidochinolin $C_9H_5Br(NH_2)N + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von p-Bromnitrochinolin mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung (LA COSTE, *B.* 15, 1920). Das erhaltene Zinndoppelsalz wird mit überschüssigem Natron versetzt und das freie Bromamidochinolin aus Wasser umkrystallisirt. — Lange, sehr dünne Nadeln. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Das wasserfreie Bromamidochinolin krystallisirt aus Aether in monoklinen (?) Prismen, die bei 164° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Die Salze sind intensiv gelbroth gefärbt. — $(C_9H_7BrN_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus orangegelben, mikroskopischen Nadeln bestehend. — $C_9H_7BrN_2.HNO_3$. Goldgelbe, glänzende Nadeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Acetylderivat $C_{11}H_9BrN_2O = C_9H_5BrN(NH.C_2H_3O)$. *Darstellung.* Aus Bromamidochinolin und Essigsäureanhydrid bei 140—150° (LA COSTE). — Dünne, glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 104—105°. Wird durch verdünnte HCl leicht verseift.

b. Py2-Amido-Bz-2-Bromchinolin. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Py2-Nitro-Bz2-Bromchinolin mit $SnCl_2$ und HCl (CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] 38, 391). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°.

Oxychinoline $C_9H_7NO = C_9H_6N(OH)$. a. o-(α-)Bz1-Oxychinolin (Chinophenol) $OH.C_6H_3.C_3H_3N$ (N : OH = 1 : 1'). *Bildung.* α-Oxycinchoninsäure zerfällt bei wiederholtem Destilliren vollständig in CO_2 und Chinophenol (WEIDEL, COBENZL, *M.* 1, 862). $C_{10}H_7NO_3 = CO_2 + C_9H_7NO$. Aus o-Amidophenol, o-Nitrophenol, Glycerin und H_2SO_4 (SKRAUP, *M.* 3, 536). Beim Schmelzen von o-Chinolinsulfonsäure mit 2—3 Thln. NaOH (BEDALL, O. FISCHER, *B.* 14, 443, 1366). Man schmilzt, nach dem Zusatz von etwas Wasser, nur so lange, bis Chinolingeruch auftritt. — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 7 Thln. o-Nitrophenol, 15 Thln. reinem, salzsaurem o-Amidophenol, 25 Thln. Glycerin und 20 Thln. Vitriolöl 3—4 Stunden lang zum mäfsigen Sieden. Das Produkt wird mit Wasser verdünnt und das freie Nitrophenol abdestillirt. Den Rückstand neutralisirt man vorsichtig mit NaOH und dann mit Na_2CO_3 und destillirt das freie Oxychinolin mit Wasserdämpfen über (SK.). — Lange, glasglänzende, prismatische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 75—76° (B., F.; O. FISCHER, *B.* 16, 713). Schmelzp.: 73—74°; Siedep.: 266,6° (kor.) bei 752 mm (SK.). Verflüchtigt sich ziemlich leicht bei der Destillation mit Wasserdämpfen. Sublimirt sehr leicht im festen Zustande, sowie aus Lösungen, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Riecht in der Kälte schwach safranartig, in der Hitze phenolartig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und in sehr verdünnter Natronlauge. Die Lösungen in Säuren und Alkalien sind gelb; auch die farblose Lösung in absolutem Alkohol wird auf Zusatz von Wasser gelb. Wird von $KMnO_4$ zu Chinolinsäure oxydirt. Giebt, in wässeriger Lösung, mit Eisenvitriol eine röthliche Färbung und später einen schwarzen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. Brom und koncentrirte Salpetersäure

liefern Disubstitutionsprodukte. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung. Wird von $SnCl_2$ in Oxychinolintetrahydrür übergeführt. Giebt mit CO_2 und Natrium keine Oxychinolincarbonsäure, wohl aber beim Kochen mit alkoholischem Kali und CCl_4. Der Methyläther geht, beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak, in Amidochinolin über. — $C_9H_7NO.HCl$.

Salze: SKRAUP, *M.* 3, 540. — $Cu(C_9H_6NO)_2$. Zeisiggelber, pulveriger Niederschlag, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehend. Wird durch Fällen einer alkoholischen Oxychinolinlösung mit Kupferacetat dargestellt. — $C_9H_7NO.HCl + H_2O$. Glänzende, gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und koncentrirter Salzsäure und noch leichter in Wasser. — $(C_9H_7NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe, seideglänzende, feine Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $C_9H_7NO.H_2SO_4 + 2H_2O$. Grofse, hellgelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in heifsem, absolutem Alkohol. — Pikrat $C_9H_7NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 203—204°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Benzol.

Methyläther $C_{10}H_9NO = C_9H_6NO.CH_3$. *Bildung.* Bei gelindem Sieden eines Gemenges von 9.4 g o-Nitroanisol, 20 g salzsaurem Amidoanisol, 38 g Glycerin und 25 g Vitriolöl (SKRAUP). — *Darstellung.* Aus Oxychinolin, Kali und Methyljodid (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 2570). — Hellgelbes Oel mit schwacher, röthlichblauer Fluorescenz. Erstarrt nicht beim Abkühlen. Siedep.: 265—268° (S.). Mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig. Wird von Zinn und Salzsäure in den Methyläther des Oxychinolintetrahydrürs übergeführt. Starke Base. — $C_{10}H_9NO.HCl$. Dicke Prismen (aus Aetheralkohol). Sublimirt unzersetzt in Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (S.). Lange, gelbe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). In Wasser und Aether schwer löslich. — Pikrat $C_{10}H_9NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; gelbe Nadeln oder Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

Aethyläther $C_{11}H_{11}NO = C_9H_6NO.C_2H_5$. *Darstellung.* Man kocht Oxychinolin mit (1 Mol.) KOH, (1 Mol.) Aethylbromid und Alkohol 1 Stunde lang, destillirt den Alkohol ab und behandelt den Rückstand mit Natronlauge und Aether (O. FISCHER, *B.* 16, 717; FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 759). — Lange Nadeln. Siedep.: 285—287° bei 718 mm. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — Das Pikrat krystallisirt in schwefelgelben Nadeln, die bei 180—181° schmelzen und sich schwer in Wasser und Alkohol lösen.

Aethoxyloxychinolin. Das Salz $C_{11}H_{12}NO_2Cl = OH.C_9H_6N(C_2H_4.OH).Cl$ entsteht bei 10tägigem Erhitzen von o-(?)-Oxychinolin mit stark überschüssigem, salzsaurem Glykolchlorhydrin $OH.C_2H_4.Cl$, im Rohr auf 100° (WÜRTZ, *Bl.* 40, 341). Man verjagt das überschüssige Glykolchlorhydrin durch Destillation im Vakuum, löst den Rückstand in absolutem Alkohol und fügt zur Lösung so lange Aether, bis zwei Schichten entstehen. — Die aus dem Chlorid, durch Ag_2O, abgeschiedene Base, reagirt stark alkalisch. — $(C_{11}H_{12}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$.

Acetat $C_{11}H_9NO_2 = C_2H_3O_2.C_9H_6N$. *Darstellung.* Aus Bz1-Oxychinolin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SKRAUP, *M.* 3, 540). — Flüssig. Siedep.: 280°. Wird schon an der Luft allmählich verseift, leicht durch K_2CO_3. Leicht löslich in verdünnter HCl, schwer in Essigsäure. — $(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, mikroskopische Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem.

Aethylkohlensäureester $C_{12}H_{11}NO_3 = C_2H_5O.CO_2.C_9H_6N$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bz1-Oxychinolin mit Chlorameisensäureäthylester (LIPPMANN, *M.* 8, 439). — Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 105°. Wird von koncentrirter Natronlauge, bei Siedehitze, zerlegt in Na_2CO_3, Oxychinolin und Alkohol. Mit koncentrirter HCl entstehen bei 140° CO_2, C_2H_5Cl und Oxychinolin. Auch mit Sn und HCl wird Oxychinolin abgespalten. — $(C_{12}H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus orangerothen Nädelchen bestehend.

Benzoat $C_{16}H_{11}NO_2 = C_9H_6NO.C_7H_5O$. *Darstellung.* Aus 1 Thl. Oxychinolin und 2 Thln. Benzoylchlorid (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 1367). — Glänzende Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 118—120°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Chloroxychinolin $C_9H_6ClNO = OH.C_6H_2Cl.C_3H_3N$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in die gut gekühlte Lösung von 1 Thl. Bz1-Oxychinolin in 6 Thln. Eisessig scheidet sich zunächst Dichloroxychinolin aus, dann salzsaures Chloroxychinolin (HEBEBRAND, *B.* 21, 2979). Sobald alle ausgeschiedenen, grünen Antheile verschwunden sind, wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, in heifser verdünnter HCl gelöst und die Lösung durch Soda gefällt. — Kleine Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 129 bis 130°. — Das Hydrochlorid bildet kleine, gelbe Nadeln, die bei 253° schmelzen. — $(C_9H_6Cl_2NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in kaltem, salzäurehaltigem Wasser.

m-Dichloroxychinolin $C_9H_5Cl_2NO = OH.C_6HCl_2.C_3H_3N$ (OH : Cl : Cl = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine nicht gekühlte 10 procentige, eisessigsaure Lösnung von Bz1-Oxychinolin (HEBEBRAND, *B.* 21, 2980). Man fällt mit Wasser. — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179—180°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Natronlauge. Wird von (trocknem) Chlor in Trichlorketochinolin $C_9H_4Cl_3NO$ umgewandelt. — $(C_9H_5Cl_2NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Lange, orangefarbene Nadeln.

Acetylderivat $C_{11}H_7Cl_2NO_2 = C_2H_3O_2.C_9H_4Cl_2N$. Kleine Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97—98° (HEBEBRAND). Wird schon durch Wasser verseift.

Trichloroxychinolin $C_9H_4Cl_3NO = OH.C_6Cl_3.C_3H_3N$. *Bildung.* Beim Kochen von Trichlorketochinolin $C_9H_9Cl_3NO$ (s. u.) mit Wasser, Alkohol oder mit verdünnten Säuren (HEBEBRAND, *B.* 21, 298). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 213 bis 214°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in koncentrirten Säuren. Wird durch Kochen mit Soda nicht zersetzt. — $(C_9H_4Cl_3NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Lange, orangefarbene Nadeln (aus verdünnter HCl).

Acetylderivat $C_{11}H_6Cl_3NO_2 = C_2H_3O_2 . C_9H_3Cl_3N$. Dünne Schwalbenschwanzzwillinge (aus Eisessig + Essigsäureanhydrid), die an der Luft schnell verwittern. Schmelzp.: 172—173° (HEBEBRAND).

Trichlorketochinolin $C_9H_4Cl_3NO = \frac{CH{:}CCl.C{:}CH.CH}{CCl_2.CO.C:N.CH}$. *Bildung.* Das Hydrochlorid scheidet sich aus beim Uebersättigen einer kalt gehaltenen, eisessigsauren Lösung von Bz1-Oxychinolin mit Chlor (HEBEBRAND, *B.* 21, 2983). Man fällt mit Wasser, löst das Gefällte in Aether und verdunstet die durch $CaCl_2$ entwässerte Lösung über H_2SO_4, im Vakuum. — Glänzende Nadeln. Schmilzt bei 98°, wird dann fest und zersetzt sich bei 170° unter Gasentwickelung. Sehr leicht zersetzlich. Zerfällt, bei der Einwirkung von Wasser, Alkohol oder verdünnten Säuren (besonders glatt mit $NaHSO_3$), unter Abscheidung von Dichloroxychinolin. Beim Kochen mit Holzgeist entsteht daneben Dichlordioxychinolin und beim Kochen mit Weingeist der Aethyläther des Dichlordioxychinolins. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz von Anilin, tiefroth und scheidet Anilidochinolinchinonanilid $C_{21}H_{15}N_3O$ aus. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit MnO_2 und koncentrirter HCl auf 150° entsteht Pentachlorketochinolin. — $C_9H_4Cl_3NO.HCl + 2H_2O$. Sehr leicht zersetzliche Krystalle (aus kaltem Alkohol). Schmilzt, frisch abgepreſst, bei 93—95°. Giebt, schon an Wasser, die Salzsäure ab.

Pentachlorketochinolin $C_9H_4Cl_5NO = \frac{CHCl.CCl_2.C{:}CH.CH}{CCl_2 . CO . C : N . CH}$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 140—150° von 5 g salzsaurem Trichlorketochinolin mit 3,5 g MnO_2 und 18 g koncentrirter HCl (HEBEBRAND, *B.* 21, 2988). — Liefert mit $NaHSO_3$ Trichloroxychinolin. Wird von Anilin nicht verändert. — $(C_9H_4Cl_5NO.HCl)_2.PtCl_4$. Strohgelber Niederschlag. Geht beim Trocknen oder beim Umkrystallisiren in das Salz $(C_9H_3Cl_4NO.HCl)_2.PtCl_4$ des **Tetrachlorketochinolins** über.

Anilidochinolinchinonanilid $C_{21}H_{15}N_3O = \frac{CH{:}C(NH.C_6H_5).C{:}CH.CH}{C(N.C_6H_5).CO.C:N.CH}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer verdünnten, kalt gehaltenen, alkoholischen Lösung von salzsaurem Trichlorketochinolin mit überschüssigem Anilin (HEBEBRAND, *B.* 21, 2986). — Rothe, goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 222°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Löst sich in säurehaltigem Wasser mit tief blauvioletter Farbe. Wird durch Kalilauge nicht verändert. Mineralsäuren spalten leicht Anilin ab. — Das Acetat schmilzt bei 199°. — Das Pikrat $C_{21}H_{15}N_3O.C_6H_3N_3O_7$ bildet dunkel kupferfarbene Nadeln.

Bromoxychinolin C_9H_6BrNO. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromoxychinolincarbonsäure auf 200° (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 20, 2694). — Nadeln. Schmelzp.: 119 bis 120°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dibromoxychinolin $C_9H_5Br_2NO = C_9H_4Br_2N.OH$. *Darstellung.* Man versetzt eine wässerige oder salzsaure Bz1-Oxychinolinlösung mit überschüssigem Bromwasser, entfernt das freie Brom durch SO_2 und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 1367). Beim Erwärmen von o-Oxychinolincarbonsäure mit Eisessig und 2 Mol. Brom (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 20, 2694). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 193—195° (B., F.); 195—196° (SKRAUP). Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in koncentrirten Mineralsäuren, in Aether, CS_2, C_6H_6; unlöslich in Ligroïn und verdünnten Säuren. Wird von heiſser Natronlauge nicht angegriffen. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid grünlichschwarz gefärbt.

Nitrooxychinolin $C_9H_6N_2O_3 = C_9H_6(NO_2)NO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitro-o-Oxychinolincarbonsäure auf 200° (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 20, 2693). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 173°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig und in heiſser Salzsäure.

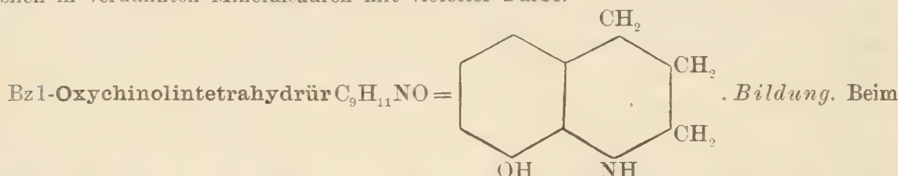
Dinitrooxychinolin $C_9H_5N_3O_5 = C_9H_5(NO_2)_2NO$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Bz1-Oxychinolin in gewöhnliche, koncentrirte Salpetersäure (BEDALL, FISCHER; vgl. SKRAUP). Beim Erwärmen von o-Oxychinolincarbonsäure mit Eisessig und koncentrirter HNO_3 (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 20, 2692). — Goldgelbe Blättchen. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 276°. Schwer löslich. Liefert ein in goldglänzenden Nadeln krystallisirendes Natriumsalz.

Bz1,4-**Amidooxychinolin** $C_9H_8N_2O = C_9H_5(NH_2)N.OH$ (N : OH : NH_2 = 1 : 1[1] : 4[1]). *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Oxychinolin-p-Azobenzolsulfonsäure mit einer salzsauren Lösung von $SnCl_2$ (O. FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 1643). Das auskrystallisirte Zinndoppelsalz wird durch H_2S zerlegt und die saure Lösung eingedampft, wobei Sulfanilsäure auskrystallisirt. Das saure Filtrat davon übersättigt man mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Das in den Aether übergegangene Amidooxychinolin krystallisirt man aus Benzol um. — Krystallinische Masse. Ziemlich leicht zersetzlich. Liefert mit Chromsäuregemisch Chinolinchinon $C_9H_5NO_2$ und mit alkalischer Chamäleonlösung Pyridindicarbonsäure. — $C_9H_8N_2O.2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_9H_8N_2O.H_2SO_4$. Seideglänzende Nädelchen.

Bz1,4-**Chinolinchinon** $C_9H_5NO_2 = O_2.C_6H_2.C_3H_3N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Amidooxychinolin mit verdünnter H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$, in der Kälte (F. FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 1644). Die saure Lösung wird mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt und das in das Chloroform übergegangene Chinon aus Alkohol umkrystallisirt. Durch Oxydation von Bz1,4-Dioxychinolin mit $FeCl_3$ (F., R.). — Flache, grünschimmernde Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 110—120°. Sehr unbeständig gegen Alkalien. Verbindet sich mit Säuren, doch werden die Salze durch Wasser zersetzt. Liefert mit Anilin ein Anilid. Wird durch SO_2 in Dioxychinolin umgewandelt.

Anilid $C_{15}H_{10}N_2O_2$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung von Chinolinchinon mit überschüssigem Anilin (O. FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 1644). Man säuert mit Essigsäure an und fällt das Anilid durch Wasser. — Kleine, kupferrothe, grünschimmernde Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt etwas oberhalb 190°. Löslich in verdünnten Mineralsäuren mit violetter Farbe.

Bz1-**Oxychinolintetrahydrür** $C_9H_{11}NO$ =



. *Bildung.* Beim Behandeln von Bz1-Oxychinolin mit Zinn und Salzsäure (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 1368). — Schmale Blättchen oder zolllange Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 121 bis 122°. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; sublimirt, vorsichtig erhitzt, unzersetzt in Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Ligroïn. Geruchlos. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrothbraun gefärbt. Giebt mit HNO_2 ein Nitrosoderivat. Verbindet sich mit Säuren; das salzsaure Salz giebt mit $SnCl_2$ ein in Blättchen krystallisirendes Doppelsalz.

Reaktionen und Salze: O. FISCHER, *B.* 16, 713.

Methyläther $C_{10}H_{13}NO = C_9H_{10}NO.CH_3$. *Bildung.* Beim energischen Reduciren von Bz1-Oxychinolinmethyläther mit Zinn und Salzsäure (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 2571). — Dickes Oel. Riecht süfslich, in der Wärme stechend beifsend. Schwerer als Wasser. Merklich löslich in warmem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung, die beim Erhitzen allmählich verschwindet. — $C_{10}H_{13}NO.HCl$. Dicke Prismen (aus Aetheralkohol). — Das Platindoppelsalz fällt in feinen Nadeln aus. Es löst sich leicht in Alkohol und ziemlich leicht in heifsem Wasser. — Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in feinen, langen Nadeln. Es ist in Wasser schwer löslich.

Aethyläther $C_{11}H_{15}NO = C_9H_{10}NO.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bz1-Oxychinolinäthyläther mit Sn und HCl (O. FISCHER, *B.* 16, 718). — Flüssig. Siedep.: 275 bis 276° bei 716 mm.

Salze: FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 759.

Acetylderivat $C_{13}H_{17}NO_2 = C_9H_9(N.C_2H_3O).OC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Aethyläther und Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 759). Flüssig. Siedep.: 307°.

Kairokoll $C_{11}H_{11}NO_2$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von (2 Mol.) Oxychinolintetrahydrür mit (1 Mol.) Chloressigsäure, in wässeriger Lösung, auf 100—110° (O. FISCHER, *B.* 16, 718). $C_9H_{11}NO + C_2H_3ClO_2 = C_{11}H_{11}NO_2 + HCl + H_2O$. Die ausgeschiedene Substanz wird aus Ligroïn umkrystallisirt. — Lange, feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Nitrosooxychinolintetrahydrür $C_9H_{10}N_2O_2 = OH.C_9H_9N(NO)$. *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgehaltene Lösung von Bz 1-Oxychinolintetrahydrür in verdünnter H_2SO_4 mit $NaNO_2$ (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 1369). — Gelbliche, glänzende Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67—68°. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in verdünnter Natronlauge. Löst sich in Vitriolöl oder koncentrirter Salzsäure unter Entbindung von salpetriger Säure. Wird von Eisessig und Zinkstaub wieder in Oxychinolintetrahydrür zurück verwandelt.

Methyläther $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_9H_9N_2O.OCH_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine schwefelsaure Lösung von Oxychinolintetrahydrürmethyläther mit $NaNO_2$ und krystallisirt den Niederschlag aus Ligroïn um (B., F., *B.* 14, 2572). — Lange, flache, gelbliche Prismen. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in koncentrirter Salz- oder Schwefelsäure mit karminrother Farbe, unter Entwickelung von salpetriger Säure.

Aethyläther $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_9H_9N_2O.OC_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Aethyläther des Oxychinolintetrahydrürs mit salpetriger Säure (O. FISCHER, *B.* 16, 718). — Schwachgelbe, kurze Prismen (aus Holzgeist). Löst sich in konc. HCl mit dunkel hochrother Farbe. Schmelzp.: 113° (FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 759).

Bromoxychinolintetrahydrür $C_9H_{10}BrNO$. **Aethyläther** $C_{11}H_{14}BrNO = C_9H_9BrN.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom, gelöst in 10 Thln. $CHCl_3$ zu der durch Eis gekühlten Lösung von 1 Thl. Oxychinolintretrahydrüräthyläther in 10 Thln. $CHCl_3$ (O. FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 760). Man verdunstet die Chloroformlösung, behandelt den Rückstand mit Wasser, fällt die wässerige Lösung durch Soda und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Glänzende, trikline Prismen. Schmelzp.: 44,5°. Zersetzt sich bei 150° heftig, unter Rückbildung von Oxychinolintetrahydrüräthyläther. Liefert mit salpetriger Säure ein bei 86° schmelzendes Nitrosoderivat. — Die Salze sind meist löslich in Wasser und Alkohol. — Das Pikrat bildet schwefelgelbe Nadeln, die bei 107—108° schmelzen.

α-Oxytretrahydromethylchinolin (Methyloxychinolintetrahydrür) $C_{10}H_{13}NO = OH.C_6H_3.C_3H_6N(CH_3)$. *Bildung.* Man erhitzt vorsichtig gleiche Moleküle Bz 1-Oxychinolintretrahydrür mit Methyljodid, erwärmt schliefslich gelinde, löst in Wasser und fällt mit Soda. Die freie Base wird rasch abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus wenig heifsem Aether umkrystallisirt (O. FISCHER, *B.* 16, 714). — Trimetrische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 114°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Kalilauge, Benzol und warmem Alkohol. Ein Tropfen Eisenchlorid bewirkt in der kalten, alkoholischen Lösung eine tiefbraune Färbung; überschüssiges Eisenchlorid färbt die Lösung dunkel schwarzbraun. Eine verdünnte schwefelsaure Lösung giebt mit Natriumnitrit einen intensiven rothgelben Farbstoff. — Starke Base. — Das salzsaure Salz, „Kairin", wirkt fiebervertreibend. — $C_{10}H_{13}NO.HCl + H_2O$. Glänzende, monokline Krystalle. — Das Pikrat ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol (von 20—30 %) in grünlichgelben Täfelchen.

Jodmethylat $C_{10}H_{13}NO.CH_3J$. *Bildung.* Aus α-Oxytetrahydromethylchinolin, CH_3J und Holzgeist bei 100° (O. FISCHER, KOHN, *B.* 19, 1041). — Zolllange Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 215—216°. Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Destilliren mit festem Kali, in KJ und Oxytetrahydromethylchinolinmethyläther.

Methyläther $C_{11}H_{15}NO = CH_3O.C_6H_3.C_3H_6N(CH_3)$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz des α-Oxytetrahydromethylchinolins mit CH_3J und Holzgeist; beim Destilliren von $C_{10}H_{13}NO.CH_3J$ (s. o.) mit festem Kali (O. FISCHER, KOHN, *B.* 19, 1041). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 256—258°. In der schwachsauren Lösung des Methyläthers bewirkt $NaNO_2$ eine carminrothe Färbung, und gelbes Blutlaugensalz einen weifsen Niederschlag. — $(C_{11}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 199°. Leicht löslich in warmem Wasser. — $C_{11}H_{15}NO.H_2SO_4$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Jodmethylat $C_{11}H_{15}NO.CH_3J$. Lange Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 175° (F., K., *B.* 19, 1043). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Destillirt unzersetzt über festem Kali. Behandelt man es mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man die freie Base $CH_3O.C_6H_3.C_3H_6N(CH_3)_2.OH$. Sie ist krystallinisch, stark alkalisch, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Holzgeist und den Methyläther $CH_3O.C_6H_3.C_3H_6N(CH_3)$. — $(C_{11}H_{15}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Lange, gelbe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 200°.

Aethylester $C_{12}H_{17}NO = C_9H_9N(CH_3)O.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Aethyläther des Oxychinolintetrahydrürs mit Methyljodid bei 50—60° (O. FISCHER, *B.* 16, 718). Etwa beigemengtes Oxychinolintetrahydrür entfernt man durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. — Flüssig. Siedep.: 269—270° bei 716 mm. — Die Salze sind meist zerfliefslich.

α-Oxytetrahydroäthylchinolin (Aethyloxychinolintetrahydrür) $C_{11}H_{15}NO = OH.C_9H_9N(C_2H_5)$. *Darstellung.* Aus Bz 1-Oxychinolintetrahydrür und Aethyljodid bei

59—60° (O. FISCHER, *B.* 16, 717; FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 756). — Monokline Tafeln oder Blättchen (aus Aether oder Ligroïn). Schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 76°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch eine Spur Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt; durch Eisenvitriol werden schwarzgrüne Flocken abgeschieden. Absorbirt, in alkalischer Lösung, rasch Sauerstoff und scheidet schwarze Flocken ab. — $C_{11}H_{15}NO.HCl$ (Kairin A). Trimetrische Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. Eine verdünnte, wässerige Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid eine rasch verschwindende violette Färbung: in koncentrirten Lösungen entsteht ein braunschwarzer Niederschlag. Die verdünnte wässerige Lösung scheidet mit $K_2Cr_2O_7$ sehr bald einen dunkelvioletten Farbstoff ab.

Jodäthylat $C_{11}H_{15}NO.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus α-Oxytetrahydroäthylchinon mit C_2H_5J und Alkohol bei 100° (O. FISCHER, KOHN, *B.* 19, 1044). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

Aethyläther (Aethylkairin) $C_{13}H_{19}NO = C_2H_5O.C_9H_9N(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus dem Aethyläther des Bz 1-Oxychinolintetrahydrürs mit Aethylbromid bei 120—130° (O. FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 760). Bei der Destillation von $OH.C_9H_9N(C_2H_5).C_2H_5J$ mit festem Kali (FISCHER, KOHN, *B.* 19, 1044). — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 33°; Siedep.: 269—271°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aufser in Wasser. — Von den Salzen ist nur das in gelben Prismen krystallisirende Pikrat in Alkohol und Wasser schwer löslich.

Jodäthylat $C_{13}H_{19}NO.C_2H_5J$. Lange Prismen. Schmelzp.: 136—137° (O. FISCHER, KOHN, *B.* 19, 1045). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Durch feuchtes Silberoxyd wird aus dem Jodäthylat die freie Base $C_2H_5O.C_9H_9N(C_2H_5)_2.OH$ erhalten. Dieselbe zerfällt bei der trockenen Destillation in Aethylkairin, C_2H_4 und H_2O.

Acetylkairin $C_{13}H_{17}NO_2 = C_2H_3O_2.C_9H_9N(C_2H_5)$. *Bildung.* Bei 3stündigem Kochen von α-Oxytetrahydroäthylchinolin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FISCHER, KOHN, *B.* 19, 1046). — Dicke Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 63—64°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Wird durch Alkalien oder Säuren leicht verseift.

Bromäthylkairin $C_{13}H_{18}BrNO = C_2H_5O.C_9H_8BrN(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Aethylkairin in $CHCl_3$ mit Brom oder aus dem Aethyläther des Bromoxychinolintetrahydrürs mit Aethylbromid (O. FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 762). — Zolllange, monokline Prismen. Schmelzp.: 35°. Destillirt theilweise unzersetzt. Liefert mit salpetriger Säure ein bei 85—86° schmelzendes Derivat. — Die Salze sind meist sehr leicht löslich. — Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol (von 50%) in gelben, bei 174° schmelzenden Nadeln.

Dinitroäthylkairin $C_{13}H_{17}(NO_2)_2NO$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Aethylkairin in Vitriolöl mit der Lösung von 1 Mol. KNO_3 in Vitriolöl (O. FISCHER, KOHN, *B.* 19, 1048). Man verdünnt die Lösung mit Wasser und fällt mit Natronlauge. — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 76—77°.

α-Oxytetrahydroäthylenchinolin $C_{20}H_{24}N_2O_2 = [OH.C_6H_3.C_3H_6N-]_2C_2H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bz 1-Oxchinolintetrahydrür mit Aethylenbromid auf 150° (O. FISCHER, KOHN, *B.* 19, 1047). Man wäscht das erhaltene Salz mit Alkohol und zerlegt es durch Soda. — Kleine, seideglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 233°. Unlöslich in Wasser, löslich in $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Alkohol oder Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch $FeSO_4$ oder durch wenig $FeCl_3$ violett gefärbt. In der schwach sauren Lösung bewirkt $NaNO_2$ einen gelben Niederschlag. Verbindet sich mit Basen, doch wird das Natriumsalz schon durch Wasser zerlegt. Auch die Verbindungen mit Mineralsäuren werden durch Wasser zersetzt.

b. **Bz2-(m-)Oxychinolin** (N : OH = 1 : 2'). *Bildung.* Beim Schmelzen von m-Chinolinsulfonsäure mit Natron (O. FISCHER, *B.* 15, 1979). — *Darstellung.* Aus m-Nitrophenol, salzsaurem m-Amidophenol, Glycerin und H_2SO_4 wie bei p-Oxychinolin. Das durch partielles Fällen mit Kali erhaltene Oxychinolin wird in das saure Oxalat umgewandelt, dieses wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, dann mit Kali abgeschieden und an HCl gebunden. Das salzsaure Salz wird umkrystallisirt, durch KOH zerlegt und das freie Oxychinolin aus Alkohol umkrystallisirt (SKRAUP, *M.* 3, 559). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Bräunt sich bei 200° und schmilzt unter totaler Schwärzung bei 235—238° (SK.). Lässt sich bei raschem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Sehr leicht löslich in Alkohol; in Wasser viel schwerer, in $CHCl_3$ leichter löslich als p-Oxychinolin. Leicht löslich in Kali und Aetzbaryt, schwer in NH_3. Die Lösungen fluoresciren grün. Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt. Beständiger gegen Chromsäure als o- oder p-Oxychinolin.

Salze: SKRAUP. — $C_9H_7NO.Cu(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung*. Man versetzt eine alkoholische Oxychinolinlösung mit Kupferacetat und etwas Essigsäure und verdunstet über H_2SO_4. — Dunkelviolette, kurze, dicke Prismen, die beim Trocknen hellviolett werden. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol mit grüner Farbe. — $C_9H_7NO.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure, sehr schwer in kaltem Alkohol. — $(C_9H_7NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Glänzende, orangegelbe Nadeln. — Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 244—245° und löst sich sehr schwer in kaltem Alkohol.

Methyläther $C_{10}H_9NO = C_9H_6NO.CH_3$. *Darstellung*. Aus m-Oxychinolin, CH_3J und Kali (O. FISCHER, *B.* 15, 1979). — Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275° bei 720 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Benzoat $C_{16}H_{11}NO_2 = C_7H_5O.OC_9H_6N$. Prismen. Schmelzp.: 88—89° (SKRAUP, *M.* 3, 567). Leicht löslich in Alkohol. — $(C_{16}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 120°). Gelb, krystallinisch.

Bromoxychinolin C_9H_6BrNO. *Bildung*. Eine salzsaure Oxychinolinlösung nimmt 1 Mol. Brom auf, ohne einen Niederschlag zu bilden. Auf Zusatz eines zweiten Moleküls Brom fallen gelblichweifse, mikroskopische Krystallkörner ($C_9H_6BrNO.HBr.Br_2$?) nieder, welche sich in Alkohol unter Zersetzung lösen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich, auf Wasserzusatz, das Salz $C_9H_6BrNO.HBr$ ab. Dasselbe bildet mikroskopische Krystallkörner, schmilzt unter Bräunung bei 272—275° und giebt mit Eisenchlorid dieselbe Färbung wie m-Oxychinolin (SKRAUP, *M.* 3, 565).

Nitrooxychinolin $C_9H_6N_2O_3 = C_9H_6(NO_2)NO$. *Darstellung*. Man trägt m-Oxychinolin in kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure ein, versetzt die Lösung mit dem 3—4fachen Volumen Wasser und zerlegt das ausgeschiedene Nitrat durch Lösen in heifsem, wässerigem Weingeist (SKRAUP, *M.* 3, 564). — Gelbe Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei 255°. Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothgelb gefärbt. — Das Nitrat bildet gelbe Krystallkörner, die fast unlöslich in kochendem Alkohol und Wasser sind.

c. Bz-3-(p)-Oxychinolin (N : OH = 1 : 3[1]). *Bildung*. Man erhitzt 5—6 Stunden lang ein Gemenge von 7 Thln. p-Nitrophenol, 15 Thln. salzsaurem p-Amidophenol, 25 Thln. Glycerin und 20 Thln. Vitriolöl zum mäfsigen Sieden, verdünnt dann mit Wasser und fällt fraktionnirt mit Kali. Die ersten, dunklen Fällungen werden beseitigt. Zuletzt versetzt man mit KOH bis zur deutlich alkalischen Reaktion und neutralisirt sofort mit Essigsäure. Das gefällte Oxychinolin wird an HCl gebunden und das salzsaure Salz durch Umkrystallisiren gereinigt (SKRAUP, *M.* 3, 545). Beim Erhitzen von β-Oxycinchoninsäure $C_{10}H_7NO_3$ (WEIDEL, *M.* 2, 575) und von Xanthochinsäure $C_{10}H_7NO_3$ (SKRAUP, *M.* 4, 696). Beim Schmelzen von Chinolin-Bz-3-Sulfonsäure mit Kali (FISCHER, WILLMACK, *B.* 17, 440). — Kleine Prismen (aus absolutem Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 193°; siedet oberhalb 360°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Aether und noch schwerer in $CHCl_3$ und Benzol; wenig löslich in Alkohol, leicht in Säuren und Alkalien mit schwachgelber Farbe. Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schwach gelblich gefärbt. Wird von $K_2Cr_2O_7$ weniger angegriffen als o-Oxychinolin.

Salze: SKRAUP. — $2C_9H_7NO + Cu(C_2H_3O_2)_2$. Fast schwarze, spitzkeilförmige Krystalle, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Oxychinolinlösung mit verdünnter Kupferacetatlösung. Etwas löslich in kochendem Alkohol mit laubgrüner Farbe, unlöslich in Wasser. Die Krystalle sind im durchfallenden Lichte amethystblau und werden beim Trocknen schmutzig grauviolett. — $C_9H_7NO.HCl + H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heifsem, absolutem Alkohol, in koncentrirter Salzsäure und koncentrirter Kochsalzlösung. — $(C_9H_7NO.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nädelchen. — Das Pikrat bildet goldglänzende Nädelchen, die bei 235—236° schmelzen und sich fast gar nicht in kaltem Alkohol lösen.

Methyläther (p-Chinanisol) $C_{10}H_9NO = C_9H_6NO.CH_3$. *Bildung*. Aus Oxychinolin, KHO und CH_3J (SKRAUP, *M.* 3, 544). — *Darstellung*. Man erhitzt 2 Stunden lang 78 g p-Anisidin $NH_2.C_6H_4.OCH_3$ mit 50 g p-Nitranisol $C_6H_4(NO_2).OCH_3$, 320 g Glycerin und 125 g Vitriolöl, giefst dann 50 g Vitriolöl hinzu, erhitzt abermals 2 Stunden und destillirt hierauf das Produkt mit Wasser. Den Rückstand übersättigt man mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in 1½ Volum Alkohol gelöst und mit H_2SO_4 versetzt, wobei Chinanisoldisulfat ausfällt (SKRAUP, *M.* 6, 762). — Bleibt bei —18° flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 304—305° bei 740 mm. Siedet unzersetzt bei 186° bei 35 mm; bei 193° bei 50 mm. Spec. Gew. = 1,665 bei 0°; 1,1542 bei 20°; 1,1402 bei 50°. Färbt sich an der Luft bald grün und dann röthlich violett. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 dieselbe grüne Färbung wie Chinin. Die wässerige Lösung der Salze fluorescirt blau. Die Salze werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Liefert mit Sn + HCl ein Tetrahydroderivat (Thallin)

$C_9H_{10}NO.CH_3$. — $C_{10}H_9NO.HCl + 2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Goldgelbe, glänzende Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{10}H_9NO.H_2SO_4$. Prismen. Sehr schwer löslich in Weingeist. — $(C_{10}H_9NO)_2.H_2SO_4$. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. — $(C_{10}H_9NO)_2.H_2Cr_2O_7$. Lange, goldgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Jodmethylat $C_{10}H_9NO.CH_3J$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 235° (SKRAUP, *M.* 6, 766). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Acetat $C_{11}H_9NO_2 = C_2H_3O.OC_9H_6N$. Bleibt leicht flüssig und scheidet sich auch aus Lösungen stets ölig aus. Krystalle. Schmelzp.: 36—38°; Siedep.: 298° (SKRAUP, *M.* 3, 555). Löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von kochender Sodalösung gelöst und verseift. — $(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, der allmählich in Prismen übergeht.

Benzoat $C_{16}H_{11}NO_2 = C_7H_5O.OC_9H_6N$. Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 230—231° (SKRAUP, *M.* 3, 556). Fast unlöslich in Wasser, HCl, Alkohol, Aether; ziemlich löslich in kochendem Eisessig, sehr schwer in der Kälte.

Bromoxychinolin C_9H_6BrNO. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von (1 Mol.) Oxychinolin mit (2 Mol.) Brom und zerlegt die ausgeschiedenen Krystalle von Bromoxychinolinhydrobromid mit Soda (SKRAUP, *M.* 3, 553). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 184—185°. Schwer löslich in kaltem, verdünntem Alkohol; die Lösung wird durch Eisenchlorid gelblich gefärbt. — $C_9H_6BrNO.HBr$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heifsem, absolutem Alkohol, leicht in heifsem, wässerigem Weingeist.

o-Nitrosooxychinolin $C_9H_6N_2O_2 = OH.C_9H_5N(NO)$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von p-Oxychinolin in (2 Mol.) verdünntem HCl allmählich mit (1 Mol.) $NaNO_2$, läfst einige Zeit stehen und fällt dann mit NH_3 (MATHÈUS, *B.* 21, 1886). — Goldgelbe Nädelchen (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Löst sich in Alkalien und in Soda mit grüner Farbe.

o-Nitrooxychinolin $C_9H_6N_2O_3 = C_9H_6(NO_2)NO$. *Bildung.* Man trägt allmählich 1 Thl. Oxychinolin in 4—5 Thle. koncentrirte Salpetersäure ein, erwärmt das Gemisch bis zu erfolgter Lösung und giebt dann das 2—3fache Volum Wasser hinzu. Das gefällte Nitrooxychinolinnitrat wird in überschüssiger Soda gelöst und durch Essigsäure abgeschieden (SKRAUP, *M.* 3, 551). Beim Kochen von Bz-3-(p)-Oxychinolincarbonsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (SCHMIDT, ALTSCHUL, *B.* 20, 2697). Beim Erwärmen von Nitrosooxychinolin mit verdünnter HNO_3 (MATHÈUS, *B.* 21, 1887). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 139—140° (SK.); 136° (SCHM., A.); 134° (M.). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Aether; leicht löslich in Alkalien, Mineralsäuren und in heifsem Alkohol. Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid röthlich gefärbt. Zerlegt Carbonate. — Das Baryumsalz bildet orangerothe, seideglänzende Fäden; schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_6N_2O_3.HNO_3 + H_2O$. Orangerothe, spitze Prismen. Leicht löslich in warmem Alkohol.

o-Amidooxychinolin $C_9H_8N_2O + 2H_2O = NH_2.C_9H_5N.OH + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Sulfanilsäure, beim Uebergiefsen von p-Benzolsulfonsäureazo-p-Oxychinolin mit salzsaurem Zinnchlorür (MATHÈUS, *B.* 21, 1645). Bei der Reduktion von Nitroso- oder Nitrooxychinolin durch $SnCl_2$ (M., *B.* 21, 1887; ALTSCHUL, *B.* 21, 2255). — Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei, grün und schmilzt dann bei 185°. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in absolutem Alkohol, in Alkalien und verdünnten Säuren. Wird von $FeCl_3$ zu Chinolinchinon oxydirt. — $C_9H_8N_2O.H_2SO_4$ Röthlichgelbe Prismen.

Chinolinchinon $C_9H_5NO_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem o-Amidooxychinolin mit verdünnter H_2SO_4 und $FeCl_3$ (in geringem Ueberschusse (MATHÈUS, *B.* 21, 1887). Es scheidet sich hierbei das Sulfat aus, welches durch $BaCl_2$ in das Hydrochlorid übergeführt wird. — $C_9H_5NO_2.HCl$. Lange, rothgelbe Nadeln. — Das freie Chinolinchinon ist sehr unbeständig.

Oxychinolintetrahydrür $C_9H_{11}NO$. **Methyläther** (Thallin) $C_{10}H_{13}NO = C_9H_{10}NO.CH_3$. *Bildung.* Man löst p-Chinanisol in HCl, giebt die doppelte Menge des theoretisch nothwendigen Zinns hinzu und dampft zur Krystallisation ein. Das ausgeschiedene Salz zerlegt man durch H_2S, verdunstet die zinnfreie Lösung und giebt Alkohol hinzu, wodurch Thallinhydrochlorid gefällt wird, das man aus Aetheralkohol umkrystallisirt (SKRAUP, *M.* 6, 767). — Dicke, trimetrische (LIWEH. *J.* 1886, 931) Prismen. Schmelzp.: 42—43°. Siedep.: 283° bei 735 mm. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die wässerige Lösung der Salze wird durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid) smaragdgrün gefärbt. Chlorwasser färbt die Lösung der Salze grün, auf Zusatz von NH_3 wird die

Lösung blafsröthlich bis gelblich. Wird von CrO_3 zu Chinanisol oxydirt. — $C_{10}H_{13}NO.HCl$. Feine Nadeln oder Prismen. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser. — $(C_{10}H_{13}NO)_2.HJ$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155° (SK., *M.* 6, 775). Unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn; schwer löslich in kaltem Alkohol. — $(C_{10}H_{13}NO)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Löslich in 5 Thln. Wasser (FLÜCKIGER, *J.* 1886, 931), sehr schwer in absolutem Alkohol. — Tartrat $C_{10}H_{13}NO.C_4H_6O_6$. Trimetrische (LIWEH, *J.* 1886, 931) Tafeln; löslich bei 15° in 10 Thln. Wasser (FLÜCKIGER). — Das Pikrat schmilzt bei 16,2°.

Tribromthallin $C_{10}H_{10}Br_3NO = C_9H_7Br_3NO.CH_3$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Thallin mit (5 Thln.) Brom (SKRAUP, *M.* 6, 772). — Blafsgelbes Pulver (aus Xylol). Schmelzp.: 193—194°.

Methylthallin $C_{11}H_{15}NO = C_9H_9N(CH_3).OCH_3$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von 25 g Thallin mit 50 g Holzgeist und 21,8 g Methyljodid (SKRAUP, *M.* 6, 776). Man verdunstet den Holzgeist, versetzt den Rückstand mit überschüssigem Kali und schüttelt mit Aether, in welchem sich Thallin und Methylthallin lösen, während Dimethylthallinjodid ungelöst bleibt. Man schüttelt die ätherische Lösung wiederholt mit etwas H_2SO_4, wodurch anfangs nur Thallin ausgezogen wird. — Flüssig. Siedep.: 277—278,5°. Die Lösung in verdünnter HCl wird durch Eisenchlorid dunkelkirschroth gefärbt. Mit Chlorwasser und NH_3 entsteht eine dunkelpfirsichblüthrothe Färbung. — $C_{11}H_{15}NO.H_2SO_4$. Dicke Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol.

Jodmethylat $C_{11}H_{15}NO.CH_3J + H_2O$. Methylthallin verbindet sich direkt mit Methyljodid (SKRAUP, *M.* 6, 779). — Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt aus Alkohol, wasserfrei, in langen Prismen. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 223—224°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Wird durch Kalilauge nicht verändert. — $(C_{11}H_{15}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orangerothe Blättchen (aus heifsem Wasser).

Aethylthallin $C_{12}H_{17}NO = C_9H_9N(C_2H_5).OCH_3$. *Bildung.* Aus Thallin und Aethyljodid (SKRAUP, *M.* 6, 779). — Dickflüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 287—287,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Mineralsäuren, schwer löslich in organischen Säuren. — $C_{12}H_{17}NO.HCl$. Tafeln (aus Wasser). Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Jodäthylat $C_{12}H_{17}NO.C_2H_5J$. Nadeln. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 131 bis 133° (SKRAUP, *M.* 6, 781). Zerfällt bei der Destillation in Aethylthallin und C_2H_5J. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{14}H_{22}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, kleine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Acethylthallin $C_{12}H_{15}NO_2 = C_{10}H_{12}NO.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Thallin mit Essigsäureanhydrid (SKRAUP, *M.* 6, 771). — Breite Prismen (aus Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 46—47°.

d. Bz4-an-(β-)**Oxychinolin.** *Bildung.* Beim Schmelzen von β-(an-)Chinolinsulfonsäure (RIEMERSCHMID, *B.* 16, 721) oder Pseudochinolin-(an-)Sulfonsäure (aus Chinolin und $H_2S_2O_7$) (LELLMANN, *B.* 20, 2174) mit Kali; beim Behandeln von β-(an-)Amidochinolin (Schmelzp.: 109—110°) mit HNO_2 (SKRAUP, *M.* 5, 533). — Kleine, silberglänzende Blättchen. Bräunt sich von 210° an und schmilzt bei 224°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in heifser Sodalösung (Unterschied von o-Oxychinolin). Wird der Sodalösung durch Aether entzogen. Schwer löslich in Aether, fast gar nicht in Ligroïn. Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Dioxychinolin (schmilzt nicht bei 320°) über. — $(C_9H_7NO.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Breite, lange, orangegelbe Nadeln oder Tafeln. — Das Pikrat krystallisirt in Blättern.

Oxychinolintetrahydrür $C_9H_{11}NO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bz4-(an-)Oxychinolin mit Sn und HCl (RIEMERSCHMIED, *B.* 16, 723). Die entzinnte Lösung wird eingedampft, kalt mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den ätherischen Auszug, löst den Rückstand in wenig Benzol und fällt aus der Lösung, durch Ligroïn, Beimengungen. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 116—117°. Lässt sich fast unzersetzt sublimiren. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief dunkelroth gefärbt.

Nitrosooxychinolintetrahydrür $C_9H_{10}N_2O_2 = OH.C_9H_9N(NO)$. *Darstellung.* Wie bei der analogen o-Verbindung (RIEMERSCHMIED). — Täfelchen (aus Holzgeist). Fast unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; leicht löslich in Alkohol und Holzgeist.

Aethyloxychinolintetrahydrür $C_{11}H_{15}NO = C_9H_{10}.N(C_2H_5)O$. *Darstellung.* Aus (1 Mol.) Oxychinolintetrahydrür und (1 Mol.) Aethyljodid bei 100° (RIEMERSCHMIED). — Strahlige Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 73°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel

braunroth gefärbt. Giebt mit salpetriger Säure einen intensiv gelbbraunen Farbstoff. — $C_{11}H_{15}NO.HCl + H_2O$. Blättchen oder Tafeln. Schwer löslich in Wasser.

e. Kynurin $C_9H_7NO + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Kynurensäure (SCHMIEDEBERG, SCHULTZEN, *A.* 164. 158; KRETSCHY, *M.* 2, 68). Findet sich unter den Oxydationsprodukten des Cinchonins durch CrO_3 und verdünnte H_2SO_4 (SKRAUP, *M.* 9, 821). — *Darstellung.* Man erhitzt Kynurensäure auf 253—258° und krystallisirt die Schmelze wiederholt aus Wasser um (K.). — Glänzende, monokline (LANG, *M.* 2, 69) (wasserfreie) Prismen; scheidet sich, bei plötzlichem Auskrystallisiren, mit $3H_2O$ in Nadeln aus. Das wasserhaltige Kynurin schmilzt bei 52°, verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 201°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 300°. Sublimirt schwer. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,477 Thle. Kynurin (K.); leichter löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in warmem; schwer löslich in absolutem Aether, Ligroïn, Benzol. Reagirt schwach alkalisch. Schmeckt bitter. Wird von Eisenchlorid schwach karminroth gefärbt. Wird von $KMnO_4$ zu Kynursäure $C_9H_7NO_5$ oxydirt. Liefert mit Chlorjod einen bräunlichen, bei 275° schmelzenden Niederschlag (DITTMAR, *B.* 18. 1618). Geht, beim Erhitzen mit Zinkstaub, in Chinolin über. Liefert mit Acetylchlorid ein Acetylderivat, das durch Wasser leicht zersetzt wird. Mit PCl_5 entsteht Chlorchinolin; mit Natriumamalgam Hydrokynurin. — $(C_9H_7NO)_2.HCl + 2H_2O$. Stark glänzende, monokline Nadeln (K.). — $C_9H_7NO.HCl + H_2O$. Dicke Prismen (SKRAUP). — $(C_9H_7NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Schwefelgelber Niederschlag, schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol. Krystallisirt aus verdünnter, wässeriger Lösung in glänzenden, orangegelben Nadeln.

Tetrabromkynurin $C_9H_3Br_4NO$. *Bildung.* Kynurensäure zerfällt, beim Erwärmen mit Bromwasser, in CO_2 und Tetrabromkynurin (BRIEGER, *H.* 4, 89). — Gelbes Krystallpulver. Scheidet aus KJ Jod ab. Giebt an Alkohol und Alkalien Brom ab. Beim Kochen mit Alkohol entstehen Bromäthyl, HBr und

Tribromkynurin $C_9H_4Br_3NO$. Farblose Nadeln; unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, schwerer in kaltem (BRIEGER). Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

In Wasser vertheiltes Kynurin giebt mit Bromwasser einen flockigen Niederschlag ($C_9H_3Br_4NO$?), der beim Kochen mit Alkohol Tribromkynurin liefert, wahrscheinlich identisch mit obigem Tribromkynurin.

Hydrokynurin $C_{18}H_{20}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kynurin mit Natriumamalgam (KRETSCHY, *M.* 2, 83). Der gebildete Niederschlag wird mit verdünnter Essigsäure gewaschen und in Alkohol gelöst. — Gelbes Pulver. Beginnt bei 100° sich zu verflüchtigen. Sehr schwach basisch.

Tetrachloroxykynurin $C_9H_9Cl_4NO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Eintragen von (etwa 3 g) $KClO_3$ in ein erhitztes Gemenge von (2 g) Kynurensäure und ziemlich viel HCl (JAFFÉ, *H.* 7, 399). Ist alle Kynurensäure gelöst, so verdünnt man das Produkt mit Wasser, filtrirt, nach dem Erkalten, wäscht den Niederschlag mit Wasser und krystallisirt ihn wiederholt aus Eisessig um. — Intensiv gelbe Blättchen oder, bei langsamem Krystallisiren, orangefarbene, dicke Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 179°. Sublimirt gröfstentheils unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich, beim Uebergiefsen mit NH_3, braun und dann allmählich dunkelgrün. Löst sich in verdünnter Natronlauge und Soda mit gelber Farbe. Sehr beständig.

f. γ-Ketodihydrochinolin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CH\\NH.CH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen von β-Anilidoakrylsäure auf 200° (REISSERT, *B.* 20, 3109). Beim Erhitzen von Oxanilsäure auf 160—170° (REISSERT, *B.* 21, 1376). — Lange, glänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in Lösungsmitteln, aufser in Aceton. Indifferent. Beim Kochen mit Kali entweicht kein Anilin. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Chinolin.

Acetylderivat $C_{11}H_9NO_2 = C_9H_6O.N(C_2H_3O)$. *Bildung.* Durch Kochen von Ketodihydrochinolin mit Essigsäureanhydrid (REISSERT, *B.* 21, 1378). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 228°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in siedendem Alkohol, Eisessig und Aether.

Phenylhydrazinderivat $C_{15}H_{13}N_3 = C_9H_7N.N_2H.C_6H_5$. Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 168° (REISSERT, *B.* 21, 1378). Leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol.

g. Carbostyril (Py2-α-Oxychinolin) $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\N\ :\ C.OH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium (CHIOZZA, *A.* 83, 118), mit Eisenvitriol und Baryt (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2070) oder mit Zinn und Salzsäure

(KÜHNER, *Z.* 1865, 2). Im letzteren Fall wird gleichzeitig Amidophenylglycerinsäure $NH_2.C_6H_4.C_2H_2(OH)_2.CO_2H$ gebidet (MORGAN, *J.* 1877, 788). Bei längerem Erhitzen von o-Amidozimmtsäure mit Salzsäure (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2070). o-Amidozimmtsäure geht nicht von selbst in Carbostyril über, wohl aber Acetyl-o-Amidozimmtsäure (BAEYER, *B.* 13, 115). Beim Erhitzen von Py2-Chlorchinolin C_9H_6ClN mit Wasser auf 120° (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 15, 335). Beim Erhitzen von carbostyrilcarbonsaurem Silber (KÖNIGS, KÖRNER, *B.* 16, 2153). $C_9H_6NO.CO_2H = C_9H_7NO + CO_2$. Beim Erhitzen von Oxydihydrocarbostyril (EINHORN, *B.* 17, 2012). $C_6H_4\langle{CH(OH) \atop N:C(OH)}\rangle CH_2 = C_9H_8NO + H_2O$. Bei mehrtägigem Stehen von Chinolin mit einer Lösung von HClO (ERLENMEYER, ROSENHEK, *B.* 18, 3295; EINHORN, LAUCH, *B.* 19, 53). — *Darstellung.* o-Nitrozimmtsäureäthylester wird mit überschüssigem, koncentrirtem, alkoholischem Schwefelammonium einige Stunden lang im geschlossenen Gefäfse auf 100° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich Oxycarbostyrilammoniak aus. Das Filtrat verdunstet man zur Trockne, behandelt den Rückstand mit heifser, sehr verdünnter Natronlauge und fällt aus der Lösung, durch CO_2, Carbostyril. Das Filtrat davon giebt mit H_2SO_4 einen Niederschlag von Oxycarbostyril (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 14, 1916). Man kocht 1 Thl. o-Amidozimmtsäure längere Zeit mit 5 Thln. Schwefelsäure von 50 %₀ (FEER, KÖNIGS, *B.* 18, 2395). — Krystallisirt aus einer heifsen, einprocentigen, wässerigen Lösung mit $1H_2O$ in langen Fäden (ERLENMEYER, ROSENHEK). Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 199—200° (M.). Sublimirt unzersetzt. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, sowie in Alkohol und Aether. Unlöslich in NH_3, löslich in viel HCl. Bleibt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° unverändert. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht etwas Indol C_8H_7N (M.). Wird von sauren Reduktionsmitteln nicht angegriffen; mit Alkohol und Natrium entsteht aber Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$. Nach FRIEDLÄNDER und MÜLLER (*B.* 20, 2012) entstehen hierbei Hydrocarbstyril (Schmelzp.: 163°) und ein fast unlöslicher Körper $(C_9H_8NO)_x$, der oberhalb 300° schmilzt und nur durch Lösen in heifsem Phenol und Fällen mit Alkohol umkrystallisirt werden kann. Liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Isatin und Oxalylanthranilsäure $CO_2H.C_6H_4.NH.CO.CO_2H$. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Chlorchinolin C_9H_6ClN. Trocknes Carbostyril absorbirt Bromdämpfe unter Bildung von Additions- und Substitutionsprodukten; mit Bromwasser entstehen, in der Wärme, Brom- und Dibromcarbostyril (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 1425). Salpeterschwefelsäure erzeugt γ-Nitrocarbostyril. Beim Erhitzen von Carbostyril mit P_2S_5 entsteht Py2-Thiochinolin $C_9H_6N.SH$. Verbindet sich mit Alkalien und Erden, die Salze werden aber schon durch CO_2 zerlegt. Das Na- und K-Salz sind in Wasser leicht löslich, werden aber durch überschüssiges Alkali in silberglänzenden Blättchen gefällt (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER). — $Ba(C_9H_6NO)_2$. Glänzende, schwer lösliche Blättchen (F., O.). — $Ag.C_9H_6NO$. Niederschlag, erhalten durch Fällen einer Carbostyrillösung mit $AgNO_3$ und NH_3 (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 1422). Leicht löslich in NH_3 und daraus in feinen Nadeln krystallisirend.

Methyläther $C_{10}H_9NO = C_9H_6NO(CH_3)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Py2-Chlorchinolin C_9H_6ClN mit Natriummethylat (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 15, 336). — Nach Orangen riechendes Oel. Siedep.: 246—247°.

Methylpseudocarbostyril $C_{10}H_9NO = C_6H_4\langle{CH:CH \atop N(CH_3).CO}$. *Bildung.* Man kocht (1 Thl.) Carbostyril, gelöst in 12 Thln. Holzgeist und etwas Wasser, mit (etwas mehr als 1 Mol.) CH_3J, unter allmählichem Zusatz von (1 Mol.) Natron (gelöst in der 5fachen Menge Wasser) (FRIEDLÄNDER, MÜLLER, *B.* 20, 2009). Man verjagt den Alkohol, giebt zum Rückstand etwas NaOH und schüttelt mit Aether aus. — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und $CHCl_3$, schwieriger in Wasser und Ligroïn. Beim Behandeln einer verdünnten alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entstehen Methyldicarbostyril $C_{10}H_{11}NO$ (?) und ein Körper $(C_{10}H_{10}NO)_x$, der aus Eisessig in kleinen Blättchen krystallisirt, die bei 275—276° schmelzen und sich fast gar nicht in Alkohol und Aether lösen. Mit Alkohol und Natrium entsteht aus Methylpseudocarbostyril Methylhydrochinolin. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Methylamin. Nimmt direkt Brom und Jod auf. — $C_{10}H_9NO.HgCl_2$. Kleine, glänzende Pyramiden. Schmelzp.: 189°. Schwer löslich. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Schwer löslich. — $C_{10}H_9NO.J_2$. Grüne, bronzeglänzende Nadeln.

Aethyläther $C_{11}H_{11}NO = C_9H_6O.C_2H_5$). *Bildung.* Beim Erwärmen von Py2-Chlorchinolin mit alkoholischer Kalilauge (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 15, 335). Beim Erwärmen von o-Amidozimmtsäureester mit einer koncentrirten Lösung von $ZnCl_2$ in Alkohol auf 80—90° (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 2103). Beim Erhitzen von β-äthoxyl-

cinchoninsaurem Silber (KÖNIGS, KÖRNER, *B.* 16, 2155). $C_2H_5O.C_9H_5N.CO_2H = CO_2 + C_{11}H_{11}NO$. Durch Kochen von Carbostyril mit KOH, C_2H_5J und Alkohol (F., O.). Aus Carbostyrilsilber und Aethyljodid (F., W., *B.* 15, 1422). — Durchdringend riechendes, dickflüssiges Oel. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und wird unter 0° wieder flüssig. Siedep.: 255—256°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Aeufserst beständig gegen Alkalien. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120°, in Methylchlorid und Carbostyril. Wird von Natriumamalgam in Dihydroäthylcarbostyril umgewandelt. Wirkt das Natriumamalgam auf eine kochende alkoholische Lösung von Aethylcarbostyril ein, so entstehen daneben Hydrocarbostyriläthyläther (?) (s. Bd. II, S. 875) und wenig eines nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen Oeles (Tetrahydroäthylcarbostyril ?), das mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat liefert (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 1424). Carbostyriläthyläther absorbirt Bromdämpfe unter Bildung eines Additionsproduktes, das sich aber sehr leicht zersetzt und den Methyläther des γ-Bromcarbostyrils liefert. — Starke Base; löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure. Die Salze sind meist zerfliefslich; nur mit gelbem Blutlaugensalz entsteht, in saurer Lösung, ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. Das Platindoppelsalz krystallisirt gut und ist leicht löslich.

Aethyldihydrocarbostyril $C_{11}H_{13}NO = C_9H_8(C_2H_5)NO$ oder $(C_{11}H_{12}NO)_x$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Carbostyriläthyläther mit Natriumamalgam (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 15, 335). — Silberglänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 199°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von verdünnter Salzsäure schon bei 60° völlig zersetzt unter Bildung eines sehr schwer löslichen, indifferenten Körpers.

Aethylpseudocarbostyril $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH = CH \\ N(C_2H_5).CO\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Aethylcarbostyril, aus Carbostyril, Natriumäthylat und C_2H_5J (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 18, 1529). — *Darstellung.* In ein kochendes Gemisch von 8—10 Thln. Alkohol und 1,5 Thln. C_2H_5J trägt man allmählich Natriumäthylat ein, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Dann giebt man Wasser hinzu und destillirt Alkohol und Aethylcarbostyril mit den Wasserdämpfen über. Den Rückstand versetzt man mit Natron und schüttelt mit Aether aus (F., W.). — Glänzende Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 53—55°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in heifsem Wasser. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 150° nicht verändert. Bromwasser wirkt substituirend; mit Brom und Eisessig scheidet sich ein in gelbrothen Nadeln krystallisirendes, unbeständiges Additionsprodukt aus. — $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrothe Nädelchen.

Phenylcarbostyril $C_{15}H_{11}NO = C_9H_6(C_6H_5)NO$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Py 2-Chlorchinolin mit Phenol und Natrium (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 15, 336). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 68—69°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Chlorcarbostyril C_9H_6ClNO. a. Verbindung $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH \\ NCl.CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Man tröpfelt 50 g Chinolin in die siedendheifse Lösung von 150 g Borsäure in 400 g Wasser, verdünnt die klare Lösung mit 10 l Wasser und giefst 2 l Chlorkalklösung (1 Thl. Chlorkalk, 5 Thle. H_2O) hinzu (EINHORN, LAUCH, *A.* 243, 343). Man lässt 1 Tag stehen und krystallisirt den Niederschlag aus heifsem Wasser, Eisessig oder Essigäther um. Entsteht auch beim Versetzen einer alkalischen Carbostyrillösung mit NaClO und Fällen der Lösung durch CO_2 (E., L.). — Prismatische, trimetrische Nadeln. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Wird aus der alkalischen Lösung durch CO_2 gefällt. Wird durch Ag_2O, SO_2, KCN, Anilin und durch Kochen mit Alkalien in Carbostyril zurück verwandelt. Wandelt sich, beim Kochen mit Alkohol oder Essigäther in Bz-3-Chlorcarbostyril um. Ebenso beim Kochen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser und bei längerem Liegen im Exsiccator. Wandelt sich, unter Umständen, in einen bei 206° schmelzenden, isomeren Körper um. Liefert mit PCl_5 Chlorchinolin.

b. Bz-3-Chlorcarbostyril $C_6H_3Cl\left\langle\begin{matrix}CH:CH \\ NH.CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcarbostyril $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH \\ NCl.CO\end{matrix}\right.$ mit absolutem Alkohol (EINHORN, LAUCH, *A.* 243, 345). Bz-3-Chlorchinolin liefert mit HClO Dichlorcarbostyril $C_6H_3Cl\left\langle\begin{matrix}CH:CH \\ N : COCl\end{matrix}\right.$, das, bei längerem Kochen mit Natronlauge, in Bz 3-Chlorcarbostyril übergeht (E., L.). — Verfilzte, trimetrische Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 262—263°. Sublimirbar. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar. Beständig; giebt an Ag_2O, SO_2 oder Zinkstaub (und Essigsäure) kein Chlor ab. Liefert mit NaClO Dichlorcarbo-

styril $C_6H_3Cl.C_3H_2NOCl$. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Chlorisatin oxydirt. Verbindet sich mit Alkalien.

c. Bz-4-Chlorcarbostyril $C_6H_3Cl\langle{}^{CH:CH}_{NH:\dot{C}O}$. *Bildung.* Beim Kochen von Bz4-Dichlorcarbostyril (s. u.) mit absolutem Alkohol oder Natronlauge (EINHORN, LAUCH, *A.* 243, 358). — Glänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 287°.

d. Py-3-(β-)Chlorcarbostyril $C_6H_4\langle{}^{CH:CCl}_{N:\dot{C}(OH)}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Py2,3-Dichlorchinolin (S. 746) mit verdünnter HCl auf 120° (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 2680). Beim Erwärmen von o-Amidophenylpropiolsäure mit verdünnter HCl (SPIEGEL, *B.* 15, 337). — Schmelzp.: 241—242°. Gleicht dem Py4-Chlorcarbostyril, giebt aber mit PCl_5 Py2,3-Dichlorchinolin. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali kaum verändert. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, β-Oxycarbostyril.

Aethyläther $C_{11}H_{10}ClNO = C_9H_5ClNO.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Py2,3-Dichlorchinolin mit alkoholischer Kalilauge (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 15, 336). — Liefert, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120°, β-Chlorcarbostyril.

e. Py-4-(γ-)Chlorcarbostyril $C_9H_6ClNO = C_6H_4\langle{}^{CCl:CH}_{N:\dot{C}(OH)}$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Amidophenylpropiolsäure mit verdünnter Salzsäure (BAEYER, BLOEM, *B.* 15, 2148). $C_9H_7NO_2 + HCl = C_9H_6ClNO + H_2O$. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 246°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser und verdünntem Ammoniak; schwer löslich in heifsem Wasser. Löslich in Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar. Liefert mit PCl_5 Py2,4-Dichlorchinolin. Verhält sich gegen Kali wie Py4-Bromcarbostyril.

Aethyläther $C_{11}H_{10}ClNO = C_9H_5ClNO.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Py2,4-Dichlorchinolin und alkoholischem Kali (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 2684). — Grofse, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 43°. Siedep.: 270°. Liefert, beim Erhitzen mit verdünnter HCl auf 100°, γ-Chlorcarbostyril.

γ-Chlormethylpseudocarbostyril $C_{10}H_8ClNO = C_6H_4\langle{}^{CCl}_{N(CH_3).CH}\rangle CO$. *Bildung.* Aus Py4-Chlorcarbostyril, CH_3J, NaOH und Holzgeist (FRIEDLÄNDER, MÜLLER, *B.* 20, 2013). — Haarförmige Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 117,5°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aceton, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Giebt an alkoholisches Natron leicht das Chlor ab.

Dichlorcarbostyril $C_9H_5Cl_2NO$. a. Bz3-Chlorderivat $C_6H_3Cl\langle{}^{CH:CH}_{N:\dot{C}OCl}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Bz-3-Chlorchinolin mit Borsäure und dann mit Chlorkalklösung (EINHORN, LAUCH, *A.* 243, 354). Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Bz-3-Chlorcarbostyril mit NaClO (E., L.). — Krystallisirt aus heifsem Wasser oder Essigäther in Nadeln, die bei 145° schmelzen. Scheidet sich aus heifsem Eisessig in Blättchen aus, die bei 115° schmelzen, deren Schmelzpunkt aber beim Liegen an der Luft steigt. Löst sich leicht in Natronlauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Wandelt sich, beim Kochen mit Alkohol oder Alkalien, in Bz-3-Chlorcarbostyril um.

b. Bz-4-Chlorderivat $C_6H_3Cl\langle{}^{CH:CH}_{N:\dot{C}OCl}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Bz-4-Chlorchinolin mit Borsäure und Chlorkalklösung (EINHORN, LAUCH, *A.* 243, 357). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 155°. Geht, beim Kochen mit Alkohol oder Natronlauge, in Bz-4-Chlorchinolin über.

c. Dichlorcarbostyril. *Bildung.* Beim Kochen einer Lösung von Carbostyril in Eisessig mit HCl und überschüssigem Kaliumchlorat (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 1425). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 249°. Schwer löslich in Eisessig. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5, Trichlorchinolin.

Py4-**Bromcarbostyril** $C_9H_6BrNO = C_6H_4\langle{}^{CBr:CH}_{N:C(OH)}$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Amidophenylpropiolsäure mit verdünnter Bromwasserstoffsäure (BAEYER, BLOEM, *B.* 15, 2149). Die Alkyläther des Bromcarbostyrils entstehen beim Behandeln von Carbostyriläther mit Bromdämpfen (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 1424, 2682). Erhitzt man die Aether mit HCl, im Rohr, so erhält man Bromcarbostyril. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 266°. Sublimirt unzersetzt. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali kaum verändert. Beim Erhitzen mit Kali auf 200° entstehen γ-Oxycarbostyril, α-Oxychinophenol und etwas Indol.

Methyläther $C_{10}H_8BrNO = C_9H_5BrNO.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von

Methylcarbostyril oder Aethylcarbostyril mit Brom (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 1424). — Nadeln. Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Liefert, beim Erhitzen mit HCl, im Rohr, Bromcarbostyril. Schwache Base.

Py4-(γ-)**Jodcarbostyril** C_9H_6JNO. *Bildung.* Aus o-Amidophenylpropiolsäure und verdünnter Jodwasserstoffsäure (BAEYER, BLOEM). — Schmelzp.: 276°. Sublimirt unzersetzt.

Nitrocarbostyril $C_9H_6N_2O_3$. a. α-Derivat. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Nitro-o-Amidozimmtsäure mit Salzsäure, im Rohr, auf 150° (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 243). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 320°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

b. β-Derivat. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Nitro-o-Amidozimmtsäure mit Salzsäure auf 150° (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 243). Entsteht, neben α-Nitro-o-Amidozimmtsäureäthylester, beim Eintragen von o-Amidozimmtsäureäthylester in eine Lösung von $NaNO_2$ in H_2SO_4 (FRIEDLÄNDER, LAZARUS). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 260°. Fast unlöslich in Alkohol. Löslich in verdünnter Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar.

c. γ-Derivat. *Bildung.* Beim Eintragen von Carbostyril in ein Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 2 Thln. H_2SO_4 bei 15° (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 245). — Lange, weiſse Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 280°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn; schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig. Löslich in Natronlauge. Wird von HCl zu γ-Amidocarbostyril reducirt.

Methyläther $C_{10}H_8N_2O_3 = C_9H_5N_2O_3.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des γ-Nitrocarbostyrils und CH_3J (FEER, KÖNIGS, *B.* 18, 2396). — Nädelchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 181°. Sublimirt in langen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in $CHCl_3$, leicht in Vitriolöl.

(γ-)**Amidocarbostyril** $C_9H_8N_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von γ-Nitrocarbostyril mit Zinn und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 246). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 320°. Schwer löslich in Eisessig. Das salzsaure Salz bildet weiſse Nadeln; verliert beim Waschen mit Wasser alle Salzsäure.

Methyläther $C_{10}H_{10}N_2O = NH_2.C_9H_5N.OCH_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von γ-Nitrocarbostyrilmethyläther mit salzsaurem Zinnchlorür (FEER, KÖNIGS, *B.* 18, 2397). — Silberglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 103°. Etwas löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von verdünnter Salzsäure bei 120° in CH_3Cl und γ-Amidocarbostyril zerlegt. Wird von $KMnO_4$ zu Oxychinolinmethyläthersäure $CH_3O.C_4H_2N(CO_2H)_2$ oxydirt.

Chloroxychinolin C_9H_6ClNO s. S. 754, 764, 765.

Dichloroxychinolin $C_9H_5Cl_2NO$ s. S. 755, 765.

Trichloroxychinolin $C_9H_4Cl_3NO$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Chinolin in stark verdünnter Essigsäure (ROTHEIT, *J. pr.* [2] 29, 300). — Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Liefert, beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250°, Carbostyril.

Trichloroxychinolin s. S. 755.

Bromoxychinolin C_9H_6BrNO s. S. 755, 759, 765.

Dibromoxychinolin $C_9H_5Br_2NO$ s. S. 755

Tribromoxychinolin $C_9H_4Br_3NO$ s. S. 762.

Tetrabromoxychinolin $C_9H_3Br_4NO$ s. S. 762.

Jodoxychinolin C_9H_6JNO s. o.

Nitrosooxychinolin $C_9H_6(NO)NO$ s. S. 760.

Nitrooxychinolin $C_9H_6(NO_2)NO$ s. S. 755, 759, 760, s. o.

Nitrooxychinolin von unbekannter Konstitution. *Bildung.* Entsteht bei längerem Erwärmen der syrupförmigen Säure, welche bei der Oxydation von Cinchonin mit CrO_3 und H_2SO_4 entsteht, mit HNO_3 (WEIDEL, HAZURA, *M.* 3, 773). Man verdampft die überschüssige Säure, behandelt den Rückstand mit Wasser, reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch wiederholtes Lösen in HCl und Fällen mit Wasser, löst endlich in verdünntem NH_3 und fällt mit Essigsäure. — Glanzloses Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Sublimirt theilweise und schmilzt weit oberhalb 300° unter Zersetzung. Unlöslich selbst in heiſsem Wasser, wenig löslich in Aether, Benzol u. s. w. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und namentlich in Essigsäure. Löst sich in NH_3 mit intensiv gelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleizucker einen gelben, undeutlich krystallinischen Niederschlag und mit $AgNO_3$ einen gelatinösen Niederschlag, der beim Kochen nicht krystallinisch wird. — Die Verbindungen mit Säuren sind sehr zersetzlich. — $(C_9H_6N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Scheidet sich bei langsamem Verdunsten seiner Lösung in konc. HCl in groſsen, rothgelben, glasglänzenden, monoklinen Prismen ab.

Dinitrooxychinolin $C_9H_5(NO_2)NO$ s. S. 756.

Amidooxychinolin $C_9H_6(NH_2)NO$ s. S. 756, 760, 766.

Py-2-Thiochinolin $C_9H_7NS = C_6H_4\langle{CH:CH \atop N:\dot{C}.SH}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 5 Thln. Carbostyril mit 8 Thln. P_2S_5 auf 135—145° (Roos, *B.* 21, 620). Man kocht das Produkt mit der doppelten Menge konc. HCl und fällt die heifs filtrirte Lösung durch gleich viel Wasser. — Gelbe Blättchen (aus Alkohol von 45%). Schmelzp.: 174°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Löslich in Säuren und in Alkalien. Verbindet sich weder mit NH_3O, noch mit Phenylhydrazin. Wird von Wasserstoffsuperoxyd in das Sulfid $C_{18}H_{12}N_2S_2$ umgewandelt.

Aethyläther $C_{11}H_{11}NS_2 = C_9H_6N.SC_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thiochinolin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° entsteht das Salz $C_9H_6N.SC_2H_5.HJ$ (Roos, *B.* 21, 623). Dasselbe krystallisirt, schmilzt bei 154° und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. — Der freie Aether ist flüssig. — $(C_{11}H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Mikroskopische Oktaëder. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 190° unter Zersetzung. Wird durch Wasser zerlegt.

Sulfid $C_{18}H_{12}N_2S_2 = C_9H_6N.S.S.C_9H_6N$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Thiochinolin mit Wasserstoffsuperoxyd (Roos, *B.* 21, 622). — Glänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 137°. Unlöslich in Alkalien. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Dioxychinoline $C_9H_7NO_2$. a. Py2-(α-)Oxychinophenol (Benzoxycarbostyril) $OH.C_6H_3\langle{CH:CH \atop N:\dot{C}(OH)}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben γ-Oxycarbostyril, beim Erhitzen von γ-Chlor- oder γ-Bromcarbostyril C_9H_6BrNO mit Kali auf 200° (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 2684). Wird von γ-Oxycarbostyril durch heifsen Alkohol getrennt, in welchem sich dieses nicht löst. — Nadeln (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Liefert, beim Kochen mit $BaCO_3$, ein leicht lösliches Baryumsalz. Geht beim Behandeln mit PCl_5 in **α-Chlorchinophenol** $C_9H_6ClNO(C_6H_3Cl.N.C_3H_2.OH)$ (?) über, das aus verdünntem Alkohol in grofsen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 180° krystallisirt. — $Ag.C_9H_6NO_2$. Krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag, erhalten durch Fällen des Baryumsalzes mit $AgNO_3$. Sehr beständig.

b. Py,Bz1-Dioxychinolin. **Dichlordioxychinolin** $C_9H_5Cl_2NO_2 = {CH:CCl.C \atop \dot{C}Cl:C(OH).\dot{C}}\rangle C_3H_2N.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Trichlorketochinolin (S. 755) mit Holzgeist (HEBEBRAND, *B.* 21, 2986). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Krystallisirt aus Holzgeist in methylalkoholhaltigen Nadeln, die bald verwittern. Schmelzp.: 278°.

Aethyläther $C_{11}H_9Cl_2NO_2 = C_2H_5O.C_5H_2N\langle{C(OH):CCl \atop CCl:\dot{C}H}$. *Bildung.* Beim Kochen von Trichlorketochinolin mit Weingeist (HEBEBRAND, *B.* 21, 2985). — Lange, sehr dünne Nadeln. Schmelzp.: 150—151°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Löst sich in konc. HCl und wird daraus durch Wasser gefällt. Wird von konc. HCl bei 110° zerlegt in Dichlordioxychinolin und C_2H_5Cl.

c. Oxycarbostyril. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrozimmtsäureäthylester mit alkoholischem Schwefelammonium (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 14, 1918). — Gleicht sehr dem Carbostyril. Schmelzp.: 190,5°. Sublimirt in feinen Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem und daraus in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirend. Färbt sich am Lichte oberflächlich intensiv roth. Die wässerige Lösung färbt sich, beim Erwärmen mit einigen Tropfen Salpetersäure, intensiv roth (charakteristisch). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt. Wird von Zinkstaub und HCl oder von Zinn und Eisessig glatt zu Carbostyril reducirt. Verhalten gegen PCl_5: F., O., *B.* 15, 333. Starke einbasische Säure; zerlegt Carbonate. Die Alkalisalze werden aus der wässerigen Lösung, durch überschüssiges Alkali, in Blättchen gefällt. Die Salze der schweren Metalle sind unlösliche Niederschläge. Das Eisenoxydul- und -oxydsalz sind intensiv violettbraun, resp. ziegelroth gefärbt. — $Ba(C_9H_6NO_2)_2$. Haarförmige, verfilzte Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Aethyläther $C_{11}H_{11}NO_2 = C_9H_6NO_2.C_2H_5$. Entsteht nicht beim Behandeln von Oxycarbostyril mit Alkohol und Salzsäure, wohl aber beim Behandeln mit KOH, C_2H_5J und Alkohol (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER). — Lange, dicke Prismen (aus Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 73°. Destillirt fast unzersetzt. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Wird von Zinn und Eisessig direkt zu Carbostyril reducirt. Starke Base. — $C_{11}H_{11}NO_2.HCl$. Aeufserst zerfliefsliche Krystalle. — $(C_{11}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle.

d. Py2,3-(β-)Oxycarbostyril $C_6H_4\langle{CH:C(OH) \atop N:C(OH)}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Py3-Chlorcarbostyril mit Kali auf 180—200° (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 2681). — Feine Nadeln (aus Salzsäure). Schmilzt oberhalb 300° und sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, fast unzersetzt. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich in koncentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Zerlegt kohlensaure Salze: löslich in Alkalien. Wird von PCl_5 in Py2,3-Dichlorchinolin übergeführt. — $Ag.C_9H_6NO_2$. Krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag, der sich am Lichte schnell dunkel färbt.

e. Py2,4-(γ-)Oxycarbostyril $C_6H_4\langle{C(OH):CH \atop N:C(OH)}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Py4-(γ-)Chlor- oder γ-Bromcarbostyril mit KOH auf 200° (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 2683). Bei 5 Minuten langem Erwärmen der Lösung von 1 Thl. o-Amidophenylpropiolsäure in 10 Thln. Vitriolöl auf 145° (BAEYER, BLOEM, *B.* 15, 2151). Man fällt die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst ihn dann in Soda und fällt mit Essigsäure. Beim Behandeln von o-Nitrobenzoylmalonsäurediäthylester mit Zinn und wässerig-alkoholischer Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 22, 387). — Nadeln. Schmilzt nicht bei 320°. Sublimirt fast unzersetzt. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in einem Gemenge von Alkohol und Salzsäure. Löslich in Soda. Löslich in koncentrirter HCl oder H_2SO_4 und daraus durch Wasser fällbar. Liefert mit PCl_5 Py2,4-Dichlorchinolin $C_9H_5Cl_2N$. Die ammoniakalische Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft allmählich blau. — $Ag.C_9H_6NO_2$. *Darstellung.* Man kocht γ-Oxycarbostyril mit (250 Thln.) Wasser und $BaCO_3$ und fällt die Lösung mit $AgNO_3$ (B., B.). — Nadeln.

Aethyläther $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{C(OH):CH \atop N=\!=C.OC_2H_5}$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln von o-Nitrobenzoylmalonsäurediäthylester mit Sn und HCl (BISCHOFF, *B.* 22, 387). — Nadeln. Schmelzp.: 228°.

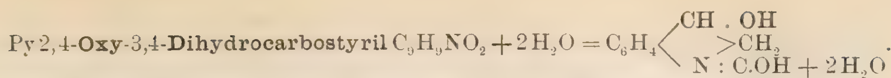
Py3-**Nitrosooxycarbostyril** (Chinisatoxim) $C_9H_6N_2O_3 = C_6H_4\langle{CO.C:N.OH \atop N:C(OH)}$. *Bildung.* Man vermischt eine Lösung von γ-Oxycarbostyril in ganz verdünnter Natronlauge mit etwas über 1 Mol. $NaNO_2$ und giefst das Gemenge allmählich in kalte verdünnte H_2SO_4. Der gebildete Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (BAEYER, HOMOLKA, *B.* 16, 2216). Aus Chinisatin $C_6H_4\langle{CO.CO \atop N:C(OH)}$ (siehe Bd. II, S. 1186), absolutem Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin (BAEYER, HOMOLKA, *B.* 17, 985). — Kleine, orangegelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 208° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Eisessig und heifsem Alkohol. Löst sich in NH_3 und Soda mit smaragdgrüner, in Natronlauge mit rothbrauner Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Isatin und Hydroxylamin. Liefert, mit Zinkstaub, und Eisessig ein Dioxytetrahydrochinolinacetat. Mit $SnCl_2$ entsteht β-γ-Dioxycarbostyril.

γ-**Oxymethylpseudocarbostyril** (Methyldiketonchinolin) $C_{10}H_9NO_2 = C_6H_4\langle{C(OH):CH \atop N(CH_3).CO} = C_6H_4\langle{CO-\!-CH_2 \atop N(CH_3).CO}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von γ-Methoxy- oder γ-Aethoxymethylpseudocarbostyril (s. u.) mit verdünnter HCl auf 120° (FRIEDLÄNDER, MÜLLER, *B.* 20, 2014). — Nädelchen. Schmelzp.: 259—260°. Leicht löslich. Wird aus der Lösung in Alkalien durch CO_2 gefällt.

Nitrosoderivat $C_{10}H_8N_2O_3 = C_{10}H_8N(NO)O_2$. Rothe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 188° (FRIEDLÄNDER, MÜLLER). Schwer löslich. Wird von koncentrirter HCl bei 120° zersetzt unter Bildung von Methylpseudoisation. Mit $SnCl_2$ entsteht βγ-Dioxymethylpseudocarbostyril $C_{10}H_9NO_3$.

γ-**Methoxymethylpseudocarbostyril** $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{C(OCH_3):CH \atop N(CH_3).CO}$. *Bildung.* Durch Erwärmen von γ-Chlormethylpseudocarbostyril mit Natriummethylat (FRIEDLÄNDER, MÜLLER, *B.* 20, 2013). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 68°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — $(C_{11}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Längliche Pyramiden.

γ-**Aethoxymethylpseudocarbostyril** $C_{12}H_{13}NO_2 = C_6H_4\langle{C(OC_2H_5):CH \atop N(CH_3).CO}$. *Bildung.* Aus γ-Chlormethylpseudocarbostyril und $C_2H_5.ONa$ (FR., M.). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 87,5°. Wird von verdünnter HCl bei 120° zerlegt in C_2H_5Cl und γ-Oxymethylpseudocarbostyril $C_{10}H_9NO_2$.


Py 2,4-**Oxy-3,4-Dihydrocarbostyril** $C_9H_9NO_2 + 2H_2O = C_6H_4\langle{}^{CH.OH}_{N:C.OH}\rangle CH_2 + 2H_2O$.

Bildung. Beim Eintragen einer Lösung von 5 Thln. o-Nitrophenyl-β-Milchsäure oder von deren Amid in eine mit NH_3 übersättigte Lösung von 32 Thln. Eisenvitriol (EINHORN, *B.* 17, 2011). $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO_2H + H_6 = C_6H_4(NH_2).CH(OH).CH_2.CO_2H + 2H_2O = C_9H_9NO_2 + 3H_2O$. Man verdampft die filtrirte Lösung bei 50—70° und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln, die bei 95—97° schmelzen, über H_2SO_4 alles Krystallwasser verlieren und dann bei 149° schmelzen, dabei in Wasser und Carbostyril C_9H_7NO zerfallend. Auch beim Kochen mit säure- oder alkoholhaltigem Wasser erfolgt Bildung von Carbostyril.

e. Bz 1,4-Dioxychinolin (Chinolinhydrochinon) $(OH)_2.C_6H_2.C_3H_3N$ (N:OH:OH = 1:1':4'). *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Chinolinchinon $O_2.C_6H_2.C_3H_3N$ mit SO_2 (O. FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 1645). Das ausgeschiedene Sulfat übergießt man mit Sodalösung und schüttelt mit Aether aus. — Dünne Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 220°. Ziemlich leicht löslich in Wasser; die Lösung bräunt sich bald. Ziemlich wenig löslich in kaltem Benzol. Wird von $FeCl_3$ leicht zu Chinolinchinon oxydirt. Verbindet sich mit Säuren zu beständigen Salzen.

f. α-Dioxychinolin. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-chinolindisulfonsaurem Kalium mit 5 Thln. KOH bis zu 260° (LA COSTE, VALEUR, *B.* 19, 997; 20, 1820). — Kurze Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 130—136°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und CS_2, schwer in Benzol, leicht in Alkohol, Aether und Säuren. — $C_9H_7NO_2.HCl + H_2O$. Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 254—256°. Leicht löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol. — $(C_9H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, krystallinischer, unlöslicher Niederschlag. — Pikrat $C_9H_7NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 227—237°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

Methyläther $C_{10}H_9NO_2 = OH.C_9H_5N.OCH_3$. *Bildung.* Aus salzsaurem α-Dioxychinolin, KOH, 1 Mol. CH_3J und Holzgeist (LA COSTE, VALEUR, *B.* 20, 1823). — Dickflüssig. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und in starken Alkalien. — $C_{10}H_9NO_2.HCl + H_2O$. Scheidet sich aus heißen, koncentrirten Lösungen in wasserfreien, feinen, gelben Nadeln aus, die sich beim Stehen in wasserhaltige Säulen umwandeln. Schmilzt nicht unzersetzt bei 255—259°. Schwer löslich in Alkohol. — $(C_{10}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_9NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 221—226°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$ und CS_2, unlöslich in Benzol.

Dimethyläther $C_{11}H_{11}NO_2 = C_9H_5N(OCH_3)_2$. *Bildung.* Wie der Monomethyläther (LA COSTE, VALEUR, *B.* 20, 1824). — Flüssig. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien. — $C_{11}H_{11}NO_2.HCl + H_2O$. Fällt beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Dimethyläthers krystallinisch nieder. Schmelzp.: 260—263°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{11}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Dunkelrothe Krystalle. — Pikrat $C_{11}H_{11}NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe, breite Nadeln. Schmelzp.: 102—104°. Schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Jodmethylat $C_9H_5N(OCH_3)_2.CH_3J$. Dicke, braune Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 210—212° (LA COSTE, VALEUR). Leicht löslich in Wasser, Säuren und Alkalien; unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_9H_5N(OCH_3)_2 + CH_3J + C_9H_5N(OH)_2$. Kurze, karmoisinrothe Nadeln. Schmelp.: 207°. — $4[C_9H_5N(OCH_3)_2 + CH_3J] + C_9H_5N(OH)_2$. Breite, citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 170°.

Acetylderivat $C_{11}H_9NO_3 = OH.C_9H_5N.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus salzsaurem α-Dioxychinolin und Acetylchlorid bei 180° (LA COSTE, VALEUR, *B.* 20, 1822). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 115—117°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Dibenzoylderivat $C_{23}H_{15}NO_4 = C_9H_5N(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem α-Dioxychinolin und Benzoylchlorid (LA COSTE, VALEUR). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130—134°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

g. β-Dioxychinolin. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. β-chinolindisulfosaurem Kalium mit 5 Thln. KOH auf 250—255° (LA COSTE, VALEUR, *B.* 20, 3200). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 68°. Sublimirt in feinen Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

h. Bz-1,2-Dioxychinolin(?). **Dimethyläther** $C_{11}H_{11}NO_2 = C_9H_5N(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 31 g des Zinndoppelsalzes der Amidoveratrumsäure mit 6 g

Nitrobenzol, 20 g Glycerin und 22 g Vitriolöl (GOLDSCHMIEDT, *M.* 8, 343). — $C_{11}H_{11}NO_2.HCl + H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $(C_{11}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Hellgelber, pulveriger Niederschlag. Löst sich nicht sehr schwer in Wasser und krystallisirt daraus in sehr feinen, mikroskopischen Nadeln. — $(C_{11}H_{11}NO_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Hellgelber Niederschlag, aus mikroskopischen Spiefsen bestehend. — Pikrat $C_{11}H_{11}NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Citronengelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 257°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

i. (an-)Dioxychinolin. *Bildung.* Beim Schmelzen von (an-)Chinolinsulfonsäure oder von (an-)Oxychinolin (Schmelzp.: 224°) mit Kali (LELLMANN, *B.* 20, 2174). — Grofse, grünlichbraune, glänzende Nadeln. Bräunt sich von 260° an, ist aber bei 320° noch nicht geschmolzen. Ziemlich schwer löslich. Das Hydrochlorid wird durch Wasser zerlegt. — Liefert kein Platinsalz.

Tetrahydrodioxychinolin $C_9H_{11}NO_2$. **Acetat** $C_{11}H_{13}NO_3 = C_9H_{10}NO_2.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Nitroso-γ-Oxycarbostyril mit Zinkstaub, bis zur Entfärbung (BAEYER, HOMOLKA, *B.* 16, 2217). Die heifs abgegossene Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser gefällt. — Atlasglänzende Nadeln. Oxydirt sich im feuchten Zustande rasch zu einem violettrothen Farbstoff. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Eisessig. Löst sich in wenig Alkali mit violetter, in überschüssigem Alkali mit blauer Farbe.

Trioxychinolin $C_9H_7NO_3$. a. $\beta\gamma$-Dioxycarbostyril. Beim Auflösen von Nitroso-γ-Oxycarbostyril in einer gesättigten Lösung von $SnCl_2$ in konc. HCl (BAEYER, HOMOLKA, *B.* 16, 2218). Die Lösung wird mit dem gleichen Volumen konc. HCl gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst, mit H_2S behandelt und durch die entzinnte, siedende Lösung ein rascher Sauerstoffstrom geleitet, wobei Dioxycarbostyril ausfällt. — Lange Nadeln. Bräunt sich bei 260°; schmilzt nicht bei 310°. Sehr schwer löslich in Wasser, Aether und Benzol, leicht in Alkohol. Löst sich in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe: die Lösung scheidet bald einen violetten Niederschlag aus. Wird von Eisenchlorid zu Chinisatinsäure $NH_2.C_9H_5O_4$ oxydirt.

b. Dioxypseudocarbostyril. **$\beta\gamma$-Dioxymethylpseudocarbostyril** $C_{10}H_9NO_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitroso-γ-Oxymethylpseudocarbostyril mit Zinnchlorür (FRIEDLÄNDER, MÜLLER, *B.* 20, 2015). $C_{10}H_8(NO)NO_2 + H_4 = C_{10}H_9NO_3 + NH_3$. — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 200°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid entsteht **Methylpseudochinisatin** $C_6H_4\left<\begin{matrix}CO - CO\\ N(CH_3).CO\end{matrix}\right.$, das bei 120—122° schmilzt und sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löst.

Chinolinsulfonsäuren $C_9H_7NSO_3$. 1. Chinolin liefert mit $H_2S_2O_7$ zwei (o- und an-)Sulfonsäuren (O. FISCHER, BEDALL, *B.* 15, 683, 1979). Die Kaliumsalze derselben geben, beim Schmelzen mit KCN, die Nitrile der o- und m-Chinolincarbonsäure $C_9H_6.CN$. Erhitzt man 1 Thl. Chinolin mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100 bis 250°, so entsteht viermal mehr o-Säure als an-Säure, bei 270° wird aber mehr an-Säure gebildet, ebenso wenn man den Anhydridgehalt der Schwefelsäure steigert und auf 120° erhitzt (RIEMERSCHMIED, *B.* 16, 721).

a. Bz1-(o-)Säure. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Chinolin mit 3½ Thln. rauchender Schwefelsäure 1 Stunde lang auf 170°, giefst dann in kaltes Wasser und filtrirt nach 12 Stunden die gefällten Säuren ab. Man bindet sie an HgO, wodurch das Salz der ana-Säure gefällt wird, jenes der o-Säure aber gelöst bleibt (LA COSTE, VALEUR, *B.* 20, 95). Einfacher erfolgt die Trennung der o-Säure von der ana-Säure durch Binden an Kalk (oder Baryt) (CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 260). Das Calciumsalz der o-Säure krystallisirt zuerst aus. Entsteht auch durch Erhitzen von Chinolin mit Vitriolöl auf 220—230° (GEORGIEVICS, *M.* 8, 641). — Säulen. Sehr schwer löslich in Wasser. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 250°, in die p-Chinolinsulfonsäure um. In einer wässerigen Lösung erzeugt Brom, in der Kälte, ein Additionsprodukt; beim Erwärmen entsteht Tribromchinolin (Schmelzp.: 198°) (CLAUS, KÜTTNER, *B.* 19, 2882). Rauchende Salpetersäure wirkt erst bei 160° ein und erzeugt dann o-Nitrochinolin. Liefert mit $KMnO_4$ Chinolinsäure (1, 2, 3-Pyridindicarbonsäure) und, bei der trockenen Destillation, β-Dichinolylin $C_{18}H_{12}N_2$.

Salze: SPIESS, *J. pr.* [2] 27, 265. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Kleine Nadeln. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Säulen. — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Grofse, monokline (BODEWIG, *B.* 20, 97) Tafeln (LA COSTE, VALEUR). — $Pb.\bar{A}_2$. Seideglänzende Säulchen. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, grüne Nadeln.

Aethylester $C_{11}H_{11}NSO_3 = C_9H_6NSO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus o-Chinolinsulfonsäure mit Alkohol und HCl, aus dem Silbersalz und C_2H_5J bei 200° (CLAUS, KÜTTNER, *B.*

19, 925). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 66°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird schon durch Kochen mit Wasser verseift (Unterschied vom Ester der p-Chinolinsulfonsäure).

Chlorid $C_9H_6NSO_2Cl$. *Bildung.* Aus der Säure und PCl_5 (CLAUS, KÜTTNER, *B.* 19, 926). — Nadeln. Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Amid $C_9H_8N_2SO_2 = C_9H_6N.SO_2.NH_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 183—184° (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 8, 184).

Bromamid $C_9H_7BrN_2SO_2 = C_9H_6N.SO_2.NHBr$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich beim Behandeln von 1 Mol. des Amids mit 1 Mol. Brom und 4 Mol. Kalilauge (von 15 %) aus (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 8, 184). Man krystallisirt das Kaliumsalz aus Wasser von 40° um, zerlegt es dann durch Essigsäure und krystallisirt das getrocknete Bromamid aus Aceton um. — Glänzende Nadeln (aus Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 137—146°. Scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod ab. — $C_9H_6BrN_2SO_2.K + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende Krystalle.

b. Bz2-(m-)Säure. *Bildung.* Aus Chinolin und rauchender Schwefelsäure (mit 10—20 % SO_3) bei höchstens 125—130° (CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 261). Ist in Wasser löslicher als die o- und ana-Säure. — Kleine Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 300°. Aufserordentlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Beim Erwärmen mit Bromwasser entstehen Dibromchinolin (Schmelzp.: 255°) und Tribromchinolin (Schmelzp.: 199°). — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Körnig. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Körner. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krusten. — $Pb.\bar{A}_2$. Pulver; leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dunkelgrünes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_9H_{11}NSO_3 = C_9H_6NSO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J bei 140° (CLAUS). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 275°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert.

Chlorid $C_9H_6N.SO_2Cl$. Scheidet sich aus der ätherischen Lösung als eine zähe, braune Masse ab, die, einmal ausgeschieden, kaum löslich in Aether und $CHCl_3$ ist (CLAUS).

Amid $C_9H_6N.SO_2.NH_2$. Krystallpulver. Schmelzp.: 119° (CLAUS). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

c. Bz3-(p-)Säure $C_9H_7NSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ($N:SO_3H = 1:3'$). *Bildung.* Beim Erhitzen von 75 g p-Anilinsulfonsäure mit 24 g Nitrobenzol, Glycerin und 120 g H_2SO_4 (HAPP, *B.* 17, 192). Man verdünnt mit Wasser, destillirt das Nitrobenzol ab und sättigt den Rückstand mit Baryt. Bei 8stündigem Erhitzen oberhalb 240° von 1 Thl. Chinolin mit 7 Thln. englischer Schwefelsäure entsteht fast nur p-Chinolinsulfonsäure (GEORGIEVICS, *M.* 8, 577, 639). Beim Erhitzen von 1 Thl. o-Chinolinsulfonsäure mit 7 Thln. Vitriolöl auf 300° (G., *M.* 8, 639). — Glänzende, monokline (KÖCHLIN, *M.* 8, 644) Nadeln. Schmilzt nicht bei 260°. Schwer löslich in kaltem Waser oder Alkohol. Hält $2H_2O$ (O. FISCHER, WILLMACK, *B.* 17, 440). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, p-Oxychinolin. Brom erzeugt in der kalten, wässerigen Lösung zunächst einen Niederschlag von Dibromchinolin; durch mehr Brom entsteht langsam Tribromchinolin (Schmelzp.: 170°). — $Na.\bar{A}$ (bei 120°). Spiefse. — $K.\bar{A}$ (bei 120°). Glänzende Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln. Durch Abdampfen des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ entstehen Nadeln des Salzes $2Ag.C_9H_6NSO_3 + C_9H_7NSO_3$.

Aethylester $C_{11}H_{11}NSO_3 + 2H_2O = C_9H_6NSO_3.C_2H_5 + 2H_2O$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Aethylbromid (CLAUS, HAPP, *B.* 18, 366; CLAUS, STEGELITZ, *B.* 19, 921). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Wird durch Erwärmen mit Kalilauge, Aetzbaryt oder Silberoxyd nicht verändert. — $C_{11}H_{11}NSO_3.HgCl_2$. Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt nicht bei 250°. — $C_{11}H_{11}NSO_3.Br_2KBr$. Goldgelbe, sehr unbeständige Nadeln. — $C_{11}H_{11}NSO_3.J_2.KJ$. Braune, metallglänzende Nadeln. Giebt an kaltes Wasser Jod ab.

Benzylester $C_{16}H_{13}NSO_3 + 2H_2O = C_9H_6NSO_3.C_7H_7 + 2H_2O$. Monokline (BECKENKAMP, *B.* 19, 920) Krystalle (aus Wasser) (CL., ST.). — $C_{16}H_{13}NSO_3.J_2.KJ$. Blau schillernde Nadeln. Verliert bei 100° ein Atom Jod.

d. Bz4-(ana-)Säure $C_9H_{11}NSO_3 + H_2O$ ($N:SO_3H = 1:4'$). *Bildung.* Siehe die o-Säure. Beim Erhitzen von 5 g m-Amidobenzolsulfonsäure mit 4—5 g Nitrophenol, 20 g Glycerin und 25 g Vitriolöl (LELLMANN, LANGE, *B.* 20, 1446). — Monokline (LEPPLA, *B.* 20, 1447), perlmutterglänzende Tafeln. Wird von Sn + HCl in Tetrahydrochinolin-an-Sulfonsäure umgewandelt. Unterscheidet sich von der o-Säure durch gröfsere Löslichkeit in Wasser und durch leichtere Löslichkeit des Kalksalzes in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$ +

$5H_2O$. Feine Nadeln (LA COSTE, VALEUR). Sehr leicht löslich in Wasser. — Das Quecksilberoxydsalz ist in kaltem Wasser unlöslich.

Chinolindisulfonsäuren $C_9H_7NS_2O_6 = C_9H_5N(SO_3H)_2$. *Bildung.* Bei 18stündigem Erhitzen auf 250° von 1 Thl. roher (o- und an-)Chinolinmonosulfonsäure mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Chinolindisulfonsäuren (LA COSTE, VALEUR, *B.* 19, 996; 20, 98). Man verdünnt das Produkt mit Wasser, kocht zur Entfernung von SO_2 und sättigt dann mit Kalk. Die Lösung des Calciumsalzes kocht man einige Zeit mit Baryumacetat und filtrirt heifs. Hierbei bleibt das Baryumsalz der β-Säure ungelöst. Aus dem Filtrate krystallisirt, beim Erkalten, das Salz der α-Säure. Diese Säure entsteht in gröfserer Menge.

a. α-Säure $C_9H_7NS_2O_6 + 3H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $K_2.C_9H_5NS_2O_6 + 3^1/_2H_2O$. Seideglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (Unterschied vom Kaliumsalze der β-Säure). — $Ba.C_9H_5NS_2O_6 + 3H_2O$. Kurze, feine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 15° in 24,46 Thln. Wasser.

b. β-Säure $C_9H_7NS_2O_6 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol (LA COSTE, VALEUR, *B.* 20, 3199). — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Krusten. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Amorphes Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kochendem.

c. Beim Erhitzen von 1 Thl. Tetrahydrochinolin mit 8—10 Thln. Vitriolöl auf 220—300° entsteht eine Chinolindisulfonsäure, deren Baryumsalz sich leicht in Wasser löst (L. HOFFMANN, KÖNIGS, *B.* 16, 736).

Bromchinolinsulfonsäuren $C_9H_6BrNSO_3$. a. o-Sulfonsäure. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° von Chinolin-o-Sulfonsäureäthylester (die Sulfonsäure dargestellt aus Chinolin und $H_2S_2O_7$), gelöst in $CHCl_3$, mit (3 Mol.) Brom (CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 266). — Glänzende, prismatische Säulen (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 350°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit Brom ein bei 205° schmelzendes Tribromchinolin. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Krusten, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende, dunkelgrüne Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{10}BrNSO_3 = C_9H_5BrNSO_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (CLAUS). — Strahlige Kruste. Schmelzp.: 98°.

Chlorid $C_9H_5BrN.SO_2Cl$. Blumenkohlartige Masse (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 88° (CLAUS).

Amid $C_9H_5BrN.SO_2.NH_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 185° (CLAUS). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

b. p-Bromchinolinsulfonsäuren (LA COSTE, *B.* 15, 1910). *Darstellung.* Man lässt 1 Thl. p-Bromchinolin in 5 Thle. Pyroschwefelsäure tropfen, erwärmt schliefslich auf 130—150° und giefst dann die Masse in viel Wasser. Die saure Flüssigkeit wird mit $CaCO_3$ neutralisirt, die Lösung des Calciumsalzes durch K_2CO_3 zerlegt und eingedampft. Erst krystallisirt das Kaliumsalz der α-Säure.

a. α-Säure $C_9H_6BrNSO_3$. Kurze, dünne, glänzende Blättchen. 1 Thl. löst sich bei 22° in 1255 Thln. Wasser und in 115 Thln. siedendem Wasser. Wenig löslich in Alkohol. — $K.\bar{A}$. Kurze, derbe, gestreifte Prismen. 1 Thl. löst sich bei 17° in 73 Thln. Wasser und in 14,6 Thln. siedendem Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Krystallblätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag, kaum löslich in heifsem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Dünne, glänzende Nadeln. — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kurze, hellgrünlichgelbe Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Glänzende Nadeln.

b. β-Säure $C_9H_6BrNSO_3 + H_2O$. *Darstellung.* Siehe oben. Man reinigt das Kaliumsalz durch Lösen in möglichst wenig kaltem Wasser (LA COSTE). — Kurze, derbe Nadeln. 1 Thl. löst sich in 608 Thln. kaltem und in 34,16 Thln. siedendem Wasser. 1 Thl. der wasserfreien Säure löst sich bei 22° in 646 Thln. und bei Siedehitze in 36,3 Thln. Wasser. Die Salze sind leichter löslich und krystallisiren besser als jene der α-Säure. — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Ziemlich grofse, durchsichtige Tafeln. 1 Thl. löst sich bei 22° in 5,8 Thln. Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Grofse, durchsichtige, sechsseitige Tafeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Glänzende Nadeln.

c. o-Brom-an-Chinolinsulfonsäure $C_9H_6BrNSO_3 + H_2O$ ($Br : SO_3H = 1 : 4$). Bei 6stündigem Erhitzen auf 155—160° von je 5 g (a-)o-Bromanilin-m-Sulfonsäure mit 6—7 g

Nitrophenol, 20 g Glycerin und 25—27 g Vitriolöl (LELLMANN, LANGE, *B.* 20, 3086). — Verwachsene Nadeln oder Blättchen. Wird von Sn + HCl zu Tetrahydrochinolin-an-Sulfonsäure reducirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 6^1/_2H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Oxychinolinsulfonsäuren $C_9H_7NSO_4$. a. m-Oxychinolinsulfonsäure $OH.C_9H_5N.SO_3H + H_2O$. *Darstellung.* Man lässt die Lösung von 1 Thl. m-Oxychinolin in 8 Thln. rauchender Schwefelsäure 48 Stunden stehen (RIEMERSCHMIED, *B.* 16, 724). — Hellgelbe, glänzende Blättchen (aus Wasser), welche bei 115° langsam das Krystallwasser verlieren. Schmilzt gegen 270°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung. — Die Salze sind gelb; das Baryumsalz ist ziemlich schwer löslich.

b. α-Oxychinolinsulfonsäure $C_9H_7NSO_4 + H_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von je 30 g α-chinolindisulfonsaurem Kali, gelöst in 250 ccm Wasser, mit 75 g NaOH auf 150° (LA COSTE, VALEUR, *B.* 19, 997; 20, 100). — Hellgelbe Flocken (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird von Oxydationsmitteln gröfstentheils verbrannt; es entsteht dabei nur eine sehr kleine Menge 1,2,3-Pyridindicarbonsäure (?). — $K.C_9H_6NSO_4 + H_2O$. Krusten. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca(C_9H_6NSO_4)_2 + 6H_2O$. Kurze Nadeln. Unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_9H_5NSO_4 + 1^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4). Kurze Nadeln, erhalten durch Kochen der Säure mit Kalkwasser. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_6NSO_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_9H_5NSO_4 + 3H_2O$. Beim Kochen der Säure mit Barytwasser gesteht die Lösung, nach dem Erkalten, zu einer Gallerte, aus der sich allmählich kleine Nadeln absetzen. Schwer löslich in Wasser. — $Cu(C_9H_6NSO_4)_2 + 4H_2O$. Grüne, kurze Nadeln.

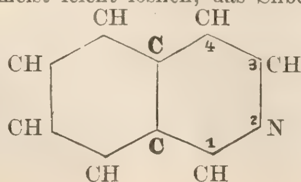
c. β-Oxychinolinsulfonsäure $C_9H_7NSO_4 + H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von β-chinolindisulfonsaurem Kalium mit 3 Thln. KOH bei 160° (LA COSTE, VALEUR, *B.* 19, 998; 20, 3200). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 270—275°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in CS_2 und $CHCl_3$, unlöslich in Aether und Benzol.

Carbostyrilmethyläthersulfonsäure $C_{10}H_9NSO_4$ (bei 120°) $= CH_3O.C_9H_5N.SO_3H$. *Bildung.* Beim Eintragen von wasserfreiem Carbostyrilmethyläthersulfat in rauchende Schwefelsäure (FEER, KÖNIGS, *B.* 18, 2395). — Nadeln (aus Wasser). Wird durch Schmelzen mit Kali schwer angegriffen. Liefert mit PCl_5 ein bei 140° schmelzendes Trichlorchinolin $C_9H_4Cl_3N$ (?).

Sulfonsäure $C_9H_6NO_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Amidophenylpropiolsäure mit 10 Thln. Vitriolöl auf 200—220° (BAEYER, BLOEM, *B.* 15, 2152). — Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. — Das Baryum- und Silbersalz sind in Wasser leicht löslich.

Chinolinsäure $C_9H_9NO_3$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Versetzen einer Lösung von 13 Thln. Chinolin mit einer kochenden Lösung von 30 Thln. $KMnO_4$. Die eingedampfte, kalische Flüssigkeit giebt an Alkohol das Kaliumsalz ab, das man in verdünnter Schwefelsäure löst und mit Aether ausschüttelt (DEWAR, *J.* 1880, 949). — Nadeln. Schmelzp.: 143°. Sehr schwer löslich ln Wasser. Das Ammoniaksalz (aber nicht die freie Säure) giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die bald braunroth wird. Die Säure liefert, beim Erhitzen mit Kali, Anilin. Sie löst sich in heifsem Glycerin; die Lösung fluorescirt violett und entwickelt bei 180° CO_2 und Anilin. — Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. Schwer löslich in Wasser.

Leukolinsäure $C_9H_9NO_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (43 Thln.) rohem Steinkohlentheerchinolinsulfat Leukolinsulfat (gelöst in 200 Thln. Wasser) durch $KMnO_4$ (100 Thle. gelöst in 1000 Thln. Wasser) (DEWAR, *J.* 1877, 445). Daneben entsteht zuweilen eine syrupartige, isomere (?) Säure, die erst nach tagelangem Kochen mit Wasser krystallinisch wird (DEWAR, *J.* 1880, 949). — Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 162°. Verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Anilin, neben NH_3 und wenig Pikolin. Das Kaliumsalz zerfällt bei der trockenen Destillation in Anilin, Wasser, CO_2, Kohle und K_2CO_3. Beim Schmelzen mit Kali liefert es CO_2, NH_3, Wasserstoff und Salicylsäure. Mit Glycerin gekocht, giebt Leukolinsäure Anilin und etwas Indol (?). — Die Salze sind meist leicht löslich; das Silbersalz bildet feine Nadeln.

2. **Isochinolin** 

. *Vorkommen.* Findet sich, neben

Chinolin, im Steinkohlentheer (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 4, 125; 5, 305; vgl. DEWAR, *J.* 1880, 949). — *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 230° von je 3 g Dichlorisochinolin mit 18 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) (GABRIEL, *B.* 19, 2361). Beim Erhitzen von Homophtalimid $\begin{matrix} CH_2.CO \\ C_6H_4.CO \end{matrix}\rangle NH$ mit Zinkstaub, bei Dunkelrothgluth im Wasserstoffstrome (LE BLANC, *B.* 21, 2299). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. rohes Chinolin in 2 Thln. Alkohol (von 95—96 %), giebt 1 Mol. H_2SO_4 hinzu, lässt einige Zeit in der Kälte stehen, zerlegt das auskrystallisirte Sulfat durch KOH und fraktionnirt die freien Basen; man fängt von 230—236° und von 236—243° auf. Der letztere Antheil wird wieder in saures Sulfat umgewandelt und dieses so oft aus (2 Thln.) Alkohol (von 88 %) umkrystallisirt, bis es bei 205° schmilzt. — Erstarrt im Kältegemisch zu Tafeln. Schmelzp.: 22—23°; Siedep.: 240,5° bei (i. D.) 763 mm (H., D.). Zieht CO_2 an. Wird durch Sn und HCl in Tetrahydroisochinolin übergeführt. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Cinchomeronsäure, Phtalsäure, NH_3, Oxalsäure und andere Körper (H., D., *R.* 4, 285). Wird die Lösung durch HCl neutral gehalten, so entsteht durch $KMnO_4$ Phtalimid (GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 676).

Salze: HOOGEWERFF, DORP. — $(C_9H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellrothgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 260°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_7N.H_2SO_4$. Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—206,5°. — $C_9H_7N.H_2Cr_2O_7$. Nadeln. Zersetzt sich bei 150°. — Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die schwer löslich in Wasser und Alkohol sind. Schmelzp.: 222—223,5° (H., D.); 220—221° (G.).

Jodmethylat $C_9H_7N.CH_3J + H_2O$. Gelbe, flache Nadeln (aus absolutem Alkohol) (HOOGEWERFF, DORP, *R.*, 5, 307). Schmelzp.: 159° (CLAUS, EDINGER, *J. pr.* [2] 38, 492). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — $(C_9H_7N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe, glänzende Krystalle, erhalten aus dem Jodmethylat durch Zusatz von AgCl und dann von $PtCl_4$ (CL., E.).

Aus der koncentrirten, wässerigen Lösung des Jodmethylates wird durch Kali eine ölige, in Wasser fast unlösliche Base gefällt, die kein CO_2 anzieht und ein Salz $(C_9H_7N.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$ liefert, das einen fleischfarbenen, amorphen Niederschlag bildet (CL., E.).

Jodäthylat $C_9H_7N.C_2H_5J$. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in goldgelben Blättchen gefällt. Leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol (GABRIEL, *B.* 19, 2363). Schmelzp.: 148° (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 5, 308). — $(C_9H_7N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, flache Krystalle.

Chlorbenzylat $C_9H_7N.C_7H_7Cl$. Krystallisirt schwer (GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 678). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$ (in, durch HCl, neutral gehaltener Lösung) Benzylphtalimid.

Isochinolinphenacylbromid $C_{17}H_{14}BrNO = C_9H_7N + C_6H_5.CO.CH_2Br$. *Bildung.* Durch Vermischen der Benzollösungen von Isochinolin und ω-Bromacetophenon (GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 680). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 205° zu einer gelbrothen Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Phenacylphtalimid, Phtalimid und Benzoësäure. — $C_{17}H_{14}NO.NO_3$. *Bildung.* Aus dem Bromid und $AgNO_3$. — Nadeln. Giftig.

Chlorisochinolin $C_9H_6ClN = C_6H_4\langle\begin{matrix} CH:CCl \\ CH:N \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 150—170° von Dichlorisochinolin mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor (GABRIEL, *B.* 19, 1656, 2356). Entsteht auch aus Dichlorchinolin, gelöst in Eisessig, mit Sn und HCl (G.). Man übersättigt die Lösung mit Kali und destillirt, behandelt das Destillat mit HCl und destillirt die filtrirte, saure Lösung, nach dem Zusatz von Alkali. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 47—48°; Siedep.: 280—281° bei 752 mm. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Löst sich leicht in Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt.

Py 1, 3-**Dichlorisochinolin** $C_9H_5Cl_2N = C_6H_4\langle\begin{matrix} CH:CCl \\ CCl:N \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Homophtalimid mit 3 Thln. $POCl_3$, im Rohr, auf 150—170° (GABRIEL, *B.* 19, 1655, 2355). $C_6H_4\langle\begin{matrix} CH_2.CO \\ CO.NH \end{matrix} + POCl_3 = C_9H_5Cl_2N + HCl + HPO_3$. Man trägt das Produkt in das 5fache Volumen Alkohol ein, giebt NaOH bis zur alkalischen Reaktion hinzu und filtrirt. Ungelöst bleibt Dichlorisochinolin, im Filtrat befindet sich α-Chloroxyisochinolin. — Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122—123°; Siedep.: 305—307°. Sublimirt langsam bei 100°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether, Benzol, Eisessig und in heifsem Alkohol. Wird durch Sn und HCl zu Chlorisochinolin umgewandelt; mit HJ entsteht schliefslich Isochinolin. Mit Natriummethylat entsteht bei 100° Methoxylchlorisochinolin $CH_3O.C_9H_5ClN$. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Chloroxyisochinolin C_9H_6ClNO. a. α-Verbindung $C_6H_4\langle{CH:C.OH \atop CCl:N}$. *Bildung.* Aus Homophtalimid und $POCl_3$ bei 170° (GABRIEL, *B.* 19, 2355). — *Darstellung.* Siehe Dichlorisochinolin. Man säuert die alkalische Lösung durch HCl an, filtrirt nach 24 Stunden und wäscht den Niederschlag mit Alkohol. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Aufschäumen bei 195—197° zu einer rothgelben Flüssigkeit. Mäfsig löslich in heifsem Alkohol, in Aether und Eisessig, wenig in heifsem Benzol und $CHCl_3$. Löslich in Natronlauge, nicht in NH_3.

Methyläther $C_{10}H_8ClNO = C_9H_5ClNO.CH_3$. *Bildung.* Aus α-Chloroxyisochinolin, KOH, CH_3J und Holzgeist bei 100° (GABRIEL, *B.* 19, 2356). — Fruchtartig riechende Krystalle. Schmelzp: 66—67°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, nicht in Alkalien.

b. β-Verbindung $C_6H_4\langle{CH:CCl \atop CO.NH}$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Aethyläther $C_9H_5ClNO.C_2H_5$ (s. u.), beim Erhitzen von Dichlorisochinolin mit alkoholischem Natron auf 100°; beim Erhitzen des Methyläthers $C_9H_5ClN.OCH_3$ (Schmelzp.: 73°; s. u.) in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffes auf 150° (GABRIEL, *B.* 19, 2360). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 218—220°. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge, Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig; ziemlich leicht löslich in Aether, mäfsig in Benzol.

Methylderivat $C_{10}H_8ClNO = C_6H_4\langle{CH:CCl \atop CO.N.CH_3}$. *Bildung.* Aus β-Chloroxyisochinolin, KOH, CH_3J und Holzgeist (GABRIEL, *B.* 19, 2361). — Lange, breite Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 111—112°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Eisessig, Benzol und in heifsem Alkohol.

Methyläther $C_{10}H_8ClNO = C_6H_4\langle{CH:CCl \atop C(OCH_3):N}$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen auf 100° von je 2 g Dichlorisochinolin mit der Lösung von 0,4 g Natrium in 15 ccm Holzgeist (GABRIEL, *B.* 19, 2359). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 73—74°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 100° in CH_3Cl und Homophtalimid. Trockenes Salzsäuregas bewirkt bei 150° Spaltung in CH_3Cl und β-Chloroxyisochinolin.

Aethyläther $C_{11}H_{10}ClNO = C_6H_4\langle{CH:CCl \atop C(OC_2H_5):N}$. *Bildung.* Aus Dichlorisochinolin und alkoholischem Kali bei 100° (GABRIEL). — Breite, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 37—37,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dimethoxylisochinolin $C_{11}H_{11}NO_2 = C_9H_5N(OCH_3)_2$. *Bildung.* Papaveraldin zerfällt, bei kurzem Schmelzen mit KOH, in Veratrumsäure und Dimethoxylisochinolin (GOLDSCHMIEDT, *M.* 7, 494). $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O = C_9H_{10}O_4 + C_{11}H_{11}NO_2$. Dimethoxylcinchoninsäure $(CH_3O)_2.C_9H_4N.CO_2H$ (Schmelzp.: 205°) zerfällt bei 210° glatt in CO_2 und Dimethoxylisochinolin (GOLDSCHMIEDT, *M.* 8, 522). — Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Hemipinsäure und Cinchomeronsäure oxydirt (GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 344). — $C_{11}H_{11}NO_2.HCl + 3H_2O$. Spiefse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{11}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, flache, hellorangegelbe Nadeln. — $(C_{11}H_{11}NO_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag; orangegelbe, mikroskopische Nadeln (aus Wasser). — Pikrat $C_{11}H_{11}NO_2 + C_6H_3(NO_2)_3O$. Citronengelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218—220°.

Isochinolinsulfonsäuren $C_9H_{11}NSO_3$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Isochinolin und 2 Thln. rauchender Schwefelsäure bei 100° entstehen zwei Sulfonsäuren (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 5, 308). Das Baryumsalz der α-Säure krystallisirt in Nadeln und löst sich leicht in warmem Wasser, das Salz der β-Säure ist pulverig und viel weniger löslich in Wasser.

α-Säure. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. Verliert über H_2SO_4 $7H_2O$ und den Rest erst bei 200°.

3. **Phenylthiazol** $C_9H_7NS = N\langle{CH——S \atop C(C_6H_5):CH}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Amidophenylthiazol $N\langle{C(NH_2).S \atop C(C_6H_5):CH}$ mit Aethylnitrit (POPP, *A.* 250, 279). — Schmelzp.: 52°; Siedep.: 273° (kor.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Riecht nach Diphenylamin. — $(C_9H_7NS.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Lange, bräunlichgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 196° (P.). — Die Verbindung mit $HCl.HgCl_2$ schmilzt bei 152—153°, — das Golddoppelsalz bei 174—175° unter Zersetzung, — das Pikrat bei 164—165°.

2. Basen $C_{10}H_9N$.

1. **Chinaldin** (Py2-Methylchinolin) $C_6H_4\langle{CH:CH \atop N:\dot{C}.CH_3}$. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (JACOBSEN, REIMER. *B.* 16, 1084). — *Bildung.* Bei 5—6stündigem Sieden eines Gemenges von 30 Thln. Glykol, 14 Thln. Anilin, 14 Thln. Nitrobenzol und 38 Thln. Vitriolöl (DÖBNER, MILLER, *B.* 14, 2814). $C_6H_5.NH_2 + 2C_2H_4(OH)_2 + O = C_{10}H_9N + 5H_2O$. Wird leichter erhalten durch allmähliches Eintragen von 80 Thln. Paraldehyd in ein abgekühltes Gemisch von 40 Thln. Anilin, 45 Thln. Nitrobenzol und 100 Thln. H_2SO_4 (DÖBNER, MILLER). $C_6H_5.NH_2 + 2C_2H_4O + O = C_{10}H_9N + 3H_2O$. Beim Erwärmen eines Gemisches aus Anilin, Aldol und HCl (DÖBNER, MILLER, *B.* 16, 2465), neben Aethylanilin und Tetrahydrochinaldin (D., M., *B.* 17, 1699). Beim Erhitzen von Crotonaldehyd mit Anilin, Nitrobenzol und H_2SO_4 (SKRAUP, *B.* 15, 897). Aus o-Amidobenzaldehyd, Aceton und etwas Natronlauge (FRIEDLÄNDER, GOHRING, *B.* 16, 1835). Bei 5stündigem gelindem Sieden eines Gemisches aus 100 g Anilin, 75 g Nitrobenzol, 250 g syrupförmiger Milchsäure und 250 g Vitriolöl oder auch beim Erhitzen eines Gemenges aus Anilin, Milchsäure und $ZnCl_2$ (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 2007). In letzterem Falle entstehen daneben Py-3-Aethylindol u. a. Körper (PICTET, DUPARC, *B.* 20, 3417). Beim Glühen von Aniluvitoninsäure $C_{10}H_8N.CO_2H$ mit Kali (BÖTTINGER, *B.* 16, 2359; C. BEYER, *J. pr.* [2] 33, 413; KÜSEL, *B.* 19, 2249). Beim Erhitzen von Acetonylchinolin $C_{12}H_{11}NO$ (S. 138) mit konc. HCl auf 170° (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 165). Beim Behandeln von Methyl-o-Nitrocinnamylketon $C_6H_4(NO_2).C_2H_2.CO.CH_3$ oder von o-Nitrocinnamylacetessigester $C_6H_4(NO_2).C_2H_2.CO.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit $SnCl_2$ (FISCHER, KUZEL; DREWSEN, *B.* 16, 1954). — *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemisch aus 1½ Thln. Paraldehyd, 1 Thl. Anilin und 2 Thln. roher Salzsäure einige Stunden lang auf dem Wasserbade (DÖBNER, MILLER, *B.* 16, 2465). — Schwach chinolinartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 238—239° (bei 716 mm) (DÖBNER, MILLER); 244—245° bei 750 mm (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 3, 344); 246—247° (W., W.). Wird von Chromsäuregemisch nur spurenweise angegriffen, von CrO_3 und Essigsäure aber total zerstört. Liefert mit CrO_3 und H_2SO_4 Py2-Chinolincarbonsäure. Salpetrige Säure wirkt nicht ein. Kalte, koncentrirteSalpetersäure erzeugt Bz-o- und m-Nitrochinaldin. Beim Kochen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht eine Nitrochinolincarbonsäure (Schmelzp.: 219—220°). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ werden Acetylanthranilsäure, Anthranilsäure und Oxalsäure gebildet. Wird von Sn + HCl zu Tetrahydrochinaldin reducirt. Liefert, beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$, Chinolingelb. Verbindet sich sehr leicht mit Aldehyden unter Wasseraustritt. Mit Chloral entsteht der Körper $C_{12}H_{10}Cl_3NO$. Beim Erhitzen von Chinaldin mit Schwefel entsteht eine Base $C_{20}H_{16}N_2 + H_2O$ (Schmelzp.: 160—162°) (MILLER, *B.* 21, 1828). — Die Salze des Chinolins sind meist sehr leicht löslich in Wasser; besonders schön krystallisirt daraus das Chromat. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$ (im Vakuum getrocknet). Lange, orangerothe Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 226° (F., G.). In heifsem Wasser viel weniger löslich als das Chinolinplatinsalz. — Das Golddoppelsalz ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{10}H_9N.H_2SO_4$. Zerfliefsliche Prismen. Schmelzp.: 211—213° (H., D., *R.* 3, 345). — $(C_{10}H_9N)_2.H_2Cr_2O_7$. Zolllange, gelbrothe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (D., M., *B.* 15, 3075). — Pikrat $C_{10}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser und in kaltem Alkohol.

Verbindung mit Formamid $C_{10}H_9N + CHO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 76° (CLEVE, *B.* 20, 76). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird durch Wasser zersetzt.

Jodmethylat $C_{10}H_9N.CH_3J$. Citronengelbe, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195° (DÖBNER, MILLER, *B.* 16, 2468). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Durch Schütteln mit Kali und Aether kann aus dem Jodid die freie Base erhalten werden (BERNTHSEN, HESS, *B.* 18, 33). Dieselbe entspricht der Formel $(C_{10}H_9N.CH_3)_2O$ (MÖLLER, *A.* 242, 302). Sie bildet gelbe Flocken; löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Säuren. Die freie Base ist sehr unbeständig; beim Erwärmen geht sie in einen carmoisinrothen Farbstoff über. — $(C_{11}H_{12}N.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln (B., H.; MÖLLER). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_{11}H_{12}NCl.AuCl_3$. Gelber Niederschlag (M.). Feine, citronengelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). — $(C_{11}H_{12}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Niederschlag, aus gelben Nadeln bestehend. Krystallisirt aus heifsem Wasser in orangegelben Blättchen (M.). Verpufft bei 90°.

Jodäthylat $C_{10}H_9N.C_2H_5J$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (SPALTEHOLZ, *B.* 16, 1851). Schmelzp.: 233—234° (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 3, 345). Die freie Base $(C_{10}H_9N.C_2H_5)_2O$, aus dem Jodäthylat durch verdünnte Kalilauge gefällt, ist flockig und wandelt sich, beim Erwärmen, in einen karmoisinrothen Farbstoff um (MÖLLER, *A.* 242, 305). —

$(C_{10}H_9N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Rubinrothe Prismen (aus heifsem Wasser). — $C_{10}H_9N.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Niederschlag; kleine goldgelbe Nadeln (aus heifsem Wasser) (M.). — $(C_{10}H_9N.C_2H_5)_2.H_2Cr_2O_7$. Rothgelbe Nadeln. Verpufft bei 100° (M.).

Diäthylisocyaninjodid $C_{23}H_{25}N_2J + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 105°). *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus 1 Thl. Chinaldinäthyljodid und 2 Thln. Chinolinäthyljodid mit Kalilauge (SPALTEHOLZ, *B.* 16, 1851). — Kantharidengrüne, rhombische Prismen oder Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Wird bei 135° wasserfrei. Löst sich mit karmoisinrother Farbe in Alkohol und Aceton, in geringer Menge in Wasser; unlöslich in Aether und CS_2. Die Lösungen werden durch Säuren entfärbt.

HOOGEWERFF, DORP (*R.* 3, 346) ertheilen der Verbindung die Formel $C_{23}H_{23}N_2J$. Sie stellen dieselbe dar durch Eintröpfeln von (1 Mol.) Kalilauge in ein kochendes Gemisch aus 1 Thl. Chinaldinäthyljodid, 1,9 Thln. Chinolinäthyljodid und 25 Thln. Alkohol. Die Lösung wird theilweise verdunstet, das Ausgeschiedene in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung durch Aether gefällt und endlich aus Alkohol (von 50%) umkrystallisirt. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol mit $1\frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{5}C_2H_6O$. Verliert über Schwefelsäure $1\frac{1}{2}H_2O$ und bei 130° auch den Alkohol und schmilzt dann unter Zersetzung bei 150—152°.

Jodpropylat $C_{10}H_9N.C_3H_7J$. *Bildung.* Aus Chinaldin und Propyljodid im Wasserbade (MÖLLER, *A.* 242, 306). — Kleine, grüngelbe Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 166—167° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — $(C_{10}H_9N.C_3H_7Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, orangegelbe Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_9N.C_3H_7Cl.AuCl_3$. Kanariengelbe Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_{10}H_9N.C_3H_7)_2.H_2Cr_2O_7$. Grofse, braunrothe Prismen.

Jodisobutylat $C_{10}H_9N.C_4H_9J$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Chinaldin mit Isobutyljodid auf 115° (MÖLLER, *A.* 242, 307). — Kleine, strohgelbe Tafeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 172°.

Jodisoamylat $C_{10}H_9N.C_5H_{11}J$. *Bildung.* Aus Chinaldin und Isoamyljodid bei 140—145° (MÖLLER, *A.* 242, 308). — Kleine, gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Bei der Einwirkung von Kali auf ein Gemisch aus Chinaldinjodisoamylat und Chinolinjodisoamylat entsteht ein karmoisinrother Farbstoff.

Chinolingelb $C_{18}H_{11}NO_2 = C_9H_6N.CH:C_2O_2.C_6H_4$. *Bildung.* Bei 4—5stündigem Erhitzen von 2 Thln. Chinaldin mit 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und 1 Thl. $ZnCl_2$ auf 200° (JACOBSEN, REIMER, *B.* 16, 1082). $C_{10}H_9N + C_8H_4O_3 = C_{18}H_{11}NO_2 + H_2O$. Man löst das Produkt bei 100° in Vitriolöl, giefst die Lösung in das 20fache Volumen Wasser und krystallisirt den Niederschlag erst aus Eisessig und dann aus Alkohol um. — Feine, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 234—235°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, leichter in kochendem Alkohol und besonders in Eisessig. Indifferent; löst sich unzersetzt in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt. Verdünnte Lösungen färben Seide und Wolle, ohne Beizen, lebhaft gelb. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 240°, in Chinaldin und Phtalsäure. Sehr leicht oxydirbar; liefert mit verdünnter HNO_3 Phtalsäure und eine Chinolincarbonsäure(?).
Identisch mit Chinophtalon $C_{17}H_9NO_2$ (?).

Chlorchinaldin $C_{10}H_8ClN$. a. Py4-Derivat ($N:CH_3:Cl = 1:2:4$). *Bildung.* Aus entwässertem Py4-Oxychinaldin und $POCl_3$ bei 130—140° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 20, 952). — Schmelzp.: 42—43°. Das völlig entwässerte Chlorchinaldin siedet unzersetzt bei 270°; feuchtes Chlorchinaldin zersetzt sich, beim Erhitzen, unter Bildung eines Farbstoffes $C_{30}H_{22}ClN_3.2HCl$. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Wird von Wasser bei 220° in HCl und Py4-Oxychinaldin zerlegt. Wird von, mit HJ gesättigtem, Eisessig zu Chinaldin reducirt. — $(C_{10}H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4$ (über H_2SO_4 getrocknet). Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{10}H_8ClN.HBr$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_8ClN.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 178°.

Tetrabromid $C_{10}H_8ClN.Br_4$. Orangefarben. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich, beim Kochen mit Alkohol, unter Bildung des Salzes $C_{10}H_8ClN.HBr$, von C_2H_5Br u. s. w.

b. Py3-Chlorchinaldin $C_6H_4\langle{CH:CCl \atop N:C.CH_3}\rangle$. *Bildung.* Man giefst in Natriumäthylat Methylketol C_9H_9N und dann, unter Abkühlen, $CHCl_3$ (MAGNANINI, *B.* 20, 2609). Man kocht schliefslich $\frac{1}{4}$ Stunde lang, säuert mit verdünnter H_2SO_4 an und verjagt den Alkohol. Der Rückstand wird mit säurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, dann mit KOH übersättigt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Die in den Aether übergegangene Base destillirt man im Dampfstrome. Die Base wird an Pikrinsäure gebunden. — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:

71—72°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Pikrat bildet gelbe, schwer lösliche Nadeln, die gegen 223°, unter Zersetzung, schmelzen.

Farbstoff $C_{30}H_{22}ClN_3$. *Bildung.* Das Salz $C_{30}H_{22}ClN_3.2HCl$ entsteht beim Erhitzen von feuchtem Py-4-Chlorchinaldin (CONRAD, LIMPACH, *B.* 20, 957). — Die freie Base, aus dem Hydrochlorid durch NaOH abgeschieden, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie bräunt sich bei 210° und ist bei 220° völlig geschmolzen. — $C_{30}H_{22}ClN_3.2HCl$. Violettblau. Leicht löslich in Wasser und Weingeist mit intensiv violettblauer Farbe. Unlöslich in Aether.

Dichlorchinaldin $C_{10}H_7Cl_2N$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 10 g Dichlor-o-Amidobenzaldehyd mit 20 g Aceton und 15 ccm Natronlauge (spec. Gew. = 1,12) (GNEHM, *B.* 17, 755). Man destillirt das Aceton ab und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. — Schmelzp.: 46°; Siedep.: 300°.

Trichlorchinaldin $C_{10}H_6Cl_3N$. *Bildung.* Entsteht, neben Chlorchinaldin, aus Py-4-Oxychinaldin und PCl_5 bei 140° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1983). — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 102°.

Py 3-**Bromchinaldin** $C_{10}H_8BrN = C_6H_4\langle{}^{CH:CBr}_{N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Aus Methylketol, $CHBr_3$ und Natriumäthylat (MAGNANINI, *B.* 20, 2610). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Monokline Prismen (BUCCA, *B.* 20, 2611). Schmelzp.: 78°. Wird durch Erhitzen mit HJ und etwas Phosphor auf 180° in Chinaldin umgewandelt (M., *B.* 21, 1940). — Das schwer lösliche Pikrat schmilzt bei 224—225° zu einer schwarzen Flüssigkeit.

Jodchinaldin $C_{10}H_8JN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinaldin mit Jod, HgO und koncentrirter Jodkaliumlösung auf 160—170° (LA COSTE, *B.* 18, 785). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 73—74°. — $(C_{10}H_8JN.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich grofse, dünne, rothgelbe Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrochinaldine $C_{10}H_8N_2O_2 = C_6H_3(NO_2).C_3H_2N(CH_3)$. a. Bz 1-o-Derivat. *Bildung.* Entsteht, neben dem m-Derivat, beim Nitriren von Chinaldin (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1700). Man trägt 100 g über H_2SO_4 im Vakuum getrocknetes reines Chinaldinnitrat allmählich in 1 kg Vitriolöl ein, verdünnt nach ½ stündigem Stehen mit 3 l Wasser und stumpft die meiste Säure durch feste Soda ab (GERDEISSEN, *B.* 22, 245). Man fällt die filtrirte Lösung und fraktionnirt mit Natron. Hierbei fällt zunächst das o-Derivat und dann das m-Derivat aus. Entsteht auch aus o-Nitranilin und Aldehyd. — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{10}H_8N_2O_2.HCl$. Grofse, glasglänzende Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Giebt an Wasser sofort die Säure ab. — $(C_{10}H_8N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag. Löst sich schwer in heifser, koncentrirter Salzsäure und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln.

b. Bz 2-m-Derivat. *Bildung.* Siehe das o-Derivat. Entsteht auch aus m-Nitranilin und Aldehyd (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1702). — Lange, feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 82°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether; in verdünntem Alkohol viel leichter als o-Nitrochinaldin. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $C_{10}H_8N_2O_2.HCl$. Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Leicht und unzersetzt löslich in Wasser. — $(C_{10}H_8N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Warzen oder Nadeln.

Py-4,3-**Chlornitrochinaldin** $C_{10}H_7ClN_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{CCl:C.NO_2}_{N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Aus (1 Thl.) Nitro-Py-4-Oxychinaldin, (1 Thl.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ bei 120° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1981). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Aether, in siedendem Alkohol oder Benzol. Die Dämpfe greifen die Augen heftig an.

Amidochinaldine $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_3(NH_2).C_3H_2N(CH_3)$. a. Bz 1-o-Derivat. *Bildung.* Beim Eintragen von o-Nitrochinaldin in salzsaures $SnCl_2$ (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1701). — Lange, monokline Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und heifsem Ligroïn. — $C_{10}H_{10}N_2.HCl$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol).

b. Bz 2-m-Derivat $C_{10}H_{10}N_2 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitrochinaldin mit $SnCl_2$ (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1702; GERDEISSEN, *B.* 22, 246). — Breite Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 104—105°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Aether, leichter in Ligroïn. Die ätherische Lösung fluorescirt blaugrün. $C_{10}H_{10}N_2.HCl$. Zinnoberrothe, gekrümmte Nadeln (aus Alkohol).

c. Py-3-Amidochinaldin $C_6H_4\langle{}^{CH:C.NH_2}_{N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 180—210° von 2 g Amido-Py-4-Oxychinaldin mit 40 ccm Eisessig, der vor-

her mit HJ gesättigt wurde (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1980). — Flüssig. Siedep.: 270°. — $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Py-3,4-Nitroamidochinaldin $C_{10}H_9N_3O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(NH_2):C.NO_2}_{N\ \ \ \ \ \ \ \ \ :C.CH_3}$. *Bildung.* Aus Py-4,3-Chlornitrochinaldin und NH_3 bei 180—200° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1982). — Feine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelp.: 201°. Sublimirbar.

Py-3,4-Diamidochinaldin $C_{10}H_{11}N_3 = C_6H_4\langle{}^{C(NH_2):C.NH_2}_{N\ =\ =\ C.CH_3}$. *Bildung.* Aus Py-3,4-Nitroamidochinaldin mit Sn und HCl (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1983). — $C_{10}H_{11}N_3.HCl$ (bei 100°). Krystalle.

Oxychinaldine $C_{10}H_9NO$. Die Oxychinaldine entstehen entweder durch Schmelzen der Chinaldinsulfonsäuren oder — weniger gut — durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade von o- oder p-Amidophenol mit Paraldehyd und roher Salzsäure.

a. Bz-1-o-Oxychinaldin $OH.C_6H_3.C_3H_2N(CH_3)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. o-Chinaldinsulfonsäure mit 5 Thln. KOH (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1706). Man löst die Schmelze in Wasser, säuert die filtrirte Lösung mit H_2SO_4 an, vertreibt die schweflige Säure durch Erwärmen, giebt dann Soda hinzu und schüttelt mit Aether aus. Das in den Aether übergegangene Oxychinaldin wird mit Wasser übergetrieben. Aus o-Amidophenol, Paraldehyd und Salzsäure (DÖBNER, MILLER). Beim Erhitzen eines Gemenges von o-Nitrophenol, o-Amidophenol, Milchsäure und Vitriolöl (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 2010). — Trimetrische (HAUSHOFER, *J.* 1884, 790) Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 74°; Siedep.: 266—267°. Sublimirt schon bei 100°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Riecht in der Hitze phenolartig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Benzol, Aether und in heißem Alkohol. Wird durch CrO_3 oxydirt. Wird von Sn + HCl in Oxytetrahydrochinaldin übergeführt. Verbindet sich mit Basen und Säuren; wird aus der Lösung in Natron durch CO_2 gefällt.

Methyläther $C_{11}H_{11}NO = C_{10}H_8N.OCH_3$. *Bildung.* Aus o-Oxychinaldin, KOH und CH_3J oder besser durch Erhitzen von 2 Thln. o-Anisidin $NH_2.C_6H_4.OCH_3$ mit 3 Thln. Paraldehyd und 4 Thln. roher Salzsäure auf dem Wasserbade (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1707). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 125°; Siedep.: 282°. Der Dampf reizt zum Niesen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in heißem Benzol. — $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche, gelbe Nadeln.

b. Bz3-p-Oxychinaldin $OH.C_6H_3.C_3H_2N(CH_3)$. *Bildung.* Aus Paraldehyd, p-Amidophenol und roher Salzsäure oder durch Schmelzen der p-Chinaldinsulfonsäure mit Kali (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1708). — Spieße. Schmelzp.: 213°. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Destillirt fast unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln.

c. Bz-2-(?)β-(m?)Oxychinaldin $OH.C_6H_3.C_3H_2N(CH_3)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von β-Chinaldinsulfonsäure mit 5 Thln. KOH (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1709). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Erweicht gegen 200° und schmilzt völlig bei 232—234° Destillirt unter geringer Zersetzung. Fast unlöslich (auch in siedendem) Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. — $C_{10}H_9NO.HCl + 2H_2O$. Lange, citronengelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, citronengelbe Nadeln.

Py4-Chlor-Bz-3-Oxychinaldin. $C_{10}H_8ClNO = OH.C_6H_3.C_3HCl(CH_3)N$. **Methyläther** $C_{11}H_{10}ClNO = CH_3O.C_{10}H_7ClN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (bei 100° getrocknetem) Bz-3-Py-4-Dioxychinaldin-Bz-Methyläther mit (2 Thln.) PCl_5 (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1651). — Seideglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 100°; Siedep.: 295—302°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

(γ-)Py-4-Oxychinaldin $C_6H_4.C_3H(CH_3)N.OH + 2H_2O$ (N : CH_3 : OH = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Bei einige Minuten langem Erhitzen von β-Anilidocrotonsäureester auf 240° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 20, 947, 948; KNORR, *B.* 20, 1398). $CH_3.C(NH.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5 = C_{10}H_9NO + C_2H_5.OH$. Man kocht das Produkt mit Wasser aus. — Glänzende Prismen (aus Wasser). Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 230—231°. Nicht unzersetzt destillirbar. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmeckt intensiv bitter. 1 Thl. löst sich in 100 Thln. kaltem und in 10 Thln. kochendem Wasser. Kaum löslich in Aether, Benzol oder Ligroïn; leicht löslich in Weingeist. Brom bildet ein Additionsprodukt, das aber leicht zerfällt in HBr und Dibromoxychinaldin. Wird von Chamäleonlösung zu Acetylanthranilsäure oxydirt. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv gelbroth gefärbt. Liefert mit P_2S_5 Thiochinaldin $C_{10}H_8N.SH$. Liefert mit Chlorameisenester (und Natrium) den Ester $C_{10}H_8NO.CO_2.C_2H_5$. Mit $CHCl_3$ und Kalilauge entsteht der Aldehyd $OH.C_{10}H_7N.CHO$. Verbindet sich mit p-Diazobenzolsulfonsäure. — $C_{10}H_9NO.HCl$. Krystallinisch. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nädelchen. Schmilzt unter Zer-

setzung bei 215°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Das in Wasser schwer lösliche Chromat schmilzt bei 106—108°. — Pikrat. Feine, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 200°.

Jodmethylat $C_{10}H_9NO.CH_3J + H_2O$. *Bildung.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 140° von trockenem Natriumoxychinaldin mit CH_3J und Benzol (CONRAD, ECKHARDT, *B.* 22, 73). — Atlasglänzende, lange Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 201°. — $C_{10}H_9NO.CH_3Cl + H_2O$. Prismen. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 217°. — $(C_{10}H_9NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Methyläther $C_{11}H_{11}NO = C_{10}H_8NO.CH_3$. *Bildung.* Aus Py-4-Chlorchinaldin, CH_3ONa und Holzgeist bei 130° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 20, 954). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 82°; siedet unzersetzt bei 294—298°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Wird von verdünnter HCl bei 200° zerlegt in $CHCl_3$ und Py-4-Oxychinaldin. Wandelt sich bei 315° in das isomere Methylchinaldon um.

Methylchinaldon $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\text{——}CH\\ N(CH_3).C(CH_3)\end{matrix}$. *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen auf 315° von Oxychinaldinmethyläther (CONRAD, LIMPACH, *B.* 20, 956). Aus Py-4-Oxychinaldinjodmethylat und Ag_2O (C., L.). Lässt sich am leichtesten darstellen durch Eintragen von (1 Mol.) festem $NaHCO_3$ in eine warme, koncentrirte Lösung von Py-4-Oxychinaldinchlormethylat (CONRAD, ECKHARDT, *B.* 22, 76). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 175°. Schmeckt bitter. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und in siedendem Benzol, schwer in Aether. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv rothgelb gefärbt. Die salzsaure Lösung giebt mit $HgCl_2$ einen Niederschlag, der bei 187° schmilzt. — $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Blafsgelber Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 240°.

Jodmethylat $C_{11}H_{11}NO.CH_3J$ (bei 100°). Glänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt bei 210° zu einer rothen Flüssigkeit (CONRAD, ECKHARDT, *B.* 22, 76). Schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert mit Ag_2O Methylchinaldon $C_{11}H_{11}NO_2$.

Chinaldyläthylcarbonat $C_{13}H_{13}NO_3 = C_{10}H_8NO.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Man vertheilt Natriumoxychinaldin in Benzol und fügt Chlorameisensäureester hinzu (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1969). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 48°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol. Wird durch Alkalien oder Säuren in CO_2, Alkohol und Oxychinaldin zerlegt. — $(C_{13}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Chinaldylbenzoat $C_{17}H_{13}NO_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_8N$. *Bildung.* Aus Natriumoxychinaldin und Benzoylchlorid (C. L., *B.* 21, 1970). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 129°. — $(C_{17}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelb krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 180—190°

Dibromoxychinaldin $C_{10}H_7Br_2NO$. *Bildung.* Aus Oxychinaldin und (2 Mol.) Bromwasser, in der Kälte (EPSTEIN, *B.* 20, 949).

Tribromoxychinaldin $C_{10}H_6Br_3NO$. *Bildung.* Aus Oxychinaldin und überschüssigem Bromwasser (EPSTEIN). — Schmelzp.: 275°. Unlöslich in kochendem Weingeist. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Säuren fällbar.

Py-3-**Nitrooxychinaldin** $C_{10}H_8N_2O_3 = C_{10}H_7(NO_2)N.OH$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von 10 g Oxychinaldin mit 100 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (CONRAD, LIMPACH, *B.* 20, 950). — Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 270°. Sehr wenig löslich in siedendem Weingeist oder Benzol. Leicht löslich in koncentrirten Mineralsäuren.

Py-3-**Amidooxychinaldin** $C_{10}H_{10}N_2O = C_{10}H_7(NH_2)OH$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrooxychinaldin (CONRAD, LIMPACH, *B.* 20, 950). Oxychinaldin verbindet sich, in alkalischer Lösung, mit p-Diazobenzolsulfonsäure zu der Säure $OH.C_{10}H_7N.N_2.C_6H_4.SO_3H$, welche von $SnCl_2$ (+ HCl) in p-Anilinsulfonsäure und Amidooxychinaldin zerlegt wird (C., L., *B.* 21, 1970). — Glänzende Prismen. Zersetzt sich bei 255°, ohne zu schmelzen. Die verdünnte, wässerige Lösung fluorescirt bläulich. Liefert mit salpetriger Säure den Körper $C_{10}H_7N_3O$ (s. u.). Bei der Oxydation von Chromsäuregemisch entsteht Acetylanthranilsäure. Wird von HJ zu Amidochinaldin reducirt. — $C_{10}H_{10}N_2O.HCl + H_2O$.

Diazooxychinaldinanhydrid $C_{10}H_7N_3O = C_6H_4\langle\begin{matrix}\overset{O-N}{C.C.N}\\ N.C(CH_3)\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Amidooxychinaldin in verdünnter H_2SO_4 mit (1 Mol.) $NaNO_2$ (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1978). Nach 10 Minuten neutralisirt man mit $NaHCO_3$ und schüttelt mit Aether aus. — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Aether und Benzol). Schmilzt bei 129—131° unter Zersetzung. Liefert mit Sn + HCl Amidooxychinaldin. — $C_{10}H_7N_3O$.

HCl. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung von $C_{10}H_7N_3O$ mit alkoholischer Salzsäure.

Dioxychinaldin $C_{10}H_9NO_2$. a. Py-4-Bz-1-Dioxychinaldin. Bz-**Methyläther** $C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O = CH_3O.C_6H_3.C_3H(CH_3)N.OH + H_2O$. *Bildung.* Bei raschem Erhitzen auf 260° von o-Methoxylphenylamidocrotonsäureester (dargestellt aus Acetessigsäureäthylester und o-Anisidin) (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1654). — Lange, seideglänzende Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 229°. — $(C_{11}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzende, röthlichgelbe Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 239°.

b. Py-4-Bz-3-Dioxychinaldin. Bz-**Methyläther** $C_{11}H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_3.C_3H(CH_3)N.OH$. *Bildung.* Bei raschem Erhitzen von p-Methoxylphenylamidocrotonsäureester (dargestellt aus Acetessigester und p-Anisidin) (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1650). — Krystallinisch. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, unter geringer Zersetzung bei 290°. Wenig löslich in siedendem Wasser. — $C_{11}H_{11}NO_2.HCl$. Lange Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{11}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, orangegelbe, glänzende Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $(C_{11}H_{11}NO_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln. 100 Thle. kalten Wassers lösen 0,6 Thle.

Jodmethylat $C_{11}H_{11}NO_2.CH_3J$. *Bildung.* Durch Erhitzen der trockenen Natriumverbindung des Methyläthers mit CH_3J und Benzol auf 140—160° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1652). — Krystalle. Liefert mit Ag_2O p-Methoxylmethylchinaldon $C_{12}H_{13}NO_2$ (s. u.). — $C_{11}H_{11}NO_2.CH_3Cl$. *Bildung.* Aus dem Jodmethylat und AgCl; beim Erwärmen von p-Methoxylmethylchinaldon mit HCl (C., L.). — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 251°. — $(C_{11}H_{11}NO_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln.

p-**Methoxylmethylchinaldon** $C_{12}H_{13}NO_2$ (bei 100°). *Bildung.* Beim Behandeln des Jodmethylates $C_{11}H_{11}NO_2.CH_3J$ (s. o.) mit Silberoxyd (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1652). Entsteht auch durch Erhitzen des Jodmethylates mit Wasser und 1 Mol. $NaHCO_3$ (C., L.). — Feine, atlasglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 149°. Wenig löslich in Aether und in kaltem Wasser, leicht in siedendem Essigäther, Benzol und Alkohol. Beim Erwärmen mit HCl entsteht das Chlormethylat $C_{11}H_{11}NO_2.CH_3Cl$ (s. o.).

Dimethyläther $C_{12}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_3.C_3HN(CH_3).OCH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Py4-Dioxychinaldin-Bz-3-Methyläthers mit Natriummethylat und CH_3J auf 140° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1652). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol.

Py4-**Thiochinaldin** $C_{10}H_9NS + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(SH):CH \\ N\ :\ \dot{C}.CH_3\end{matrix}\right. + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 5 Thln. Py-4-Oxychinaldin mit 8 Thln. P_2S_5 auf 150° (ROOS, *B.* 21, 629). Man kocht das Produkt mit verdünntem Alkohol aus, fällt die Lösung durch Wasser und verdunstet das Filtrat. Den Rückstand löst man in ziemlich verdünnter Natronlauge, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt sie dann durch CO_2. — Gelbe Prismen (aus Wasser). Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 187°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{10}H_9NS.HCl$ (bei 110°). Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 205–210° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1972).

Aethyläther $C_{12}H_{13}NS = C_{10}H_8NS.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Thiochinaldin, C_2H_5ONa und C_2H_5J (ROOS). — Seideglänzende Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 56°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Chinaldinsulfonsäuren $C_{10}H_9NSO_3$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 1 Thl. Chinaldin mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure, auf dem Wasserbade, entstehen drei Sulfonsäuren, von denen etwa $^2/_3$ aus der β-Säure, fast $^1/_3$ aus der o-Säure bestehen (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1703). Man giefst die Lösung in die vierfache Menge Wasser und neutralisirt nahezu mit Soda, wodurch die β-Säure gefällt wird. Das Filtrat davon neutralisirt man mit Soda und entfernt einen Theil des Glaubersalzes durch Eindampfen. Aus dem Filtrate davon wird, durch H_2SO_4, die o-Säure gefällt. Man reinigt die Säuren durch Umkrystallisiren mit Wasser.

a. Bz1-o-Säure $SO_3H.C_6H_3.C_3H_2N(CH_3)$. Lange, flache, trikline Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1883, 1288). Leicht löslich in heifsem Wasser, in kaltem löslicher als die β-Säure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, o-Oxychinaldin. — Das Kaliumsalz ist in überschüssiger Kalilauge sehr schwer löslich.

b. Bz3-p-Säure $SO_3H.C_6H_3.C_3H_2N(CH_3)$. *Bildung.* Siehe oben. Wird leichter dargestellt durch 2stündiges Digeriren auf dem Wasserbade von 100 g Sulfanilsäure mit 80 g Paraldehyd und 100 g roher Salzsäure (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1704). Man verdampft das Produkt, wäscht den Rückstand mit Alkohol und krystallisirt ihn aus Wasser um. — Kleine, monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1883, 1288). Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. In Wasser löslicher als die o- und β-Säure. Bildet leicht übersättigte Lösungen. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, p-Oxychinaldin.

Bz2-(?)β-(m-?)Säure. *Bildung.* Siehe oben. Wird Chinaldin mit rauchender Schwefelsäure auf 130° erhitzt, so entsteht die β-Säure in weitaus überwiegender Menge (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1704). — Monokline Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1883, 1288). Schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, β-Oxychinaldin. — Das Natrium- und Kaliumsalz sind leicht löslich in Wasser, das Kaliumsalz aber schwer in Kalilauge.

Oxychinaldinsulfonsäure $C_{10}H_9NSO_4 + 2H_2O = OH.C_{10}H_7N.SO_3H + 2H_2O$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Py-4-Oxychinaldin und 4 Thln. rauchender Schwefelsäure (mit 10% SO_3) bei 110—115° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1977). — Glänzende, lange Prismen (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 283°. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,15 Thle. und bei Siedehitze 0,93 Thle. Säure. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grofse, glänzende Prismen. 100 Thle. Wasser lösen 0,54 Thle. wasserfreies Salz.

2. Py-3(β-)**Methylchinolin** $C_6H_4\langle{}^{CH:C.CH_3}_{N:\dot{C}H}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Py3-Methylchinolincarbonsäure mit Kalk auf 160° (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1715; 18, 1642). Entsteht auch, wenn ein Gemisch von Propionaldehyd und Methylal mit Salzsäuregas gesättigt wird und das Produkt mit Anilin und koncentrirter HCl erhitzt wird (MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1916). — Erstarrt im Kältegemisch zu Säulen, die bei + 10 bis 14° schmelzen. Siedep.: 250° (bei 710 mm). — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. — $C_{10}H_9N.HCl.AuCl_3$. Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 145°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{10}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 187°.

Jodmethylat $C_{10}H_9N.CH_3J$. Centimeterlange, citronengelbe Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 221° (DÖBNER, MILLER, *B.* 18, 1642).

Jodisoamylat $C_{10}H_9N.C_5H_{11}J$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 215° (D., M., *B.* 18, 1643).

3. **Lepidin** (Py-4-Methylchinolin, Cincholepidin) $C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)}_{N:CH}\rangle CH$. *Bildung.* Bei der Destillation von Cinchonin mit Kali (WILLIAMS, *J.* 1855, 550; HOOGEWERFF, DORP, *R.* 2, 1). Man sättigt ein Gemisch von Methylal und Aceton mit Salzsäuregas und erhitzt das Produkt mit einer Lösung von Anilin in koncentrirter Salzsäure (C. BEYER, *J. pr.* [2] 33, 418). Beim Glühen von Oxylepidin (s. S. 784) mit Zinkstaub (KNORR, *A.* 236, 94). Beim Glühen von 1 Thl. salzsaurer Tetrahydrocinchoninsäure mit 30 Thln. Zinkstaub im Wasserstoffstrome (WEIDEL, *M.* 3, 75). $C_{10}H_{11}NO_2 + H_2 = C_{10}H_9N + 2H_2O$. Das Produkt wird in heifser, verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung so lange mit keinen Mengen CrO_3 versetzt, als beim Erhitzen noch pyrrolartig riechende Dämpfe entweichen. Dann übersättigt man mit Kali und destillirt im Dampfstrome. Das überdestillirte Oel wird durch Kali ausgefällt, über KOH entwässert und destillirt. — *Darstellung.* Das rohe Destillationsprodukt von Chinchonin mit Kali wird fraktionnirt und die bei 250—260° siedenden Antheile in das saure Sulfat übergeführt. Man löst zu diesem Zweck 1 Thl. Lepidin in 3—4 Thln. warmen Alkohols und fügt 2 Thle. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,53) hinzu. Das auskrystallisirte Salz wird durch Kali zerlegt und das freie Lepidin in Benzol aufgenommen (HOOGEWERFF, DORP). — Flüssig. Erstarrt unter 0° krystallinisch. Siedep.: 261—263° (i. D.) (H., D.); 265,5° (i. D.) bei 746,7 mm; spec. Gew. = 1,0995 bei 0°; 1,0862 bei 20° (KRAKAU, *Ж.* 17, 362). Wenig löslich in Wasser; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol oder Ligroïn. Riecht nach Chinolin. Wird von Chromsäuregemisch sehr langsam zu Cinchoninsäure oxydirt. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, erst eine Methylpyridincarbonsäure und dann α-Pyridintricarbonsäure.

Bei der Destillation von Chinchonin oder Brucin werden zwei Lepidine erhalten, welche bei 257—259° und bei 268° sieden, von denen aber nur das bei 268° siedende Lepidin im Kältegemisch erstarrt (OECHSNER, *Bl.* 38, 546).

Salze: HOOGEWERFF, DORP. — $C_{10}H_9N.HCl$. Nadeln (W.). — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerothe Nadeln. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag, der aus heifser Salzsäure in gelbrothen, stark glänzenden, triklinen Krystallen anschiefst. Schmelzp.: 226—230° (KNORR). — $C_{10}H_9N.HCl.AuCl_3$. Hellgelbe, lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 188—190°). — $C_{10}H_9N.HNO_3$. Feine Prismen (W.). — $2C_{10}H_9N.AgNO_3$. Nadeln. — $C_{10}H_9N.H_2SO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 228—229°; 1 Thl. löst sich bei 18° in 250 Thln. und bei 78° in 90 Thln. absoluten Alkohols (KRAKAU, *Ж.* 17, 362). — $(C_{10}H_9N)_2.H_2Cr_2O_7$. Harziger Niederschlag, der beim Umrühren krystallinisch wird. Krystallisirt aus heifsem Wasser in gelben Nadeln, die sich bei 100—110° zersetzen. — Ditartrat $C_{10}H_9N.C_4H_6O_6 + H_2O$. Wird bei 100° harzig. — Pikrat $C_{10}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Komponenten in kleinen, gelben Krystallen ab. Schmelzp.: 207—208° (H., D.); 212—213° (KRAKAU).

Jodmethylat $C_{10}H_9N.CH_3J$. *Bildung.* Aus Lepidin und CH_3J (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 2, 318). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Oxydirt sich an der Luft.

Jodäthylat $C_{10}H_9N.C_2H_5J$. Prismen. Schmelzp.: 141—143° (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 2, 321).

Jodisoamylat $C_{10}H_9N.C_5H_{11}J$ (WILLIAMS). Gelbe Prismen. Schmelzp.: 158—160° (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 3, 352).

Lepamin $C_{20}H_{32}N_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Isoamyljodid auf Lepidin entsteht, aufser dem Jodid $C_{10}H_9N.C_5H_{11}J$, ein in Wasser unlöslicher Körper, der, bei längerem Kochen mit Alkalien, Lepamin liefert (WILLIAMS, *J.* 1863, 430). — Flüssig. Siedep.: 275°. Dampfdichte = 10,4 (ber. = 10,4). Verbindet sich mit C_2H_5J zu einem öligen Jodid, das bei der Destillation mit Kali eine flüssige Base liefert. — $C_{20}H_{32}N_2.2HCl$. Schmilzt unter 100°; schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{32}N_2.2HCl.PtCl_4$. Leicht zersetzbarer, klebriger, in Alkohol löslicher Niederschlag.

Dilepidin $C_{20}H_{18}N_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Lepidin mit 10procentigem Natriumamalgam (WILLIAMS, *J.* 1878, 891). — Flüssig. — $C_{20}H_{18}N_2.HNO_3$. Scharlachrothe Krystalle.

Dimethylcyaninjodid $C_{21}H_{19}N_2J$. *Bildung.* Beim Eintragen von Kali (1 Mol. auf 2 Atome Jod) in eine kochende Lösung von 2 Thln. Chinolinjodmethylat und 1 Thl. Lepidinjodmethylat in 3 Thln. Wasser (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 2, 318). $C_9H_7N.CH_3J + C_{10}H_9N.CH_3J = C_{21}H_{19}N_2J + HJ + H_2$. Das ausgefällte Harz kocht man mit Alkohol und lässt erkalten. Das Ungelöste wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Feine, grüne Nadeln. Schmelzp.: 291°. Fast unlöslich in Aether und Benzol, etwas löslich in $CHCl_3$, Aceton und Wasser. Die wässerige Lösung ist rothblau. Schwer löslich in Alkohol; die Lösung ist blau im auffallenden Lichte und violett im durchfallenden. Löst sich in Säuren mit gelblicher Farbe. Krystallisirt unverändert aus Ammoniak. Die wässerige Lösung entfärbt sich beim Durchleiten von CO_2; erwärmt man oder giefst man Alkohol hinzu, so wird die Färbung wieder hergestellt. — $C_{21}H_{19}N_2Cl + 5H_2O$. Grün. Schmilzt unter Zersetzung gegen 300°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird aus der wässerigen Lösung durch HCl gefällt (H., D., *R.* 3, 338). — $C_{21}H_{19}N_2Cl.HCl.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Diäthylcyaninjodid $C_{23}H_{23}N_2J$. *Bildung.* Durch Versetzen einer kochenden wässerigen Lösung von Chinolinjodäthylat und Lepidinjodäthylat mit Kali (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 2, 321). — Grüne Prismen. Schmelzp.: 271—273°. — $C_{23}H_{23}N_2Br$ (bei 110°). Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 290° (H., D., *R.* 3, 340).

Diamylcyaninjodid $C_{29}H_{35}N_2J + 1^1/_2 H_2O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Kalilauge in ein Gemisch aus 1 Thl. Lepidinisoamyljodid, 2 Thln. Chinolinisoamyljodid und 20 Thln. Alkohol (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 3, 352; vgl. HOFMANN, *J.* 1862, 351; NADLER, MERZ, *Z.* 1867, 343; HOOGEWERFF, DORP, *R.* 2, 28, 42, 324). — Cantharidengrüne, monokline (ARZRUNI, *R.* 3, 354) Tafeln (aus Alkohol). Bei raschem Abkühlen werden messinggelbe Krystalle erhalten (N., M.). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in warmem Alkohol. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 100°. Silberoxyd scheidet die freie Base $C_{29}H_{36}N_2O$ ab, eine zähe, bronzefarbene Masse. — $C_{29}H_{35}N_2Cl$. *Darstellung.* Aus dem Jodid und AgCl (NADLER, MERZ). — Blaue Prismen (aus heifsem Wasser). Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. — $C_{29}H_{36}N_2Cl_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. — $C_{29}H_{35}N_2J.2HCl$. Farblose Schuppen; geht bei 100° in das bronzefarbene Salz $C_{29}H_{35}N_2J.HCl$ über (N., M.). — Superjodid $C_{29}H_{35}N_2J_3$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol + Aceton). Schmelzp.: 187—189° (H., D., *R.* 3, 361). Wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton. — $C_{29}H_{35}N_2.NO_3 + H_2O$. Wird aus dem Jodid und $AgNO_3$ dargestellt (N., M.). Orthorhombische, glänzende, bronzefarbene Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Aether und in kaltem Wasser. — $C_{29}H_{35}N_2.NO_3.2HCl$. Farblose Nadeln. — $C_{29}H_{35}N_2.NO_3.HCl$. Blau. — $(C_{29}H_{35}N_2)_2SO_4 + 2H_2O$. Wird durch Auflösen des Jodids in Vitriolöl erhalten. Krystallisirt aus heifsem Wasser in blauen Nadeln.

Verbindung $C_{58}H_{68}N_4S_3O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Diamylcyaninnitrates $C_{29}H_{35}N_2.NO_3$, in alkoholischer Lösung, mit Schwefelammonium auf 100° (NADLER, MERZ). — Röthlichgelbe, monokline Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit Säuren Verbindungen, welche durch Wasser zerlegt werden. — $C_{56}H_{68}N_4S_3Cl_4.2PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag.

Cyanin $C_{30}H_{39}N_2J$. *Bildung.* Beim Behandeln von Lepidinjodisoamylat mit Kali (HOFMANN, *J.* 1862, 351; vgl. WILLIAMS, *J.* 1860, 735). $2C_{10}H_9N.C_5H_{11}J = C_{30}H_{39}N_2J + HJ$. — Metallgrün glänzende, monokline (ARZRUNI, TRAUBE, *R.* 4, 61) Prismen. Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit tiefblauer Farbe.

Schmilzt beim Erhitzen zu einer blauen Flüssigkeit und zerfällt in höherer Temperatur in Amylen, Lepidin und Isoamyljodid. $C_{30}H_{39}N_2J = C_5H_{10} + 2C_{10}H_9N + C_5H_{11}J$. Verbindet sich mit HJ zu einem gelben Salze. Liefert mit Ag_2O die freie Base, eine undeutlich krystallinische, dunkelblaue Masse, die sich in Wasser, noch leichter in Alkohol, aber nicht in absolutem Aether löst. Säuren zerstören die blaue Farbe der Lösungen des Cyanins, Alkalien stellen sie wieder her (Cyanin als Indikator bei der Alkalimetrie). Verhalten des Cyanins gegen Ozon u. s. w.: SCHÖNBEIN, *Z.* 1865, 733. — $C_{30}H_{39}N_2Cl$. Grüne, metallglänzende Prismen. — $C_{30}H_{39}N_2Cl.HCl$. Strohgelbe, sehr zerfliefsliche Nadeln. — $C_{30}H_{40}N_2Cl_2.PtCl_4$. Rhomboïdale Tafeln; schwer löslich. — $C_{30}H_{39}N_2J.HJ$. Gelbe Nadeln; unzersetzt löslich in kaltem Wasser; geht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in das Salz $C_{30}H_{39}N_2J$ über.

Chlorlepidin $C_{10}H_8ClN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxylepidin mit ($1^1/_2$ Thln.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 136—140° (KNORR, *A.* 236, 98). Man behandelt das Produkt mit Wasser, übersättigt mit Natron und destillirt das gefällte Chlorlepidin mit Wasser. — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 59°; Siedep.: 296° (kor.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Giebt mit alkoholischem Kali den Aethyläther $C_{10}H_7ClN.OC_2H_5$. Wird von HJ und Phosphor, bei 170°, zu Lepidin reducirt. Wird von Wasser bei 160° nicht angegriffen, bei 200° erfolgt aber Spaltung in HCl und Oxylepidin. — $(C_{10}H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen (aus Salzsäure).

Chlorlepidin $C_{10}H_8ClN = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)\\N:CH\end{matrix}\right\rangle CCl$ (?). *Bildung.* Aus Skatol, $CHCl_3$ und C_2H_5ONa (MAGNANINI, *B.* 20, 2612). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 54—55,2°. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 163,5 bis 164,5°. — Das schwer lösliche Pikrat schmilzt bei 208—208,5°.

Bromlepidin $C_{10}H_8BrN = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)\\N:CH\end{matrix}\right\rangle CBr$ (?). *Bildung.* Aus Skatol, $CHBr_3$ und C_2H_5ONa (MAGNANINI, *B.* 20, 2613). — Schmelzp.: 58,5—59,5°. — Das Pikrat schmilzt bei 214—215° unter Zersetzung.

Py2-Oxylepidin (γ-Methylcarbostyril) $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):CH\\N\;\text{———}\;C.OH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei längerem Stehen, in der Kälte, von Acetessigsäureanilid mit Vitriolöl oder bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade (KNORR, *A.* 236, 83). $CH_3.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_5 = C_{10}H_9NO + H_2O$. Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt, unter Abkühlen, genau mit NaOH. Der erhaltene Niederschlag wird an HCl gebunden und das auskrystallisirte Hydrochlorid durch Wasser zerlegt. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 222°; siedet unzersetzt bei 270° bei 17 mm. Destillirt an der Luft oberhalb 360°, unter Verkohlung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Leicht löslich in heifsem Alkohol. Wird von HNO_2, Essigsäureanhydrid, Phenylhydrazin, Acetylchlorid, NH_3O nicht angegriffen. Wird von sauren Reduktionsmitteln nicht angegriffen. In alkoholischer Lösung erfolgt, durch Natriumamalgam, Reduktion zu Hydrooxylepidin $C_{20}H_{20}N_2O_2$. Mit Alkohol und metallischem Natrium entstehen Tetrahydrolepidin $C_{11}H_{13}N$ und Dihydrooxylepidin $C_{10}H_{11}NO$. Geht durch Glühen mit Zinkstaub in Lepidin über. Oxydationsmittel erzeugen Cinchoninsäure. PCl_5 erzeugt Chlorlepidin. Verbindet sich nicht mit CH_3J. Mit Natriumäthylat und CH_3J entstehen zwei isomere Methyläther $C_{10}H_8NO.CH_3$. Beim Erhitzen mit P_2S_5 wird Thiolepidin $C_{10}H_8N.SH$ gebildet. Bildet mit Brom ein Dibromid, das durch Wasser in HBr und Bromoxylepidin zerlegt wird.

Methyläther $C_{11}H_{11}NO = C_{10}H_8NO.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Chlorlepidin mit Kaliummethylat, im Rohr, auf 100° (KNORR, *A.* 236, 100). Entsteht, neben einer isomeren Verbindung, aus Oxylepidin, KOH und CH_3J (KNORR). — Flüssig. Siedep.: 275—276° (kor.). Wird durch Erhitzen mit HCl (von 20%) auf 100° völlig in Oxylepidin und CH_3Cl zerlegt. Geht durch Erhitzen, im Rohr, auf 280—290°, in das isomere Methyllepidon über. — $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Feine Nädelchen oder derbe Prismen. Zersetzt sich bei 214°. Sehr schwer löslich in HCl.

Methyllepidon (Dimethylpseudocarbostyril) $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3).CH\\N(CH_3).CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxylepidinmethyläther, durch Erhitzen von Oxylepidin mit $CH_3.ONa$ und CH_3J auf 100° (KNORR, *A.* 236, 105). Durch Erhitzen von Oxylepidinmethyläther auf 280—290° (KNORR). Entsteht auch durch 8stündiges Erhitzen von Acetessigsäureäthylester mit 1 Mol. Methylanilin und längeres Digeriren des Produktes mit Vitriolöl (KNORR). Man verdünnt mit Eiswasser, sättigt mit Natron und verjagt das Methylanilin durch Destillation mit Wasser. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 130—132°; Siedep.: 290° bei 250° mm. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Sublimirbar. Schwer löslich

in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und in Säuren. Unlöslich in Alkalien. Wird von Salzsäure (bei 200°) nicht verändert. Wird von sauren Reduktionsmitteln nicht angegriffen. In alkoholischer Lösung erzeugt Natriumamalgam Hydromethyllepidon $C_{22}H_{24}N_2O_2$. Mit Alkohol und Natrium entsteht Dimethyltetrahydrochinolin. Brom liefert, in Gegenwart von $CHCl_3$, ein Additionsprodukt, das von warmem Wasser in HBr und Brommethyllepidon zerlegt wird. Starke Base; die Salze werden durch Wasser nicht zerlegt. — $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Moosartig verfilzte Fäden (aus heifser Salzsäure). Zersetzt sich bei 214—215°.

Hydromethyllepidon $C_{22}H_{24}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer kalten, alkoholischen Lösung von Methyllepidon mit Natriumamalgam (KNORR, KLOTZ, *A.* 236, 109; *B.* 19, 3301). — Schmelzp.: 268°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Alkalien. Löslich in Eisessig und in starker Salzsäure.

Brommethyllepidon $C_{11}H_{10}BrNO$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Methyllepidonlösung mit Bromwasser (KNORR, *A.* 236, 110). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Wasser und Natronlauge, leicht löslich in verdünnten Säuren.

Oxylepidinäthyläther $C_{12}H_{13}NO = C_{10}H_8NO.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorlepidin und alkoholischem Kali bei 100° (KNORR). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 51°; Siedep.: 250° bei 342 mm. — $(C_{12}H_{13}NO.HCl)_2$ (bei 100°). Nädelchen.

Hydrooxylepidin $C_{20}H_{20}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine alkoholische Lösung von Oxylepidin (KNORR, KLOTZ, *B.* 19, 3300) — Feine Nädelchen (aus starker Essigsäure). Schmelzp.; 280°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Alkalien.

Dihydrooxylepidin $C_{10}H_{11}NO$. *Bildung.* Entsteht, neben Tetrahydrolepidin, beim Eintragen von Natrium in eine siedende alkoholische Lösung von Oxylepidin (KNORR, KLOTZ, *B.* 19, 3301). Beim Destilliren des Produktes mit Wasser verflüchtigt sich nur das Tetrahydrolepidin. — Nadeln. Schmelzp.: 101°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; unlöslich in Alkalien.

Bromoxylepidin $C_{10}H_8BrNO$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Bromacetessigsäureanilid in Vitriolöl (KNORR, *A.* 236, 91). $CH_3.CO.CHBr.CO.NH.C_6H_5 = C_{10}H_8BrNO + H_2O$. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Entsteht auch beim Versetzen von Oxylepidin mit Bromwasser. — Feine, seideglänzende, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 258°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; unlöslich in Wasser; löslich in Alkalien und Säuren. Verliert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, allmählich Brom.

Tribromoxylepidin $C_{10}H_6Br_3NO$. *Bildung.* Beim Kochen von Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$ oder Cinchonin mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 entstehen Cinchoninsäure und ein Körper, welcher mit Bromwasser einen Niederschlag von Tribromoxylepidin liefert (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1991). Der Niederschlag wird mit wässeriger SO_2 gewaschen. — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 280°. Sublimirbar. Schwer löslich in kochendem Alkohol, $CHCl_3$ oder Benzol, leichter in heifsem Eisessig, kaum in Ammoniak, sehr leicht in Natronlauge.

Py2-Thiolepidin $C_{10}H_9NS = C_6H_4\Big\langle{C(CH_3).CH \atop N : C.SH}$. *Bildung.* Beim Erhitzen auf 140 bis 150° von 1 Thl. Oxylepidin mit 1 Thl. P_2S_5 (ROOS, *B.* 21, 625). Man kocht das Produkt mit Salzsäure (9 Thle. koncentrirte, 1 Thl. verdünnte Säure) aus und fällt die heifsfiltrirte Lösung mit Wasser. — Kleine, braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 253°. Sublimirt nicht unzersetzt in hellgelben Nadeln. Schmeckt sehr bitter. Unlöslich in kaltem Wasser und NH_3. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Löslich in Natronlauge und in HCl. Verbindet sich weder mit NH_3O, noch mit Phenylhydrazin. Wird von H_2O_2 in das Sulfid $C_{20}H_{16}N_2S_2$ umgewandelt.

Aethyläther $C_{10}H_8N.SC_2H_5$. Beim Erhitzen von Thiolepidin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° entsteht das Salz $C_{10}H_8N.SC_2H_5.HJ$ (ROOS, *B.* 21, 627). Dasselbe bildet lange, hellgelbe Nadeln, die bei 240° schmelzen. Der freie Aether ist flüssig. — $(C_{12}H_{13}NS.HCl)_2.PtCl_4 + {}^1/_2H_2O$. Röthliche Prismen.

Sulfid $C_{20}H_{16}N_2S_2 = C_{10}H_8N.S.S.C_{10}H_8N$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Thiolepidin mit H_2O_2 (ROOS, *B.* 21, 627). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 167°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Lepidinsulfonsäure $C_{10}H_9NSO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Homohydrocinchoninsäure $C_{11}H_{13}NO_2$ mit 6—10 Thln. H_2SO_4 auf 170—190° (WEIDEL, HAZURA, *M.* 5, 652). — Dünne, fettglänzende Blättchen (aus Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Sehr schwache Säure.

4. Py4-γ-**Methylisochinolin** $C_6H_4\langle{}^{C(CH_3):CH}_{CH \quad N}$. *Bildung.* Beim Destilliren von Dimethylhomophtalimid $\frac{(CH_3)_2.C.CO}{C_6H_4.CO}\rangle NH$ oder von $\frac{(CH_3)_2.C.CO}{C_6H_4.CO}\rangle N.CH_3$ mit Zinkstaub, im Wasserstoffstrome (LE BLANC, *B.* 21, 2300). — Bleibt bei —75° flüssig. Siedep.: 256°. — $(C_{10}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Bräunlichrothe Krystalle. Schmelzp.: 253,5°. — Das Pikrat bildet Nadeln, die bei 194—195° schmelzen.

Dichlormethylisochinolin $C_{10}H_7Cl_2N = C_6H_4\langle{}^{C(CH_3):CCl}_{CCl = N}$. *Bildung.* Entsteht, neben Chloroxymethylisochinolin, bei 4stündigem Erhitzen auf 190—200°, von 5 g α-Methylhomo-o-Phtalimid $C_6H_4\langle{}^{CH(CH_3)}_{CO.NH}\rangle CO$ mit 15 ccm $POCl_3$ (GABRIEL, *B.* 20, 2504). Man trennt beide Produkte durch Natronlauge, in welcher sich nur Chloroxymethylisochinolin löst. — Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102°.

Chloroxymethylisochinolin $C_{10}H_8ClNO = C_6H_4\langle{}^{CH(CH_3)}_{CCl : N}\rangle CO$ (?). *Bildung.* Siehe Dichlormethylisochinolin (GABRIEL). Man fällt die alkalische Lösung durch HCl. — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 224° unter Aufschäumen.

5. Bz-1-**Methylchinolin** (o-Toluchinolin) $CH_3.C_6H_3.NC_3H_3(N:CH_3 = 1:1')$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 25 g o-Nitrotoluol mit 38 g o-Toluidin, 120 g Glycerin und 100 g H_2SO_4 (SKRAUP, *M.* 2, 153). — Erstarrt nicht in einem Gemisch aus fester Kohlensäure und Aether. Siedep.: 247,3 bis 248,3° (kor.) bei 751,3 mm. Spec. Gew. = 1,0852 bei 0°; = 1,0586 bei 50°. Sehr schwer löslich in Wasser. Riecht wie Chinolin. Wird von $KMnO_4$ zu Chinolinsäure oxydirt. — $C_{10}H_9N.HCl + 2^1/_2H_2O$. Grofse, durchsichtige Prismen. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelorangegelbe Prismen. — $C_{10}H_9N.H_2SO_4$. Prismen; leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine, schwefelgelbe Blättchen. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Aether und Benzol.

Jodmethylat $C_{10}H_9N.CH_3J$. Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether (SKRAUP). Wird von Kali, schon in der Kälte, zersetzt.

Tetrahydrotoluchinolin $C_{10}H_{13}N$. *Bildung.* Durch Reduktion von Bz-1-Methylchinolin (ZIEGLER, *B.* 21, 866).

Nitrosoderivat $C_{10}H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_3.NC_3H_6(NO)$. *Bildung.* Durch Behandeln von Tetrahydrotoluchinolin mit HNO_2 (ZIEGLER). — Oel. Wird durch alkoholische Salzsäure in Bz-3-Nitrosotetrahydrotoluchinon umgewandelt.

Bz-3-**Nitrosotetrahydrotoluchinolin** $C_{10}H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_2(NO).C_3H_6.NH$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von Nitrosotetrahydrotoluchinolin $C_{10}H_{12}N_2O$ (s. o.) mit alkoholischer Salzsäure (ZIEGLER, *B.* 21, 866). — Stahlblaue, metallglänzende Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 140°.

Bz-3-**Amidotetrahydrotoluchinolin** $C_{10}H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_2(NH_2).C_3H_6.NH$. *Bildung.* Aus Bz-3-Nitrosotetrahydrotoluchinolin mit Sn und HCl (ZIEGLER, *B.* 21, 866). — Die wässerige Lösung der Base wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 166°.

Py-**Trichlortoluchinolin** $C_{10}H_6Cl_3N = CH_3.C_6H_3.NC_3Cl_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Dichloroxy-o-Toluchinolin mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 125° (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2985). Entsteht auch in kleiner Menge aus saurem malonsauren o-Toluidin und PCl_5 (R., H.). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111—112,5°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in koncentrirter Salzsäure. Liefert, beim Erhitzen mit verdünnter HCl auf 180°, Dichloroxytoluchinolin.

Oxytoluchinoline $C_{10}H_9NO = CH_3.C_6H_2(OH).NC_3H_3$. a. m-Oxytoluchinolin $(N:CH_3:OH = 1:1':3')$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. o-Toluchinolin-m-Sulfonsäure mit 2—3 Thln. NaOH und $^1/_2$ Thl. H_2O (HERZFELD, *B.* 17, 903). Die Schmelze wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Nadeln. Schmelzp.: 200°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt.

b. p-Oxytoluchinolin $(N:CH_3:OH = 1:1':4')$. *Bildung.* Beim Schmelzen von o-Toluchinolin-p-Sulfonsäure mit Natron (HERZFELD, *B.* 17, 905, 1551). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 245—248°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid röthlichbraun gefärbt.

Methyläther $C_{11}H_{11}NO = C_{10}H_8N.OCH_3$. *Bildung.* Aus Oxytoluchinolin, KOH, CH_3J und Holzgeist (HERZFELD, *B.* 17, 1551). — Flüssig. Siedep.: 225—230°. — $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 120°). Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in Wasser und Aether.

Dichloroxytoluchinolin $C_{10}H_7Cl_2NO = CH_3 . C_6H_3 . NC_3Cl_2 . OH$. a. Py2-Oxyderivate (Dichlor-o-Tolucarbostyril) (N : OH : Cl_2 = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Bei 5-stündigem Erhitzen von Trichlortoluchinolin mit verdünnter HCl auf 180° (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2985). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 287—288°. Sublimirt in Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in alkoholischem Kali. Kleine Mengen lösen sich in kochender Sodalösung, krystallisiren aber beim Erkalten wieder aus.

b. Py4-Oxyderivat (N : Cl_2 : OH = 1:2:3:4). *Bildung.* Entsteht, neben Dichloracettoluid und Trichlortoluchinolin, beim Behandeln von saurem malonsauren o-Toluidin mit PCl_5 (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2983). Man entfernt die Beimengungen durch Auskochen mit verdünnter HCl, nimmt das Ungelöste in kochender Sodalösung auf und fällt die Lösung mit HCl. — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 245°. Kaum löslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol und in heifsem Eisessig. Löst sich in kochender Sodalösung unter Bildung eines Natriumsalzes. Liefert mit PCl_5 Trichlortoluchinolin. Beim Erhitzen mit verdünnter HCl auf 160° entsteht Chlordioxytoluchinolin.

Chlordioxytoluchinolin $C_{10}H_8ClNO_2 = CH_3.C_6H_3.NC_3Cl(OH)_2$ (N : OH : Cl : OH = 1 : 2 : 3 : 4). Beim Erhitzen von Dichlor-p-Oxytoluchinolin mit verdünnter HCl auf 160° (RÜGHEIMER, HOFFMANN. *B.* 18, 2986). — Stark glänzende Blätter oder Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 276—277°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in kochendem Eisessig und in koncentrirten Mineralsäuren, in Alkalien und Soda.

Toluchinolinsulfonsäuren $C_{10}H_9NSO_3 = CH_3 . C_6H_2(SO_3H) . NC_3H_3$. a. m-Säure (N : CH_3 : SO_3H = 1 : 1' : 3'). *Bildung.* Bei 7stündigem Sieden eines Gemenges aus 50 g o-Toluidin-m-Sulfonsäure, 17 g Nitrobenzol, 85 g Glycerin und 70 g Vitriolöl (HERZFELD, *B.* 17, 903). Man giefst das Gemisch in die 6fache Menge Wasser und krystallisirt die gefällte Säure aus Wasser um.

b. p-Säure (N : CH_3 : SO_3H = 1 : 1' : 4'). *Bildung.* Bei 2½stündigem Sieden von 45 g o-Toluidin-p-Sulfonsäure mit 16 g Nitrobenzol, 50 g Glycerin und 60 g H_2SO_4 (HERZFELD, *B.* 17, 904). Bei 8—9stündigem Erhitzen von o-Toluchinolin mit der 10fachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 135—140° (HERZFELD, *B.* 17, 905, 1550). — K.$\bar{A}$. Grofse Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — Ba_2.$\bar{A}$. Rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

6. Bz-2-(m-)**Toluchinolin** $CH_3 . C_6H_3 . NC_3H_3$(N : CH_3 = 1 : 2'). *Bildung.* Entsteht, neben kleinen Mengen einer isomeren Base, aus m-Toluidin, m-Nitrotoluol, Glycerin und H_2SO_4 (SKRAUP, *M.* 3, 381) oder aus m-Toluidin, o-Nitrophenol, Glycerin und H_2SO_4 (SKRAUP, BRUNNER, *M.* 7, 140). Man stellt aus der Base zunächst das saure Sulfat und dann das Pikrat dar, das man wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Gelbliches, stark lichtbrechendes Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 259,7° (kor.) bei 747 mm. Spec. Gew. = 1,0839 bei 0°; = 1,0722 bei 20°; = 1,0576 bei 50°. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Lange, orangegelbe, glänzende Prismen. Schmelzp.: 223—224°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedender, verdünnter Salzsäure. — $C_{10}H_9N.H_2SO_4$. Kleine Krystalle. — $(C_{10}H_9N)_2.(H_2SO_4)_3 + xH_2O$. Dünne Nädelchen. Ist bei 100° wasserfrei. Beträchtlich löslich in sehr schwach wässerigem Alkohol. — Das Pikrat bildet gelbe, mikroskopische Prismen, die bei 237° schmelzen. Aeufserst schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol.

Jodmethylat $C_{10}H_9N.CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$, Lange, lichtgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol) (SKRAUP). Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in absolutem Alkohol, reichlich in Wasser. Die wässerige Lösung ist farblos, die alkoholische gelb gefärbt.

Chlortoluchinolin $C_{10}H_8ClN$. *Bildung.* Bei 6stündigem, gelindem Sieden von 9 g p-Chlor-m-Toluidin mit 5 g Nitrobenzol, 16 g Nitrobenzol und 15 g H_2SO_4 (GATTERMANN, KAISER, *B.* 18, 2603). — Nadeln. Schmelzp.: 49°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von HJ (gelöst in Eisessig) zu m-Toluchinolin (?) reducirt. — $C_{10}H_8ClN.HCl.HgCl_2$. Niederschlag. Krystallisirt aus Wasser in breiten Nadeln oder Tafeln. — $(C_{10}H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbbraune Tafeln oder breite Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Das Pikrat schmilzt bei 172°.

7. Bz3-**Toluchinolin** $CH_3.C_6H_3.C_3H_3N$(N : CH_3 = 1 : 3'). *Darstellung.* Aus p-Toluidin, p-Nitrotoluol, Glycerin und H_2SO_4 (SKRAUP, *M.* 2, 158). — Flüssig. Riecht wie Chinolin. Siedep.: 257,4—258,6° bei 745 mm; spec. Gew. = 1,0815 bei 0°; = 1,0681 bei 20°; 1,0560 bei 50°. Wird von $KMnO_4$ zu Chinolinsäure oxydirt. Mit HClO entsteht Methylchlorcarbostyril $CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\NCl.CO\end{matrix}\right.$. — $C_{10}H_9N.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_9N.HCl.ClJ$. Röthlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 112° (DITTMAR, *B.* 18, 1616). Wasser scheidet aus dem Salz die Verbindung $C_{10}H_9N.ClJ$ ab, die sich leicht in $CHCl_3$ und Alkohol löst. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe,

haarfeine Prismen; sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — $C_{10}H_9N.HJ$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 186° (MÖLLER, *A.* 242, 307). Leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_9N.H_2SO_4 + H_2O$. Prismen; äufserst leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — **Pikrat** $C_{10}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbes Pulver. Schmelzp.: 229°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, Aether und Benzol.

Jodmethylat $C_{10}H_9N.CH_3J$. Feine, gelbliche Prismen (SK.). Wird durch Kali zersetzt.

Dimethyl-Methylocyanin $C_{22}H_{21}N_2J + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle p-Toluchinolinmethyljodid, Lepidinmethyljodid, Kali (und Wasser) (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 3, 342). — Violettblaue Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 275—277°. Wenig löslich in Wasser.

Trichlortoluchinolin $C_{10}H_6Cl_3N = CH_3.C_6H_3.NC_3Cl_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Malontoluidsäure $NH(C_7H_7).CO.CH_2.CO_2H$ (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 17, 740) oder von saurem malonsauren Toluidin (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2979) mit PCl_5. — *Darstellung.* Man übergiefst 1 Mol. Malonsäure mit alkoholfreiem Aether, giefst allmählich und unter Umrühren die ätherische Lösung von 2 Mol. p-Toluidin hinzu, verdunstet den Aether und trocknet den Rückstand über H_2SO_4. Je 5 g des so dargestellten Salzes werden mit 50 ccm Benzol übergossen und allmählich 25 g PCl_5 eingetragen. Man lässt längere Zeit stehen, erwärmt dann auf dem Wasserbade und destillirt das Benzol ab. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt, die meiste freie Säure durch NaOH abgestumpft und dann destillirt. Den festen Antheil des Destillates lässt man 1 Tag mit koncentrirter Salzsäure stehen, wodurch Trichlorchinolin gelöst wird, das man aus der filtrirten Lösung durch Wasser fällt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Ungelöst bleibt Dichloracettoluid, das man abermals mit koncentrirter Salzsäure behandelt (R., H., *B.* 18, 2979). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 134°. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter HCl auf 180°, in HCl und Dichloroxytoluchinolin. Natriumäthylat erzeugt Chlordioxytoluchinolindiäthyläther. — Schwache Base; die Salze werden durch Wasser zerlegt. Verbindet sich nicht mit CH_3J.

Bz1-**Oxytoluchinolin** (Oxymethylchinolin) $C_{10}H_9NO = CH_3.C_6H_2(OH).C_3H_3N$ (N:OH:CH_3 = 1 : 1' : 3'). *Bildung.* Beim Schmelzen von Bz3-Toluchinolin-Bz1-Sulfonsäure mit $2^1/_2$ Thln. NaOH (O. FISCHER, WITTMACK, *B.* 17, 441). Beim Schmelzen von p-Toluchinolinsulfonsäure mit Natron (HERZFELD, *B.* 17, 1552). — Kleine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 95—96°. Sublimirt und destillirt unzersetzt. Riecht vanilleähnlich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, löslich in heifser Sodalösung. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Aether.

Methyläther $C_{11}H_{11}NO = C_{10}H_8NO.CH_3$. *Bildung.* Aus Oxytoluchinolin mit KOH, CH_3J und Holzgeist (HERZFELD, *B.* 17, 1553). — Flüssig. — $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Brauner, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Tetrahydrür $C_{10}H_{13}NO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bz1-Oxymethylchinolin mit Sn + HCl (O. FISCHER, WITTMACK, *B.* 17, 442). — Nadeln oder Blättchen (aus Benzol). Fast unlöslich in Ligroïn, sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Benzol.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_{12}NO(NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung des Tetrahydrürs in verdünnter H_2SO_4 mit $NaNO_2$ (O. FISCHER, WITTMACK). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Holzgeist).

Bz-3-**Methylcarbostyril** $C_{10}H_9NO = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH\,CH\\NH.CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Kochen von Bz-3-Methylchlorcarbostyril $CH_3.C_6H_3.C_3H_2ClNO$ (s. u.) mit Natronlauge (EINHORN, LAUCH, *A.* 243, 359). Man fällt die Lösung durch CO_2. — Krystallinische Fasern. Schmelzp.: 228°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Giebt mit NaClO Methylchlorcarbostyril.

Bz-3-**Methylchlorcarbostyril** $C_{10}H_8ClNO = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\NCl.CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Bz-3-Methylchinolin mit Borsäure und Chlorkalklösung (EINHORN, LAUCH, *A.* 243, 358). — Nadeln (aus Essigäther). Schmilzt unter Zersetzung bei 120,5°. Wandelt sich, beim Kochen mit Alkohol, in Bz-Chlormethylcarbostyril um. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Bz-3-Methylcarbostyril.

Bz-**Chlormethylcarbostyril** $C_{10}H_7Cl_2NO = CH_3.C_6H_2Cl\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\NCl.CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Kochen von Bz-3-Methylchlorcarbostyril mit absolutem Alkohol (EINHORN, LAUCH, *A.* 243, 359). — Schmelzp.: 281°. Schwer löslich in absolutem Alkohol. Beständig.

Py-3,4-**Dichlor-Py-2-Oxytoluchinolin** (*Dichlor-p-Tolucarbostyril*) $C_{10}H_7Cl_2NO$ $= CH_3.C_6H_3N.C_3Cl_2.OH$ (N : OH : Cl_2 = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen von Trichlor-p-Toluchinolin mit verdünnter Salzsäure auf 180° (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2981). — Feine Nädelchen. Schmilzt unter Bräunung bei 290—292°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Wird aus der Lösung in koncentrirten Mineralsäuren durch Wasser gefällt. Löst sich in Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Verbindet sich nicht mit CH_3J. Liefert kein Acetylderivat. $POCl_3$ erzeugt Trichlor-p-Toluchinolin.

Dichlordinitrooxytoluchinolin $C_{10}H_5Cl_2N_3O_5 = C_{10}H_5Cl_2(NO_2)_2NO$. *Bildung.* Beim Einleiten von HNO_3 in eine Lösung von Dichloroxytoluchinolin in Vitriolöl (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2982). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Lange, citronengelbe Nadeln mit grünem Reflex (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°.

Chlordioxytoluchinolindiäthyläther $C_{14}H_{16}ClNO_2 = CH_3.C_6H_3.NC_3Cl(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trichlortoluchinolin mit Natriumäthylat erst 2 Stunden lang auf 100° und dann 4 Stunden lang auf 130° (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2982). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 70,5—71,5°.

Toluchinolin-Bz-Sulfonsäure (*p-Methylchinolin-o-Sulfonsäure*) $C_{10}H_9NSO_3$ $= CH_3.C_6H_2(SO_3H).C_3H_3N.(N:SO_3H:CH_3 = 1:1':3')$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von 1 Thl. p-Toluidin-m-Sulfonsäure mit 3 Thln. Glycerin, 3/4 Thl. Nitrobenzol und 3 1/2 Thln. Vitriolöl (O. FISCHER, WITTMACK, *B.* 17, 441). Bei 8—9stündigem Erhitzen von p-Toluchinolin mit der 10fachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 135—140° (HERZFELD, *B.* 17, 905, 1552). — Schuppenförmige Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser. — K.Ā (bei 130°). Leicht löslich in Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ (bei 130°). — Amorph. Schwer löslich in Wasser.

8. **Base** $C_{10}H_9N$. *Bildung.* Entsteht, neben Anilin, beim Erhitzen von je 4 g Methylketol C_9H_9N mit 20—25 ccm konc. HCl 6—7 Stunden lang auf 220—230° (MAGNANINI, *B.* 20, 2609). — Flüssig. Siedep.: 250°. Riecht nach Chinolin. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{10}H_9N.HCl.AuCl_3$.

9. **Iridolin.** *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (WILLIAMS, *J.* 1856, 536; 1863, 431). — Siedep.: 252—257°; spec. Gew. = 1,072 bei 15°.

10. **Naphtylamin** s. Bd. II, S. 391.

11. **Base** $C_{10}H_9NO$ s. S. 503 (Chinin).

12. **Methylphenyloxazol** $C_{10}H_9NO$ s. S. 727.

13. 2,5-**Methylphenylthiazol** $C_{10}H_9NS = N\langle\begin{smallmatrix} C(CH_3).S \\ C(C_6H_5):CH \end{smallmatrix}$. *Bildung.* Das Hydrobromid entsteht beim Erwärmen von Thiacetamid mit ω-Bromacetophenon (HANTZSCH, *A.* 250, 269). $CH_3.CS.NH_2 + C_6H_5.CO.CH_2Br = C_{10}H_9NS.HBr + H_2O$. — Krystalle. Schmelzp.: 68,5°; Siedep.: 284° (kor.).

2,5-**Methylphenylselenazol** $C_{10}H_9NSe = N\langle\begin{smallmatrix} C(C_6H_5).Se \\ C(CH_3):CH \end{smallmatrix}$. *Bildung.* Beim Stehen von Selenbenzamid mit Chloraceton und etwas Alkohol (G. HOFFMANN, *A.* 250, 316). Man löst das Produkt in Wasser, übersättigt die filtrirte Lösung mit Soda und schüttelt mit Aether aus. — Gelbliches Oel. Siedep.: 282—283° bei 737 mm. Riecht fruchtartig. Kaum löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol u. s. w. — $(C_{10}H_9NSe.HCl)_2.PtCl_4$. Blassgelbe Nädelchen. Etwas, aber nicht unzersetzt, löslich in Wasser.

3. Basen $C_{11}H_{11}N$.

1. Py-2-**Aethylchinolin** $C_6H_4.C_3H_2(C_2H_5)N$ (N : C_2H_5 = 1 : 2). *Bildung.* Entsteht, neben Py4-Aethylchinolin, bei 2stündigem Erhitzen von Chinolinjodäthylat auf 280—290° (REHER, *B.* 19, 2996). Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen [um Naphtalin (?) u. s. w. zu entfernen], übersättigt dann mit Kali und destillirt abermals mit Wasserdämpfen. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über KOH entwässert und dann fraktionnirt. Entsteht auch beim Glühen von Py-2-Aethylchinolin-Py-4-Carbonsäure mit Natronkalk (DÖBNER, *A.* 242, 273). — Flüssig. Siedep.: 256,6 bis 258,6° (kor.) (R., *B.* 20, 2734). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$. Wird von CrO_3 (und H_2SO_4) zu Chinaldinsäure oxydirt. — $C_{11}H_{11}N.HCl.HgCl_2$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 118°. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.SnCl_2 + 2H_2O$. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Tafeln, die bei 190°, unter Aufschäumen, schmelzen. Hält $2H_2O$ (DÖBNER). Schwer löslich in Wasser. — $C_{11}H_{11}N.HCl.2AuCl_3$. Kanariengelbe Nadeln (aus heifser, konc. HCl). Schmelzp.: 142°. — **Pikrat** $C_{11}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 146—147° (R.); 148° (D.). Schwer löslich in Wasser.

Das **Jodmethylat** krystallisirt aus Alkohol in grüngelben Nadeln und schmilzt bei 180° (DÖBNER).

Tetrahydroäthylchinolin $C_{11}H_{15}N$. *Bildung.* Aus Py2-Aethylchinolin mit Sn und HCl (REHER, *B.* 19, 2998). — Flüssig. Siedep.: 259—263°. Die Lösung der Salze wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt.

2. Py-3-**Aethylchinolin** $C_6H_4.C_3H_2(C_2H_5)N$ ($N:C_2H_5 = 1:3$). *Bildung.* Durch Erhitzen von Chloräthylchinolin (s. u.) mit Eisessig, der vorher mit Jodwasserstoff gesättigt ist (BAEYER, JACKSON, *B.* 13, 121). Bei der trockenen Destillation von Py-3-Aethyl-2-Chinolincarbonsäure (KAHN, *B.* 18, 3370). — Flüssig. Siedep.: 265° bei 718 mm (K.). Gleicht dem Chinolin. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 (und H_2SO_4), β-Chinolincarbonsäure $C_9H_6N.CO_2H$. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Kleine, orangegelbe Krystalle (aus heifsem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Das **Pikrat** bildet gelbe Nadeln, die bei 163° schmelzen.

Py2-**Chloräthylchinolin** $C_{11}H_{10}ClN = C_6H_4.C_3HCl(C_2H_5)N$ ($N:Cl:C_2H_5 = 1:2:3$). *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylhydrocarbostyril (s. u.) mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ (BAEYER, JACKSON, *B.* 13, 120). Das Produkt wird in Wasser gegossen, mit Soda neutralisirt und mit Wasser destillirt. — Krystalle. Schmelzp.: 72—73°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Schwache Base. — $(C_{11}H_{10}ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle, leicht löslich in Alkohol. Heifses Wasser scheidet aus dem Salz die freie Base ab.

Aethylhydrocarbostyril $C_{11}H_{13}NO = C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH(C_2H_5)}_{NH.CO}$. *Bildung.* α-Aethyl-β-Phenylpropionsäure $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ wird nitrirt und die entstandene Nitrosäure mit Sn und HCl reducirt (BAEYER, JACKSON, *B.* 13, 119). — Kleine Krystalle (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 87—88°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser und Alkalien, sehr schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und koncentrirten Säuren. Giebt mit PCl_5 Chloräthylchinolin und Aethylcarbostyril. Indifferent. Liefert kein Platinsalz.

Aethylcarbostyril (?) $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{CH\ :\ C(C_2H_5)}_{NH\ .\ CO}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Chloräthylchinolin, bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aethylhydrocarbostyril und bleibt, nach dem Abdestilliren des Chloräthylchinolins, im Rückstande (BAEYER, JACKSON, *B.* 13, 120). — Krystalle. Schmelzp.: 168°. — $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Wird durch Wasser zersetzt.

Py2-**Chlor-3-Aethyl-4-Oxychinolin** $C_{11}H_{10}ClNO = C_6H_4\langle{}^{C(OH):C.C_2H_5}_{N=\!=\!=C.Cl}$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 14 Thln. PCl_5 in ein Gemisch aus 5 Thln. äthylmalonsaurem Anilin und 50 Thln. Benzol (RÜGHEIMER, SCHRAMM, *B.* 21, 300; vgl. *B.* 20, 1236). $C_2H_5.CH(CO_2H)_2.C_6H_5(NH_2) + 3PCl_5 = C_{11}H_{10}ClNO + 5HCl + 3POCl_3$. Man destillirt das Benzol ab, trägt den Rückstand in Wasser ein, übersättigt mit Soda und destillirt im Dampfstrome. Den alkalischen Rückstand filtrirt man und fällt das Filtrat durch HCl. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 248°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Soda. Wird von verdünnter HCl bei 150° in HCl und Dioxyäthylchinolin zerlegt.

Py 2,4-**Dioxy-3-Aethylchinolin** (Aethyloxycarbostyril) $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{C(OH):C(C_2H_5)}_{N=\!=\!=C.OH}$. *Bildung.* Bei $5\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 165° von Py-2-Chlor-3-Aethyl-4-Oxychinolin mit verdünnter HCl (RÜGHEIMER, SCHRAMM, *B.* 21, 301). — Glänzende Säulen (aus Eisessig). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. Löslich in Soda. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgelb gefärbt.

3. Py4-**Aethylchinolin** $C_6H_4.C_3H_2(C_2H_5)N$ ($N:C_2H_5 = 1:4$). *Bildung.* Siehe Py-1,2-Aethylchinolin (REHER, *B.* 19, 2999). — Flüssig. Siedep.: 271—274° (kor.) (R., *B.* 20, 2734). Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 (und H_2SO_4), Cinchoninsäure. Liefert mit Sn und HCl ein bei 271—275° siedendes Tetrahydroäthylchinolin. — Das **Zinkdoppelsalz** bildet Nadeln, die bei 195° schmelzen. — $C_{11}H_{11}N.HCl.HgCl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 154°. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Braune Blätter (aus konc. HCl). Schmilzt unter Aufschäumen bei 204°. — $C_{11}H_{11}N.HNO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 115,5°. — **Pikrat** $C_{11}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 178—180°.

Das **Jodmethylat** bildet gelbe Krystalle, die bei 149° schmelzen.

Sulfonsäure $C_{11}H_{10}N.SO_3H$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Py-1,4-Aethylchinolin und 10 Thln. rauchender Schwefelsäure bei 260° (REHER, *B.* 19, 3001). — Feine, glänzende

Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt nicht bei 315°. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol.

4. **Aethylisochinolin** $C_6H_4\langle{C(C_2H_5):CH \atop CH \;-\; N}$ (?). Bei 3stündigem Erhitzen auf 200—210° von 6 g Dichloräthylisochinolin (s. u.) mit 24 ccm Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1,4 g rothem Phosphor (GABRIEL, *B.* 20, 1207). Man destillirt das Produkt mit Natronlauge, giebt zum Destillate 10 ccm Salzsäure und fällt mit 4 g CrO_3. — Krystallmasse. Schmelzp.: 63,5—65°; Siedep.: 274—275°. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe, flache Nadeln. — $(C_{11}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangerothe, glänzende Nadeln.

Chloräthylisochinolin $C_{11}H_{10}ClN$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Dichloräthylisochinolin mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 Thl. rothem Phosphor (GABRIEL, *B.* 20, 1206). — Schmelzp.: 78—80°. Löst sich leicht in konc. HCl und wird daraus durch Wasser gefällt.

Dichloräthylisochinolin $C_{11}H_9Cl_2N = C_6H_4\langle{C(C_2H_5):CCl \atop CCl \;-\; N}$. *Bildung.* Bei 5-stündigem Erhitzen auf 200—210° von 5 g Dimethylhomophtalimid $C_6H_4\langle{C(CH_3)_2 \atop CO.NH}\rangle CO$ mit 24 ccm $POCl_3$ (GABRIEL, *B.* 20, 1206). Man verdunstet das Produkt, auf dem Wasserbade, auf $^1/_4$—$^1/_3$ des Volumens und fällt dann mit dem 3—4fachen Vol. Alkohol. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°.

5. **Base** $C_{11}H_{11}N$ (identisch mit Aethylisochinolin (?). *Bildung.* Entsteht, neben isomeren und anderen Basen, wenn man ein Gemisch aus 100 g Isobutyraldehyd und 100 g Methylal bei 0° mit Salzsäuregas sättigt und das Produkt mit 120 g Anilin und 240 g konc. HCl erhitzt. Die hierbei entstehenden Basen werden durch Wasserdampf vom Anilin befreit und dann mit 4 Thln. $ZnCl_2$ erhitzt (MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1935). — Monokline Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 64—65°; Siedep.: 267° bei 713° mm. Sehr leicht löslich in Lösungsmitteln, aufser in Wasser. — $(C_{11}H_{11}N.HCl).PtCl_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 268°. — Pikrat $C_{11}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine, gelbe Tafeln. Schmelzp.: 220°. Schwer löslich in Alkohol.

6. Py-2,3-**Dimethylchinolin** ($N : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Mol Tiglinaldehyd in ein, auf 80—85° erwärmtes, Gemisch aus 4 Mol. salzsaurem Anilin und 4 Mol. Salzsäure (von 38%) (ROHDE, *B.* 20, 1912; 22, 269). Entsteht auch in kleiner Menge beim Erhitzen eines Gemisches aus Acetaldehyd, Propionaldehyd, Anilin und Salzsäure (von 38%), im Rohr, auf 100° (ROHDE). — Tafeln oder Säulen. Schmelzp.: 66°; Siedep.: 261° bei 729 mm. Etwas löslich in Wasser, leicht in Aether und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol. Wird von CrO_3 (und H_2SO_4) zu Py-2-Methylchinolin-Py-3-Carbonsäure oxydirt. — $C_{11}H_{11}N.HCl + 2H_2O$. Glasglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Lange, orangegelbe Nadeln. Schwärzt sich bei 230°. — $C_{11}H_{11}N.HNO_3$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{11}N.H_2SO_4 + H_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Aeufserst löslich in Wasser, mäfsig in Alkohol. — $(C_{11}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangerothe Spiefse (aus Wasser). Bräunt sich bei 150°. — Das Pikrat schmilzt bei 225°.

Jodmethylat $C_{11}H_{11}N.CH_3J + {}^1/_2 H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218° (ROHDE, *B.* 22, 271). Mäfsig leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindungen $C_{25}H_{19}NO$. α-Derivat. *Bildung.* Bei 24stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Mol. Py-2,3-Dimethylchinolin mit 1 Mol. Benzil (ROHDE, *B.* 22, 268). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 173°. Geht bei 180° in das β-Derivat über. Basisch. Die Lösungen der Salze fluoresciren intensiv grün.

β-Derivat. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen des α-Derivates auf 180° oder direkt aus Py-2,3-Dimethylchinolin und Benzil bei 150° (ROHDE). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 240°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Kaum basisch.

7. Py-2,4-**Dimethylchinolin** ($N : CH_3 : CH_3 : 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Man sättigt ein Gemisch aus 120 g Paraldehyd und 200 g Aceton mit Salzsäuregas, läfst 1—2 Tage stehen, giefst dann die Flüssigkeit allmählich in die Lösung von 200 Thln. Anilin in 400 g koncentrirter Salzsäure und erwärmt einige Stunden lang im Wasserbade (C. BEYER, *J. pr.* [2] 33, 401). $C_2H_4O + C_3H_6O + C_6H_5.NH_2 = C_{11}H_{11}N + 2H_2O + H_2$. Man übersättigt mit Alkali, destillirt mit Wasserdämpfen, löst das im Destillate befindliche Oel in Alkohol und fällt mit Pikrinsäure. Den erhaltenen Niederschlag zerlegt man durch Natronlauge. Entsteht auch beim Erhitzen von Aceton mit salzsaurem Anilin und etwas $AlCl_3$ auf 180° oder besser von Aceton mit Acetanilid und etwas $ZnCl_2$ oder aus Mesityloxyd und salzsaurem Anilin bei 130° (RIEHM, *A.* 238, 4; vgl. BEYER). $C_6H_{10}O$ (Mesityloxyd) $+ C_6H_5.NH_2 = C_{11}H_{11}N + H_2O + CH_4$. Aus o-Amidoacetophenon mit Aceton und

Natronlauge (O. FISCHER, *B.* 19, 1037). Beim Erwärmen von Acetylacetonanilid (dargestellt aus Acetylaceton und Anilin) mit Vitriolöl (COMBES, *Bl.* 49, 90). $CH_3.CO.CH_2.C(NC_6H_5).CH_3 = C_{11}H_{11}N + H_2O$. — Flüssig. Siedep.: 264—265°; spec. Gew. = 1,0611 bei 15°. Wird von CrO_3 zu Aniluvitoninsäure $C_{11}H_9NO_2$ oxydirt. — $C_{11}H_{11}N.HCl$. Flache Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol (E. R.). — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.ZnCl_2 + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 200° (B.). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, fleischfarbene Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in röthlich gelben Nadeln. Schmelzp.: 229° (B.). — $C_{11}H_{11}N.H_2SO_4$. Prismen oder Nadeln. Schmilzt nicht unzersetzt bei 225—228° (R.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $(C_{11}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Lange, gelbrothe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 172° (B.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (R.). — Pikrat $C_{11}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Flache, glänzende Nadeln (aus Aceton). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 190° (B.). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Jodmethylat $C_{11}H_{11}N.CH_3J$. Nadeln. Schmelzp.: 225—226° (BEYER, *J. pr.* [2] 33, 406). Leicht löslich in Alkohol und in warmem Alkohol.

Jodäthylat $C_{11}H_{11}N.C_2H_5J$. Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214° (BEYER). Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol.

Phtalon $C_{19}H_{13}NO_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_{11}H_9N$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylchinolin mit (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid und etwas $ZnCl_2$ auf 200° (C. BEYER, *J. pr.* [2] 33, 407). Man löst das Produkt in Vitriolöl bei 100° und fällt die Lösung vorsichtig mit Wasser. — Gelbrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 237—238°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Aceton.

Oxydimethylchinolin $C_{11}H_{10}N.OH$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Dimethylchinolinsulfonsäure mit 6 Thln. NaOH und etwas Wasser (BEYER, *J. pr.* [2] 33, 409). Man löst die Schmelze in Wasser, säuert die Lösung mit H_2SO_4 an, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Soda und destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt. — Grüne Nadeln. Schmelzp.: 44°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; löslich in Alkalien und Säuren. — $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag.

Oxy-Py-2,4-Dimethylchinolin $C_{11}H_{11}NO = OH.C_6H_3\langle{C(CH_3).CH \atop N{=\!=\!=}C.CH_3}$. a. Bz1-(o-)Derivat. *Bildung.* Bei 48stündigem Erhitzen auf 170—180° von (1 Mol.) trocknem o-Amidophenolhydrochlorid mit (3 Mol.) Aceton (ENGLER, BAUER, *B.* 22, 210). $NH_2.C_6H_4.OH + 2C_3H_6O = C_{11}H_{11}NO + CH_4 + 2H_2O$. Wird in gröfserer Menge erhalten, wenn man ein Gemisch aus 1 Mol. Aceton und 1 Mol. Paraldehyd mit trocknem Salzsäuregase sättigt, 2—3 Tage stehen läfst, dann 1 Thl. ($^2/_3$ Mol.) o-Amidophenol, gelöst in 4 Thln. konc. HCl, hinzusetzt und 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt (ENGLER, BAUER). Man löst das Produkt in heifser, verdünnter Salzsäure und etwas Aceton und destillirt im Dampfstrome. Der Rückstand wird eingeengt, durch Alkali zunächst Harze gefällt und dann durch nicht überschüssige Soda Oxydimethylchinolin. Dieses löst man in Alkohol, versetzt mit konc. H_2SO_4, löst das gefällte Sulfat in Wasser, fällt mit $K_2Cr_2O_7$ und zerlegt das Chromat durch Stehenlassen mit verdünnter Sodalösung. — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 65°; Siedep.: 281°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol und Aceton, schwer in koncentrirter Natronlauge. Schmeckt intensiv bitter. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt. — $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe, seideglänzende Nadeln. — $C_{11}H_{11}NO.H_2SO_4$. Seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in heifsem, absolutem Alkohol. — $(C_{11}H_{11}NO)_2.H_2Cr_2O_7$ bei 70°). Citronengelber Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — Pikrat $C_{11}H_{11}NO.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 207°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und Benzol.

b. Bz3-p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Amidophenol und Aceton bei 130° oder aus p-Amidophenol, Aceton, Paraldehyd und HCl, wie das o-Derivat (ENGLER, BAUER, *B.* 22, 218). Man dampft die salzsaure Lösung des Produktes bis zur Krystallisation ein, zerlegt das auskrystallisirte Hydrochlorid genau durch Soda und wäscht den Niederschlag mit heifsem Wasser. — Prismen oder Täfelchen aus Alkohol). Schmelzp.: 214°. Siedet unter Zersetzung oberhalb 360°. Fast unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton. — $C_{11}H_{11}NO.HCl$. Nadeln (aus konc. HCl). Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelbe, flache Nadeln (aus verdünnter HCl). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{11}H_{11}NO)_2.H_2SO_4$. Seideglänzende Nadeln. Fast unlöslich in heifsem absolutem Alkohol. — Pikrat

$C_{11}H_{11}NO.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Blättchen oder Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 225° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol.

Dimethylchinolinsulfonsäure $C_{11}H_{10}N.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dimethylchinolin mit 3 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100—130° (BEYER, *J. pr.* [2] 33, 408). — Rhombische Tafeln oder flache Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Die Salze sind meist leicht löslich.

8. Py-3, 4-**Dimethylchinolin** $C_6H_4.C_3(CH_3)_2N$ ($N : CH_3 : CH_3 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Bei der Destillation von Py-2-Oxy-Py-3,4-Dimethylchinolin ($N : OH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 4$) über glühenden Zinkstaub (KNORR, *A.* 245, 362). — Krystallmasse. Schmelzp.: 65°; Siedep.: 290° (i. D.) bei 737 mm. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Flache Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Zersetzt sich bei 234—240°. — $C_{11}H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Spiefsige Krystallgruppen (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 177°. — $(C_{11}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Glänzende, rothe Nadeln. — Pikrat $C_{11}H_{11}N.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 205°.

Jodmethylat $C_{12}H_{14}NJ = C_{11}H_{11}N.CH_3J$. *Bildung.* Aus Py-3,4-Dimethylchinolin und CH_3J (KNORR, *A.* 245, 364). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—191°.

Py-2-**Chlordimethylchinolin** $C_{11}H_{10}NCl = C_6H_4.C_3Cl(CH_3)_2N$ ($N : Cl : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Erhitzen von 3 g Py-2-Oxy-Py-3,4-Dimethylchinolin ($N : OH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 4$) mit 5 g PCl_5 auf 180° (KNORR, *A.* 245, 360). — Krystalle. Schmelzp.: 131°. Geht, beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, wieder in Py-2-Oxydimethylchinolin über. Schwache Base. — $(C_{11}H_{10}NCl.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Orangefarbene Krystalle (aus Salzsäure).

Py-2-**Oxy**-Py-3,4-**Dimethylchinolin** (βγ-Dimethylcarbostyril) $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4.C_3(CH_3)_2N.OH$ ($N : OH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 4$). *Bildung.* Bei längerem Stehen einer Lösung von Methylacetessiganilid in Vitriolöl (KNORR, *A.* 245, 359). $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.NH(C_6H_5) = C_{11}H_{11}NO + H_2O$. Man giefst in Eiswasser, löst den Niederschlag in koncentrirter Salzsäure, zersetzt das gebildete Hydrochlorid durch Wasser und krystallisirt die freie Base aus Eisessig um. — Schmelzp.: 262°. Sehr schwer löslich in heifser Natronlauge. Entfärbt Bromwasser, in der Kälte, nicht. Die Salze werden durch Wasser völlig zerlegt.

Sulfonsäure $C_{11}H_{11}N.SO_4 = C_{11}H_{10}NO.SO_3H$. *Bildung.* Beiim Erhitzen von Py-3,4-Dimethyl-Py-2-Oxychinolin mit Vitriolöl auf 200° (KNORR, *A.* 245, 359). — Schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure, löslich in Wasser. — $Ba(C_{11}H_{10}NSO_4)_2$. Krystallinisch.

9. **Dimethylchinolin** $(CH_3)_2.C_6H_2.C_3H_3N$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemisches von o-Xylidin, Nitrobenzol, Glycerin und Vitriolöl (BEREND, *B.* 17, 1489). — Flüssig. Siedep.: 273—274°. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Niederschlag, aus hellgelben, mikroskopischen Nadeln bestehend. — $C_{11}H_{11}N.H_2SO_4 + xH_2O$. Glänzende Prismen.

10. Bz-1,3-**Dimethylchinolin** $(CH_3)_2.C_6H_2.C_3H_3N$. *Bildung.* Aus m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$), Nitrobenzol, Glycerin und Vitriolöl (BEREND, *B.* 17, 2716). — Flüssig. Siedep.: 268—269° (kor.); spec. Gew. = 1,0665 bei 4°. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus gelben Nadeln bestehend. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $C_{11}H_{11}N.H_2SO_4$. Kleine Nadeln.

Identisch mit dem Kryptidin aus Xylidinakroleïn (S. 795).

Sulfonsäure $C_{11}H_{10}N.SO_3H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Dimethylchinolin mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 160—170° (BEREND, *B.* 17, 2716). — Wird aus der Lösung in Alkohol, durch Ligroïn, in mikroskopischen Nadeln gefällt. Schmelzp.: 165—166°.

11. Bz-1,4-**Dimethylchinolin** $(CH_3)_2.C_6H_2.C_3H_3N$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemisches aus 20 g p-Xylidinsulfat, 20 g Nitrobenzol, 100 g Glycerin und 80 g Vitriolöl (LELLMANN, ALT, *A.* 237, 308; vgl. BEREND, *B.* 18, 3165). — Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln, die bei 4—5° schmelzen. Siedep.: 265° bei 736 mm; spec. Gew. = 1,070 bei 21°. Wird durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 170° zu Bz-1-Methylchinolin-Bz-4-Carbonsäure oxydirt. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Eigelber Niederschlag; kleine, gelbe Nadeln (aus Wasser). — $(C_{11}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Kleine, orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 149°.

Sulfonsäuren $C_{11}H_{11}NSO_3$. a. m-Säure ($CH_3 : SO_3H : CH_3 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen von 25 g Xylidinsulfonsäure (dargestellt durch Nitriren von p-Xylolsulfonsäure u. s. w.) mit 15 g Nitrobenzol, 40 g Glycerin und 60 g Vitriolöl (NÖLTING, FRÜHLING, *B.* 21, 3156). — Kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in verdünnter Essigsäure. — $K.\bar{A} + H_2O$. Sehr leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser.

b. p-Säure ($CH_3 : SO_3H : CH_3 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Aus Bz 1,4-Dimethylchinolin

und rauchender Schwefelsäure; beim Erhitzen der p-Xylidinsulfonsäure ($CH_3:NH_2:CH_3:SO_3H = 1:2:4:5$) mit Nitrobenzol, Glycerin und H_2SO_4 (NÖLTING, FRÜHLING, *B.* 21, 3157). — K.Ā. Feine Nadeln oder Blättchen. — Ba.$\bar{A}_2$ + 1 und $2H_2O$. Ziemlich leicht lösliche, perlmutterglänzende Blättchen.

12. Bz 1-Py 2-(o-)**Methylchinaldin** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{N\ :\ C.CH_3}$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemenges aus Paraldehyd, o-Toluidin und roher Salzsäure auf dem Wasserbade (DÖBNER, MILLER, *B.* 16, 2469). — Flüssig. Siedep.: 252°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser. — $(C_{11}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe, gekrümmte Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Jodmethylat $C_{11}H_{11}N.CH_3J$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 221° (MÖLLER, *A.* 242, 309). — Die freie Base, aus dem Jodmethylat durch Kali abgeschieden, bildet gelbe Flocken, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen. Bei der trockenen Destillation derselben wird Methylchinaldin regenerirt. — $(C_{11}H_{11}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gekrümmte, gelbe Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{11}H_{11}N.CH_3Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus heifsem Wasser). — $(C_{11}H_{11}N.CH_3)_2.H_2Cr_2O_7$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in orangegelben Nadeln.

Jodäthylat $C_{11}H_{11}N.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus Methylchinaldin und C_2H_5J bei 140° (MÖLLER, *A.* 242, 310). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 228—229°. — $(C_{11}H_{11}N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. — $C_{11}H_{11}N.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Citronengelbe Blättchen; schwer löslich in kaltem Wasser.

Bz-1-**Methyl**-Py-4-**Oxychinaldin** $C_{11}H_{11}NO + H_2O = CH_3.C_6H_3\langle{}^{C(OH):CH}_{N\qquad C.CH_3}$ + H_2O. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylalkohol und etwas (s-)o-Ditolylharnstoff, bei raschem Erhitzen auf 240—250° von o-Tolylamidocrotonsäureester (dargestellt aus Acetessigester und o-Toluidin) (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 524). $CH_3.C(NH.C_7H_7):CH.CO_2.C_2H_5 = C_2H_5.OH + C_{11}H_{11}O$. — Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 260—261°. Sehr schwer löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. — $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Hellgelbe Nädelchen, leicht löslich in kochendem Wasser oder Weingeist.

13. Bz-1-Py-4-**Dimethylchinolin** $CH_3.C_6H_3.C_3H_2(CH_3)N$ ($N:CH_3:CH_3 = 1:4:1'$). *Bildung.* Bei der Destillation von oγ-Dimethylcarbostyril (s. u.) mit Zinkstaub (KNORR, *A.* 245, 369). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 273—274° (i. D.) bei 751 mm. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Schmilzt unter Zersetzung gegen 220°. — $C_{11}H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Glänzende Rauten oder gebogene Nadeln (aus Salzsäure). Schmelzp.: 181°.

Py 2-**Oxy**-Bz 1-Py 4-**Dimethylchinolin** (oγ-Dimethylcarbostyril) $C_{11}H_{11}NO = CH_3.C_6H_3.C_3H(CH_3)N.OH$ ($N:OH:CH_3:CH_3 = 1:2:4:1'$). *Bildung.* Acetessigester verbindet sich bei 160° mit o-Toluidin zu Acetessigsäuretoluid, das von Vitriolöl in Oxydimethylchinolin umgewandelt wird (KNORR, *A.* 245, 368; *B.* 17, 542). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in Wasser; unlöslich in Ammoniak und kohlensauren Alkalien. — $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Zersetzt sich bei 220°.

14. Bz 2-Py 2-m-**Methylchinaldin** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{N\ :\ C.CH_3}$. *Bildung.* Aus Paraldehyd, m-Toluidin und roher Salzsäure (DÖBNER, MILLER, *B.* 16, 2471). — Nadeln. Schmelzp.: 61°; Siedep.: 264—265°. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $(C_{11}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Zolllange, orangerothe, derbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Kaum löslich in kaltem Wasser.

15. Bz 3-Py 2-p-**Methylchinaldin** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{N\ :\ C.CH_3}$. *Bildung.* Aus Paraldehyd, p-Toluidin und roher Salzsäure (DÖBNER, MILLER, *B.* 16, 2470). — Grofse, trimetrische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 60°; Siedep.: 266—267° (D., M.). Schmelzp.: 55°; Siedep.: 259—261° (JACOBSEN, REIMER, *B.* 16, 2603). Riecht anisartig. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Feine Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem. — $(C_{11}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Eigelbe, lange Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Jodmethylat $C_{11}H_{11}N.CH_3J$. Citronengelbe Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 236—237° (MÖLLER, *A.* 242, 311). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{11}H_{11}N.CH_3Cl)_2PtCl_4$. Feine, orangegelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). — $C_{11}H_{11}N.CH_3Cl.AuCl_3$. Feine, citronengelbe Nadeln. — $(C_{11}H_{11}N.CH_3)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln.

p-**Methylchinophtalon** $C_{19}H_{13}NO_2 = C_{11}H_9N.C_2O_2.C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylchinaldin mit Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ auf 200° (JACOBSEN, REIMER, *B.* 16, 2603). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Vitriolöl. Liefert, beim Erwärmen mit verdünnter HNO_3, Phtalsäure und eine Pyridincarbonsäure (?).

Bz-3-**Methyl**-Py-4-**Oxychinaldin** $C_{11}H_{11}NO + H_2O = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(OH):CH\\ N\text{———}C.CH_3\end{matrix}\right.$ $+ H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylalkohol und etwas (s-)p-Ditolylharnstoff, bei raschem Erhitzen auf 240—250° von p-Tolylamidocrotonsäureester (dargestellt aus Acetessigsäureäthylester und p-Toluidin) (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 525). $CH_3.C(NH.C_7H_7):CH.CO_2.C_2H_5 = C_2H_5.OH + C_{11}H_{11}NO$. — Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 274—275°. Leicht löslich in siedendem Wasser. — $C_{11}H_{11}NO.HCl$ (bei 100°). Feine Nädelchen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $(C_{11}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelbe, glänzende Prismen. Das entwässerte Salz schmilzt bei 228°.

16. Bz-2, Py-4-**Dimethylchinolin** $CH_3.C_6H_3.C_3H_2(CH_3)N$ (N : CH_3 : CH_3 = 1 : 4 : 2'). *Bildung.* Bei der Destillation von mγ-Dimethylcarbostyril (s. u.) mit Zinkstaub (KNORR, *A.* 245, 371). — Rothes Oel. Siedep.: etwa 283° (i. D.) bei 750 mm. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Rothbraune Prismen (aus heifser Salzsäure). Zersetzt sich bei 227°.

Py 2-Bz 2-Py 4-**Dioxychinolin** (mγ-Dimethylcarbostyril) $C_{11}H_{11}NO = CH_3.C_6H_3.C_3H(CH_3).N.OH$ (N : OH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 2'). *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle m-Toluidin und Acetessigester auf 150° und Behandeln des Produktes mit Vitriolöl (KNORR, *A.* 245, 370). — Schmelzp.: 220°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heifsem Wasser. — Das Platindoppelsalz krystallisirt aus Salzsäure in gelben Nadeln, die sich bei 233—234° zersetzen.

17. Bz 3-Py 4-**Dimethylchinolin** $CH_3.C_6H_3.C_3H_2(CH_3)N$ (N : CH_3 : CH_3 = 1 : 4 : 3'). *Bildung.* Bei der Destillation von pγ-Dimethylcarbostyril (N : OH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 3') mit 10—15 Thln. Zinkstaub (KNORR, *A.* 245, 366). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 280° (i. D.) bei 754°. Kaum löslich in Wasser; leicht in Alkohol und Aether. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gebogene Nadeln (aus koncentrirter Salzsäure). Zersetzt sich bei 231°. — $C_{11}H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 192°. — $(C_{11}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich, rasch erhitzt, gegen 150°. — Pikrat $C_{11}H_{11}N.C_6H_3N_3O_7$. Feine Nädelchen (aus heifsem Alkohol). Zersetzt sich gegen 230°.

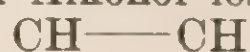
Py 2-Oxy-Bz 3-Py 4-**Dimethylchinolin** (pγ-Dimethylcarbostyril) $C_{11}H_{11}NO = CH_3.C_6H_3.C_3H(CH_3)N.OH$ (N : OH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 3'). *Bildung.* Acetessigester und p-Toluidin vereinigen sich bei 160° zu Acetessigsäuretoluid, das von Vitriolöl in Oxydimethylchinolin umgewandelt wird (KNORR, *A.* 245, 365). — Platte, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 249—250°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Schwer löslich in Alkalien; wird daraus durch CO_2 gefällt.

18. **Dispolin.** *Bildung.* Bei der Destillation von Cinchonin (WILLIAMS, *Z.* 1867, 428). — Oelig. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Tetrachlordispolin $C_{11}H_7Cl_4N$. *Bildung.* Entsteht, neben Hexachlorhydrocinchonin, beim Einleiten von Chlor in eine salzsaure Lösung von Hydrocinchonin (ZORN, *J. pr.* [2] 8, 303) (ZORN nennt den Körper Tetrachlorkryptidin). Wird vom Hexachlorhydrocinchonin durch alkoholfreien Aether getrennt, in welchem dieses unlöslich ist. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 135°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether.

19. **Kryptidin.** *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (WILLIAMS, *J.* 1856, 537). — Siedep.: 274°.

Dasselbe (?) **Kryptidin** entsteht bei der trocknen Destillation von Xylidinakroleïn (LEEDS, *B.* 16, 289). — Flüssig. Siedep.: 270°. — $C_{11}H_{11}N.HCl$. Feine, dünne Tafeln. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. — Das Platindoppelsalz bildet feine, gelbe Krystalle, die sich in Wasser und Alkohol lösen.



20. **Methylphenylpyrrol** $C_6H_5.\overset{|}{C}.NH.\overset{|}{C}.CH_3$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von Acetophenonaceton mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak auf 150° (PAAL, *B.* 18, 370). $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5 + NH_3 = C_{11}H_{11}N + 2H_2O$. — Stark glänzende Blätter. Schmelzp.: 101°. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth. Versetzt man die eisessigsaure Lösung mit einer Lösung

von Isatin in Vitriolöl und erwärmt, so färbt sich die Lösung purpurroth. Bildet mit Kalium die Verbindung $C_{11}H_{10}N.K$. — Das Pikrat ist dunkelroth und wird schon durch kaltes Wasser zersetzt.

Allylmethylphenylpyrrol $C_{14}H_{15}N = N(C_3H_5).C_{11}H_{10}$. *Bildung.* Methylphenylallylpyrrolcarbonsäure zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Allylmethylphenylpyrrol (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2595). $N(C_3H_5).C_{11}H_9.CO_2H = CO_2 + C_{14}H_{15}N$. — Blätter. Schmelzp.: 52°; Siedep.: 277—278°. Mischt sich mit Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Eisessig.

Phenylmethylphenylpyrrol $C_{17}H_{15}N = N(C_6H_5).C_{11}H_{10}$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Methyldiphenylpyrrolcarbonsäure (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2596). — Grofse Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Benzol und Ligroïn.

Tolylmethylphenylpyrrol $C_{18}H_{17}N = CH_3.C_6H_4.N.C_{11}H_{10}$. a. o-Verbindung. Bei der trocknen Destillation der Methylphenyl-o-Tolylpyrrolcarbonsäure (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2596). — Blätter. Schmelzp.: 44°. Siedep.: 325—328°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

b. p-Verbindung. *Bildung.* Wie die isomere o-Verbindung (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2597). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91°. Siedet oberhalb 350°. Leicht löslich in Benzol und Ligroïn.

Naphtylmethylphenylpyrrol $C_{21}H_{17}N = N(C_{10}H_7).C_{11}H_{10}$. a. α-Verbindung. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der α-Methylphenylnaphtylpyrrolcarbonsäure (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2598). — Blättchen. Schmelzp.: 74°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn.

b. β-Verbindung. *Bildung.* Wie die α-Verbindung (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2599). — Feine Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in Alkohol. Benzol und Ligroïn.

21. **Menaphtylamin** s. Bd. II, S. 399, 408.

4. Basen $C_{12}H_{13}N$.

1. **Cumochinolin** (Bz2-Isopropylchinolin) $(CH_3)_2.CH.C_6H_3.C_3H_3N$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von (1 Thl.) Chlorcumochinolin (s. u.) mit 25 Thln. Eisessig, der vorher, in der Kälte, mit Jodwasserstoffgas gesättigt wurde, auf 220—240° (WIDMAN, *B.* 19, 267). Man versetzt das Produkt mit SO_2, übersättigt dann mit Natron und destillirt. Das übergegangene Oel reinigt man durch Kochen mit $KMnO_4$ und dann mit verdünnter H_2SO_4. — Stark riechende Flüssigkeit. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 219—220°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Chromat schmilzt bei etwa 92°. — Das Pikrat bildet gelbe, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 205—206°.

Jodmethylat $C_{12}H_{13}N.CH_3J$. Gelbe, feine Nadeln. Schmelzp. 200° (WIDMAN).

Chlorcumochinolin (Bz2-Isopropyl-Py2-Chlorchinolin) $C_{12}H_{12}ClN = C_3H_7.C_6H_3\langle{CH:CH \atop N:CCl}$. *Bildung.* Bei dreistündigem Erhitzen von α-Oxycumochinolin mit der theoretischen Menge PCl_5 und einigen Tropfen $POCl_3$ auf 130—140° (WIDMAN, *B.* 19, 265). — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in Wasser, äufsert leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird aus den Lösungen in starken Säuren durch Wasser gefällt. Wird von jodwasserstoffhaltigem Eisessig bei 240° in Cumochinolin umgewandelt. Bleibt beim Aufkochen mit Holzgeist und Kali unverändert. Wird von $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, sehr schwer angegriffen. — $(C_{12}H_{12}ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, monokline Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 138°.

α-Oxycumochinolin $C_{12}H_{13}NO$ s. Cumostyril Bd. II, S. 917.

2. **Py-2-Isopropylchinolin** $C_6H_4\langle{CH:CH \atop N:C.CH(CH_3)_2}$. *Bildung.* Beim Glühen der Py-2-Isopropylchinolin-Py-4-Carbonsäure mit Natronkalk (DÖBNER, *A.* 242, 279). Entsteht auch in kleiner Menge, wenn in ein Gemisch aus Acetaldehyd und Isobutyraldehyd bei 0° Salzsäuregas eingeleitet wird und das Kondensationsprodukt mit Anilin und konc. HCl erwärmt wird (MILLER, *B.* 20, 1909). — Chinolinartig riechendes Oel. Siedep.: 255° (D.). — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). — Pikrat $C_{12}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Grofse, gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°.

3. **Py-3-Isopropylchinolin** $C_6H_4.C_3H_2N(C_3H_7)$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Isopropylchinolincarbonsäure (SPADY, *B.* 18, 3383). — Erstarrt im Kältegemisch

krystallinisch und schmilzt bei + 10°. Siedep.: 275—280° bei 715 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $(C_{13}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, feine Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — $(C_{13}H_{13}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Breite, goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, lange Nadeln.

4. Py 3,2-**Methyl-α-Aethylchinolin** $C_6H_4\langle{}^{CH:C.CH_3}_{N:C.C_2H_5}$. *Bildung.* Man giefst in ein abgekühltes Gemisch aus (1 Mol.) Anilin und der doppelten Menge koncentrirter Salzsäure allmählich (2 Mol.) Propionaldehyd, erhitzt dann 3 Stunden lang auf dem Wasserbade und fällt mit Kali. Die freie Base wird durch Aether ausgezogen, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand fraktionnirt (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1714). — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 56°; Siedep.: 268—269° bei 711 mm. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 (und Schwefelsäure), Methylchinolincarbonsäure ($N : CO_2H : CH_3 = 1 : 2 : 3$). Wird von Sn + HCl in eine Tetrahydrobase $C_{12}H_{17}N$ umgewandelt. — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, feine Nadeln oder monokline Krystalle (aus Wasser). — $(C_{12}H_{13}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelbbraune, kleine Prismen. — Pikrat $C_{12}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Krystalle (aus Wasser).

Jodmethylat $C_{12}H_{13}N.CH_3J$. *Bildung.* Aus Methyläthylchinolin und CH_3J (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1715). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 196°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol.

5. Py-2-**Chlor-3-Aethyl-4-Oxy**-Bz 1-(o-)**Toluchinolin** $C_{12}H_{12}ClNO = CH_3.C_6H_3\langle{}^{C(OH):C.C_2H_5}_{N\quad C.Cl}$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 13 g PCl_5 in 5 g äthylmalonsaures o-Toluidin, das mit 50 g Benzol übergossen ist (RÜGHEIMER, SCHRAMM, *B.* 21, 301). — *Darstellung.* Wie bei Py-2,3,4-Chloräthyloxychinolin. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225—225,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Py-2,4-**Dioxy-3-Aethyl-o-Toluchinolin** (Aethyloxycarbostyril) $C_{12}H_{13}NO_2 = CH_3.C_6H_3\langle{}^{C(OH):C.C_2H_5}_{N=\!=C.OH}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Py-2,3,4-Chloräthyloxy-o-Toluchinolin mit verdünnter HCl auf 165° (RÜGHEIMER, SCHRAMM, *B.* 21, 302). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 217,5—220° unter Bräunung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton und Eisessig.

6. Py-2-**Aethyl**-Bz-3-(p-)**Toluchinolin** $CH_3.C_6H_3.C_3H_2N.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Destilliren von Bz-3-Methylchinolin-Py-2-Aethyl-3-Carbonsäure $CH_3.C_6H_3.C_3HN(C_2H_5).CO_2H$ (HARZ, *B.* 18, 3395). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 59—60°; Siedep.: 270° bei 718 mm. Sehr leicht löslich in Aether und Ligroïn. — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, gelbrothe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Pikrat bildet gelbe, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 244—245°. Sehr schwer löslich in Wasser.

7. Py-2,3,4-**Trimethylchinolin** $C_6H_4.C_3N(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen der Verbindung $CH_3.CO.C(CH_3).C(N.C_6H_5).CH_3$ [dargestellt aus Methylacetylaceton $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.CH_3$ und Anilin] mit Vitriolöl (COMBES, *Bl.* 49, 91). — Schmilzt gegen 65°; Siedep.: 285°. — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$.

8. Bz 1,3,4-**Trimethylchinolin** $(CH_3)_3.C_6H.C_3H_3N$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von s-Amidopseudocumol, Nitrocumol, Glycerin und Vitriolöl (BEREND, *B.* 18, 376). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 43°; Siedep.: 285—287°. Ungemein löslich in Lösungsmitteln. — $(C_{12}N_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Sehr schwer lösliche, orangerothe Nadeln. — $C_{12}H_{13}N.HNO_3$. Asbestähnliche Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{13}N.H_2SO_4$. Prismen.

9. o-**Dimethylchinaldin** $(CH_3)_2.C_6H_2\langle{}^{CH:CH}_{N:C.CH_3}$. *Bildung.* Aus o-Xylidin, Aldehyd und Salzsäure (MERZ, *B.* 17, 1158). — Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1884, 790). — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln.

10. Bz-1,3-Py 2-**Dimethylchinaldin** $(CH_3)_2.C_6H_2.C_3H_2N(CH_3)$. *Bildung.* Man giefst 75 g Paraldehyd in ein abgekühltes Gemisch aus 50 g (a-)m-Xylidin und 125 g konc. HCl, erhitzt 2 Stunden lang auf dem Wasserbade, fügt dann 2 l Wasser hinzu, filtrirt und destillirt das mit NaOH übersättigte Filtrat. Das feste Destillat wird getrocknet und fraktionnirt (PANAJOTOW, *B.* 20, 32). — Monokline Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 46°; Siedep.: 260° bei 719 mm. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Wird von CrO_3 (und Schwefelsäure) in eine Carbonsäure $C_{11}H_{11}N.CO_2H$ umgewandelt. Beim Erwärmen mit Chloral entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{12}Cl_3N$. — $C_{12}H_{13}N.HCl$. Nadeln. — $(C_{12}H_{13}N.$

$HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser und in verdünnter HCl. — $C_{12}H_{13}N.HNO_3$. Trikline Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_{13}N.H_2SO_4 + H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. — $(C_{12}H_{13}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln. — Pikrat $C_{12}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 185°.

Jodmethylat $C_{12}H_{13}N.CH_3J + H_2O$. Kleine, gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether (PANAJOTOW, *B.* 20, 34).

Py-4-**Chlordimethylchinaldin** $C_{12}H_{12}ClN = (CH_3)_2.C_6H_2\langle{}^{CCl:CH}_{N\,:\,C.CH_3}$. *Bildung.* Aus Py-4-Oxydimethylchinaldin mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ bei 130° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 527). — Lange, flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 114°; Siedep.: 297—298°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $(C_{12}H_{12}ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlich gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

Nitrodimethylchinaldin $C_{12}H_{12}N_2O_2 = C_{12}H_{12}N(NO_2)$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von 5 g Dimethylchinaldin in ein abgekühltes Gemisch aus 50 g rauchender Salpetersäure und 30 g Vitriolöl (PANAJOTOW, *B.* 20, 35). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$. — $(C_{12}H_{12}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Krystalle.

Amidodimethylchinaldin $C_{12}H_{14}N_2 = C_{12}H_{12}N.NH_2$. *Bildung.* Aus Nitrodimethylchinaldin und salzsaurem Zinnchlorür (PANAJOTOW, *B.* 20, 36). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol).

Py-4-**Phenylamidodimethylchinaldin** $C_{18}H_{18}N_2 = (CH_3)_2.C_6H_2\langle{}^{C(NH.C_6H_5)}_{N\,:\,C(CH_3)}\rangle CH_3$. *Bildung.* Bei 10 Minuten langem Erhitzen von Py-4-Chlordimethylchinaldin mit Anilin auf 185° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 528). — Säulenförmige Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150°.

Py-4-**Oxydimethylchinaldin** $C_{12}H_{13}NO + H_2 = (O\,CH_3)_2.C_6H_2\langle{}^{C(OH):CH}_{N=\!=\!=C.CH_3}$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylalkohol und etwas s-Dixylylharnstoff, beim Erhitzen von m-Xylyl-β-Amidocrotonsäureester $CH_3.C(NH.C_8H_9):CH.CO_2.C_2H_5$ (dargestellt aus Acetessigsäureester und (a-)m-Xylidin) auf 240° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 526). — Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 263—264°. Kaum löslich in Aether und Benzol, leicht in Alkohol. — Das Platindoppelsalz ist ein blassgelber Niederschlag, der, nach dem Trocknen, bei 282° unter Zersetzung schmilzt.

Dimethylchinaldinsulfonsäure $C_{12}H_{13}NSO_3 = C_{12}H_{12}N.SO_3H$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen auf 120—130° von 5 g Dimethylchinaldin mit 30 g Pyroschwefelsäure (PANAJOTOW, *B.* 20, 36). — Kleine, gelbliche Nadeln (aus verdünnter HCl). Schmilzt nicht bei 260°. Unlöslich in kaltem Wasser und in kalter Salzsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln.

11. Bz-3-Py 2,4-**Trimethylchinolin** (Py 2,4-p-Toluchinolin) $CH_3.C_6H_3.C_3H(CH_3)_2$. *Bildung.* Man sättigt ein Gemisch aus 40 g Aceton und 30 g Paraldehyd bei 0° mit Salzsäuregas, läfst 12 Stunden bei 0° stehen, giebt dann 65 g p-Toluidin und 130° rauchender Salzsäure hinzu und erhitzt 6—8 Stunden lang auf dem Wasserbade (PFITZINGER, *J. pr.* [2] 38, 41). Man destillirt das Produkt mit Wasser und dann mit Natronlauge. Das ölige Destillat wird in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung durch eine heifsgesättigte, alkoholische Pikrinsäurelösung gefällt. Entsteht auch beim Erwärmen der Verbindung $CH_3.CO.CH_2.C(N.C_7H_7)CH_3$ (dargestellt aus Acetylaceton und p-Toluidin) mit Vitriolöl (COMBES, *Bl.* 49, 91). — Krystallisirt, aus Wasser, in wasserhaltigen Nadeln, die bei 63—64° schmelzen und im Exsiccator das Wasser verlieren Durch festes Kali wird das Krystallwasser entzogen; die wasserfreie Base krystallisirt in Tafeln, die bei 277—278° sieden und an der Luft wieder lebhaft (1 Mol.) Wasser anziehen. Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — Salze: PFITZINGER. — $C_{12}H_{13}N.HCl + 2H_2O$. Nadeln. Schmilzt nicht bei 240°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_{12}H_{13}N.H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann, rasch erhitzt, bei 221—222°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, — $(C_{12}H_{13}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelbrothe, lange Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Grüngelbe Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 200 bis 201°. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

Jodmethylat $C_{12}H_{13}N.CH_3J + H_2O$. Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 225—226° (PFITZINGER, *J. pr.* [2] 38, 46). Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Aether.

12. Ein **Trimethylchinolin** (?) $C_{12}H_{13}N$ entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung

von Chinaldin aus Paraldehyd, Anilin und HCl (DÖBNER, MILLER, *B.* 18, 3352). — Siedep.: 270—280°. — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser).

13. **o-Dimethylpyrrylphenol** $C_{12}H_{13}NO = OH.C_6H_4.N\langle{}^{C(CH_3).CH}_{C(CH_3).CH}$. *Bildung.* Beim Erwärmen gleicher Moleküle Acetonylaceton und o-Amidophenol mit Alkohol (PAAL, SCHNEIDER, *B.* 19, 558). $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + NH_2.C_6H_4.OH = C_{12}H_{13}NO + 2H_2O$. Man fällt die Lösung mit Wasser, nimmt den Niederschlag in Natronlauge auf und fällt ihn daraus durch CO_2. — Glänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 95°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure und in heifsem Ligroïn. Löslich in Natronlauge und in koncentrirten Mineralsäuren. Färbt einen Fichtenspahn wie Pyrrol. — $Na.C_{12}H_{12}NO$. Krystallinisch. — Das Pikrat bildet rothbraune Blättchen.

14. **Hydrocarbazol** s. Carbazol $C_{12}H_9N$.

5. Basen $C_{13}H_{15}N$.

1. **Py-2-Isobutylchinolin** $C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{N\,:\,C.CH_2.CH(CH_3)_2}$. *Bildung.* Beim Glühen von Py-2-Isobutylchinolin-Py-4-Carbonsäure mit Natronkalk (DÖBNER, *A.* 242, 282). — Flüssig. Siedep.: 270—271°. — $(C_{13}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, orangerothe Nadeln (aus Wasser). — Pikrat $C_{13}H_{15}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Citronengelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°.

2. **Diäthylchinolin** $C_6H_4.C_3H(C_2H_5)_2N$ (?). *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Py 2- und 4-Aethylchinolin, beim Erhitzen von Chinolinäthyljodid auf 290° (REHER, *B.* 19, 3001). — Flüssig. Siedep.: 282,8—284,8° (kor.) (R., *B.* 20, 2735). — $C_{13}H_{15}N.HCl.HgCl_2$. Schmelzp.: 116°. — $(C_{13}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 217° (R. *B.* 20, 2735).

3. **Py 3-Methyl-2-Aethyl-Bz 1-Toluchinolin** $CH_3.C_6H_3.C_3HN(CH_3,C_2H_5)$ ($N:C_2H_5:CH_3 = 1:2:3$). *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von 44 g o-Toluidin mit 66 g koncentrirter Salzsäure und 70 g Propionaldehyd (HARZ, *B.* 18, 3400). — Dicke, monokline Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 44°; Siedep.: 279—280° bei 717 mm. — $(C_{13}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse Blättchen (aus Wasser). — Pikrat $C_{13}H_{15}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Dicke, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Fast unlöslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{13}H_{15}N.CH_3J + 2H_2O$. Weifse Nadeln, die bei 100°, unter Wasserverlust, intensiv gelb werden (HARZ, *B.* 18, 3401). — $(C_{13}H_{15}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Glänzende, orangerothe Nädelchen.

Tetrahydromethyläthyltoluchinolin $C_{13}H_{19}N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methyläthyl-o-Toluchinolin mit Sn und HCl (HARZ, *B.* 18, 3401). — Gelbliches Oel. Siedep.: 274—276° bei 724 mm. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen.

4. **Py 3-Methyl-2-Aethyl-Bz 2-(m-)Toluchinolin** $CH_3.C_6H_3.C_3HN(CH_3,C_2H_5)$ ($N:C_2H_5:CH_3 = 1:2:3$). *Bildung.* Aus m-Toluidin, HCl und Propionaldehyd, wie bei dem isomeren p-Toluchinolinderivat (HARZ, *B.* 18, 3398). — Trimetrische Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 40—41°; Siedep.: 288—292°. — $(C_{13}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrothe Blättchen oder feine Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{15}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 219—220°. Kaum löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol.

Jodmethylat $C_{13}H_{15}N.CH_3J + H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser (HARZ, *B.* 18, 3399). — $(C_{13}H_{15}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Glänzende, orangerothe Kryställchen.

5. **Py-3-Methyl-2-Aethyl-Bz-3-(p-)Toluchinon** $CH_3.C_6H_3.C_3HN(CH_3,C_2H_5)$ ($N:C_2H_5:CH_3 = 1:2:3$). *Bildung.* Man vermischt, unter Abkühlen, 50 g p-Toluidin mit 90 g koncentrirter Salzsäure und dann mit 60 g Propionaldehyd, lässt 1/4 Stunde lang kalt stehen, erwärmt kurze Zeit und übersättigt hierauf mit Kali. Die gefällte Base wird in verdünnter HCl gelöst, die Lösung mit $NaNO_2$ erwärmt, dann mit KOH übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt (HARZ, *B.* 18, 3384). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54°; Siedep.: 287—288° bei 720 mm. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 (und H_2SO_4), die Säure $CH_3.C_6H_3.C_3HN(C_2H_5).CO_2H$. — $(C_{13}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Plattgedrückte, orangerothe Nadeln. — Pikrat $C_{13}H_{15}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 177°.

Jodmethylat $C_{13}H_{15}N.CH_3J + H_2O$. Monokline, honiggelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 218° (HARZ, *B.* 18, 3386). — $(C_{13}H_{15}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangeroth.

Jodäthylat $C_{13}H_{15}N.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Kryställchen. Schmilzt bei 112—114° zu einer rothen Flüssigkeit (HARZ, *B.* 18, 3387). — $(C_{13}H_{15}N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Glänzende Kryställchen.

Tetrahydromethyläthyl-p-Toluchinolin $C_{13}H_{19}N$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Methyläthyl-p-Toluchinolin mit Sn und koncentrirter Salzsäure (HARZ, *B.* 18, 3387). — Flüssig. Siedep.: 285—286°. — Das Hydrochlorid ist in kaltem Wasser und kalter Salzsäure schwer löslich. — $(C_{13}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Braune Blättchen.

Nitrosoderivat $C_{13}H_{18}N.NO$. *Bildung.* Beim Versetzen von salzsaurem Tetrahydromethyläthyltoluchinolin mit $NaNO_2$ (HARZ, *B.* 18, 3388). — Zähe, langsam krystallinisch erstarrende Masse. Aeufserst schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Giebt mit Phenol und Vitriolöl eine intensiv blaugrüne Färbung.

Methylderivat $C_{14}H_{21}N = C_{13}H_{18}N.CH_3$. *Bildung.* Das Hydrojodid $C_{14}H_{21}N.HJ$ entsteht aus Tetrahydromethyläthyl-p-Toluchinolin und CH_3J bei 100° (HARZ, *B.* 18, 3388). — Flüssig. Siedep. 275—280°. — $(C_{14}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln.

Dibrommethyläthyl-p-Toluchinolin $C_{13}H_{13}Br_2N$. *Bildung.* Versetzt man eine Lösung von Methyläthyltoluchinolin in CS_2 mit Brom, so fallen gelbe Nadeln $C_{13}H_{15}N.Br_2$ aus, die bei 90—91° schmelzen und höchst unbeständig sind. Beim Kochen mit Wasser oder Kali verlieren sie Brom und regeneriren Methyläthyltoluchinolin. Man erhitzt die Nadeln 10 Minuten lang auf 100°, kocht das Produkt mit Benzol aus, nimmt das Ungelöste in wenig heifsem Alkohol auf und verdünnt mit Wasser. Beim Erkalten krystallisirt Dibrommethyläthyltoluchinolin (HARZ, *B.* 18, 3388). — Nadeln. Schmelzp.: 143—144°. Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn und in kaltem Alkohol, unlöslich in verdünnten kalten Mineralsäuren.

Nitromethyläthyl-p-Toluchinolin $C_{13}H_{14}N_2O_2 = C_{13}H_{14}N(NO_2)$. *Bildung.* Beim Eintragen von 5 g Methyläthyltoluchinolin in ein abgekühltes Gemisch von 50 g rauchender Salpetersäure und 30 g Vitriolöl (HARZ, *B.* 18, 3391). — Dicke, trikline Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 109°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Aether. — $(C_{13}H_{14}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kurze, dicke, rothgelbe Kryställchen. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Amidomethyläthyl-p-Toluchinolin $C_{13}H_{16}N_2 = C_{13}H_{14}N.NH_2$. *Bildung.* Aus Nitromethyläthyl-p-Toluchinolin mit salzsaurem Zinnchlorür (HARZ, *B.* 18, 3392). — Flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 148—149°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Aether und Ligroïn.

Oxymethyläthyl-p-Toluchinolin $C_{13}H_{15}NO$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Methyläthyltoluchinolinsulfonsäure mit 6 Thln. KOH (HARZ, *B.* 18, 3390). — Krystalle. Schmelzp.: 45°; Siedep.: 312—316°.

Methyläthyl-p-Toluchinolinsulfonsäure $C_{13}H_{15}NSO_3$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Digeriren von 1 Thl. Methyläthyltoluchinolin mit 6 Thln. rauchender Schwefelsäure (20% SO_3 enthaltend) auf dem Wasserbade (HARZ, *B.* 18, 3389). — Seideglänzende Schuppen oder trimetrische Krystalle. Schmilzt nicht bei 290°. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_{13}H_{14}NSO_3)_2 + 2C_{13}H_{15}.NSO_3 + 6H_2O$. Nadeln; leicht löslich in Wasser.

6. Bz 1.3,4-Py 2-**Trimethylchinaldin** $(CH_3)_3C_6H\langle{CH:CH \atop N:\dot{C}.CH_3}$ ($N : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 1' : 3' : 4'$). *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Pseudocumidin und Paraldehyd mit dem doppelten Gewicht roher Salzsäure auf 100—110° (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1710). Man entfernt beigemengtes Cumidin durch salpetrige Säure und bindet das Trimethylchinaldin an CrO_3. — Krystallmasse. Schmelzp.: 20°; Siedep.: 297—300°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $(C_{13}H_{15}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Lange, goldgelbe Nadeln (aus Wasser).

Py-4-**Oxytrimethylchinaldin** $C_{13}H_{15}NO$ (bei 110°) $= (CH_3)_3.C_6H\langle{C(OH):CH \atop N \quad \dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Durch rasches Erhitzen auf 250° von Cumylamidrocrotonsäureester $CH_3.C(NH.C_9H_{11}):CH.CO_2.C_2H_5$ (dargestellt aus Acetessigsäureester und Pseudocumidin) (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 529). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Sublimirt, nicht unzersetzt, bei 285°, ohne vorher zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in eine Nitrodimethyloxychinaldincarbonsäure umgewandelt. — $(C_{13}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Glänzende Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 275°, ohne vorher zu schmelzen. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

7. **Tetramethylchinolin.** *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung von Chinaldin aus Paraldehyd, Anilin und Salzsäure (EINHORN, *B.* 18, 3144). — *Darstellung.* Man versetzt die alkoholische Lösung der bis 280° siedenden Antheile des Rohchinaldins

mit H_2SO_4 und Aether, wobei nur Tetramethylchinolin in Lösung bleibt. — Siedep.: 265—273°. Giebt mit CrO_2Cl_2 den Aldehyd $C_{13}H_{13}NO$. — $(C_{13}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$.

8. Bz-Py-**Tetramethylchinolin** $(CH_3)_2.C_6H_2.C_3HN(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Aceton und m-Xylidin (LEVIN, RIEHM, *B.* 19, 1394). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 84°; Siedep.: 284—285°. Leicht löslich in Aether. — $(C_{13}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, schwer löslicher Niederschlag. — $C_{13}H_{15}N.H_2SO_4$. Lange, feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Zersetzt sich von 235° an und schmilzt bei 242°. — $(C_{13}H_{15}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Lange, feine, dunkelorangegelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

6. Basen $C_{14}H_{17}N$.

Py 2,3-**Aethylpropylchinolin** $C_6H_4\langle{}^{CH:C.C_3H_7}_{N\,:\,C.C_2H_5}$. *Bildung.* Aus Normalbutyr-Aldehyd, Anilin und konc. HCl (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1718). — Flüssig. Siedep.: 290°.

Py-3-**Aethyl-2-Propylchinolin** $C_6H_4.C_3HN(C_2H_5,C_3H_7)$ ($N : C_3H_7 : C_2H_5 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Entsteht, neben Butylanilin, bei allmählichem Eintragen von 100 g Normal-Butyraldehyd in ein Gemisch aus 60 g Anilin und 120 g rauchender Salzsäure (KAHN, *B.* 18, 3361). Man erhitzt 5—6 Stunden lang auf dem Wasserbade, verdünnt dann mit Wasser, übersättigt die filtrirte Lösung mit Natron und schüttelt mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 291° bei 720 mm. Mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Bei der Oxydation mit CrO_3 (und H_2SO_4) entsteht Py-3-Aethyl-2-Chinolincarbonsäure $C_{11}H_{10}N.CO_2H$. — $C_{14}H_{17}N.HCl + 2H_2O$. Trikline (HAUSHOFER, *J.* 1885, 1009), platte Tafeln. — $(C_{14}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{14}H_{17}N.HNO_3 + H_2O$. Monokline (HAUSHOFER) Nadeln. — $C_{14}H_{17}N.H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{14}H_{17}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Lange, orangegelbe Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). — Pikrat $C_{14}H_{17}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Jodmethylat $C_{14}H_{17}N.CH_3J + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 172° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit (KAHN, *B.* 18, 3364). Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{14}H_{17}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Base $C_{14}H_{17}N$. *Bildung.* Aus Isobutyraldehyd, Anilin und $ZnCl_2$ (KAHN, *B.* 18, 3372; MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1939). — Schmelzp.: 54°; Siedep.: 294° bei 713 mm (M., K.). — $(C_{14}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Prismen. Schmelzp.: 230°. — Pikrat $C_{14}H_{17}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 225° (M., K.).

Base $C_{14}H_{17}NO = C_9H_6N.CH_2.CH(OH).CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade gleicher Gewichtstheile Chinaldin und $ZnCl_2$ mit (2 Mol.) Isobutyraldehyd (BRUNNER, *B.* 20, 2041). Man übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Mikroskopische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 93°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, weniger in Ligroïn. — Das Pikrat $C_{14}H_{17}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$ krystallisirt aus Alkohol in triklinen Prismen. Schmelzp.: 143—145°.

7. Basen $C_{16}H_{21}N$.

Py-3-**Propyl-2-Butylchinolin** $C_6H_4\langle{}^{CH:C.C_3H_7}_{N\,:\,C.C_4H_9}$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd, Anilin und konc. HCl (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1718). — Flüssig. Siedep.: 293—294°. — $(C_{16}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, schwer lösliche Nadeln. — Pikrat $C_{16}H_{21}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Grofse, gelbe Blätter.

Py-3-**Isopropyl-2-Isobutylchinolin** $C_6H_4.C_3HN(C_3H_7,C_4H_9)$ ($N : C_4H_9 : C_3H_7 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Entsteht, neben Isoamylanilin, aus Isovaleraldehyd, Anilin und HCl (SPADY, *B.* 18, 3373). Man fraktionnirt die erhaltenen Basen und bindet den bei 292—296° siedenden Antheil an Pikrinsäure. — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 295 bis 296° bei 709 mm. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, mit CrO_3 (und H_2SO_4), Py-3-Isopropyl-2-Chinolincarbonsäure. — $C_{16}H_{21}N.HCl + H_2O$. Prismatische Blättchen. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{16}H_{21}N.HNO_3 + H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{16}H_{21}N.H_2SO_4$. Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{16}H_{21}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene, lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser.

Jodmethylat $C_{16}H_{21}N.CH_3J + H_2O$. Feine, gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 180° (SPADY, *B.* 18, 3375). Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser; unlöslich in Aether. — $(C_{16}H_{21}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe, trikline Prismen aus Salzsäure. Schwer löslich in Wasser und in verdünnter Salzsäure.

Bei der trocknen Destillation des Cinchonins beobachtete WILLIAMS (*Z.* 1867, 429) die Bildung noch von folgenden Basen, welche er durch Darstellung der Platinsalze trennte und rein darstellte Sie waren sämmtlich flüssig:

Tetrahirolin $C_{12}H_{13}N$, — **Pentahirolin** $C_{13}H_{15}N$, — **Isolin** $C_{14}H_{17}N$, — **Ettidin** $C_{15}H_{19}N$, — **Validin** $C_{16}H_{21}N$.

8. Py3-**Amyl**-2-**Hexylchinolin** $C_{20}H_{29}N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:C.C_5H_{11}\\N:\dot{C}.C_6H_{13}\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Entsteht, neben Tetrahydroamylhexylchinolin $C_{20}H_{33}N$, bei 2stündigem Digeriren von 75 g Oenanthol mit 20 g Anilin und 60 g koncentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1719). — Erstarrt nicht bei —15°. Siedep.: 320—360°. Löst sich nicht in koncentrirter Salzsäure; löst sich in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt. — $(C_{20}H_{29}N.HCl)_2.PtCl_4$. Wird aus der alkoholischen Lösung der Base durch HCl und $PtCl_4$ in grofsen, gelben Blättern gefällt. — Pikrat $C_{20}H_{29}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

1. Carbonsäuren $C_nH_{2n-13}NO_2$ der Basen $C_nH_{2n-11}N$.

Py-2-alkylirte-Py-4-Chinolincarbonsäuren entstehen bei 4—5stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von Brenztraubensäure mit Aldehyden, Anilin und Alkohol (DÖBNER, *A.* 242, 270). $CH_3.CO.CO_2H + C_3H_7.CHO + C_6H_5.NH_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H):CH\\N:C\text{——}(\dot{C}_3H_7)\end{matrix}\right. + 2H_2O + H_2$. Operirt man in der Kälte, so entstehen neutrale Körper. $C_3H_7.CHO + CH_3.CO.CO_2H + 2C_6H_5.NH_2 = C_3H_7.CH:C\left\langle\begin{matrix}CH:N.C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{matrix}\right. + 3H_2O$. Isatin verbindet sich, in Gegenwart von Natronlauge, mit Ketonen zu Chinolincarbonsäuren (PFITZINGER, *J. pr.* [2] 38, 582). $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}\right\rangle C.OH + (CH_3)_2.CO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H):CH\\N\text{=====}\dot{C}.CH_3\end{matrix}\right. + H_2O$.

Die Carbonsäuren der Chinolinbasen, welche — im Pyridinkern — ein Carboxyl in der o-Stellung haben ($N:CO_2H = 1:2$), geben mit $FeSO_4$ eine rothgelbe Färbung (SKRAUP, *M.* 7, 213).

Uebersicht der Säuren: SKRAUP, BRUNNER, *M.* 7, 154.

1. Säuren $C_{10}H_7NO_2 = C_9H_6N.CO_2H$.

1. Py-2-(o-)**Chinolincarbonsäure** (Chinaldinsäure) $C_{10}H_7NO_2 + 2H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\N:\dot{C}.CO_2H\end{matrix}\right. + 2H_2O$ ($N:CO_2H = 1:2$). *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen einer Lösung von 10 g Chinaldin in verdünnter H_2SO_4 (1:5) mit einer Lösung von 28 g CrO_3 in 100 ccm H_2O und 40 g H_2SO_4 (DÖBNER, MILLER, *B.* 16, 2472). Man fällt die Lösung durch NH_3 und dann die Schwefelsäure durch die theoretische Menge Baryt. Das unangegriffene Chinaldin wird durch Destillation mit Wasser entfernt, der Rückstand an Baryt gebunden und der Baryt genau durch H_2SO_4 ausgefällt. Entsteht auch bei der Oxydation von Pyα-Pyα-Dichinolyl $C_{18}H_{12}N_2$ oder von Kyklothraustinsäure $C_{17}H_{12}N_2O_3$ durch $KMnO_4$ (WEIDEL, STRACHE, *M.* 7, 299). — Asbestähnliche Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 156°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; ziemlich leicht in heifsem Benzol. Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in CO_2 und Chinolin. — $Ca.\bar{A}_2$. Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikrokrystallinischer, blaugrüner Niederschlag. Sehr schwer löslich in verdünnten Mineralsäuren. — Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag. Löst man denselben in heifser, stark salpetersaurer Silberlösung, so scheidet sich das Salz $Ag.C_{10}H_6NO_2 + C_{10}H_7NO_2 + HNO_3 + H_2O$ in seideglänzenden Nadeln ab. — $C_{10}H_7NO_2.HCl + H_2O$. Grofse Tafeln (aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser). — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Morgenrothe, trikline (BREZINA, *M.* 7, 301; 8, 133) Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $(C_{10}H_7NO_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Rothe Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Bz-**Nitrochinolincarbonsäure** $C_{10}H_6N_2O_4 = C_6H_3(NO_2).C_3H_2N.CO_2H$. *Bildung.* Bei 4stündigem Kochen von 20 g Chinaldin $C_{10}H_9N$ mit 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (DÖBNER, MILLER, *B.* 15, 3076). Man dampft die Lösung ein und giefst sie dann in Wasser, wobei die meiste Nitrocholincarbonsäure gefällt wird. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether. Zur Reinigung löst man die rohe Säure in konc. HCl, verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockne und krystallisirt

den Rückstand aus Wasser um. — Zwillingsartig verwachsene Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 219—220°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — Ag.Ā. Krystallpulver, schwer löslich in Wasser.

2. Py3-(β-)**Chinolincarbonsäure** ($CO_2H:N = 3:1$). *Bildung.* Beim Erhitzen von Akridinsäure auf 120—130° (GRAEBE, CARO, *B.* 13, 100). Bei der Oxydation von Py3-Aethylchinolin $C_6H_4.C_3H_2(C_2H_5)N$ (RIEDEL, *B.* 16, 1613) oder Py3-(β-)Methylchinolin (DÖBNER, MILLER, *B.* 18, 1644) mit CrO_3 und Schwefelsäure. — *Darstellung.* Man erwärmt eine Lösung von 3 g Py3-Aethylchinolin in verdünnter H_2SO_4 mit einer Lösung von 3,5 Thln. CrO_3 in 15 Thln. H_2O und so viel H_2SO_4, als nöthig ist, um alles Chromoxyd an H_2SO_4 zu binden, 8—10 Stunden lang auf dem Wasserbade. Dann fällt man mit überschüssigem Barytwasser, entfernt den gelösten Baryt durch CO_2, kocht auf und fällt aus der filtrirten Lösung allen Baryt durch die theoretische Menge H_2SO_4 (RIEDEL). — Kleine, undeutliche Tafeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter schwacher Bräunung bei 275°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem, leicht in Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, γ-Pyridintricarbonsäure und Oxalsäure. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Chinolin. — $Cu(C_{10}H_6NO_2)_2$. Grünlich-blauer Niederschlag. — $Ag.C_{10}H_6NO_2$. Kleine Säulen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelbe Tafeln; ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser. — Das in langen, feinen Nadeln krystallisirende Pikrat löst sich schwer in kaltem Alkohol und schmilzt unter Zersetzung bei 216° (RIEDEL).

Py2-α-**Chlorchinolincarbonsäure** $C_{10}H_7ClNO_2$ ($N:Cl:CO_2H = 1:2:3$). *Bildung.* Beim Behandeln von β-Carbostyrilcarbonsäure $C_{10}H_7NO_3$ ($N:OH:CO_2H = 1:2:3$) mit PCl_5 (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* 17, 460). — Lange Nadeln. Schmilzt bei 200°, dabei theilweise in CO_2 und Chlorchinolin zerfallend. Geht, bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, in Carbostyrilcarbonäthyläthersäure über.

3. Py-4-**Cinchoninsäure** (p-Chinolincarbonsäure) $C_6H_4.C_3H_2N.CO_2H$ ($N:CO_2H = 1:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Cinchonin mit HNO_3 (WEIDEL, *A.* 173, 84), mit CrO_3 (KÖNIGS, *B.* 12, 97) oder mit $KMnO_4$ (SKRAUP, *M.* 2, 601). Bei der Oxydation von Cinchonidin, Cinchotenin, Cinchotenidin (SKRAUP, *A.* 201, 303) und von Cinchonitin (FORST, BÖHRINGER, *B.* 14, 436) mit CrO_3. Bei längerem Kochen von Cincholepidin $C_{10}H_9N$ mit CrO_3 und H_2SO_4 (WEIDEL, *M.* 3, 79) oder von Lepidin mit Chromsäuregemisch (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 2, 10). Entsteht, neben Cincholoiponsäure, bei der Oxydation von Cinchotenidin mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 (SCHNIDERSCHITSCH, *M.* 10, 55). — *Darstellung.* Man giefst in eine siedende Lösung von 50 g Cinchonin, 160 g H_2SO_4 und $1^1/_2$ l Wasser eine wässerige Lösung von 110 g CrO_3, kocht einige Zeit, fällt heifs mit NH_3, verdampft das Filtrat etwas und versetzt die genau neutralisirte Lösung mit Kupferacetat. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt (SKRAUP). Man erhält eine gröfsere Ausbeute beim Kochen von Cinchonin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (CLAUS, MUCHALL, *B.* 18, 362). — Krystallisirt (aus heifsen, koncentrirten Lösungen) mit $1H_2O$ in feinen Nadeln (SKRAUP) oder mit $2H_2O$ in triklinen (MUTHMANN, NEF, *B.* 20, 637) und bei langsamem Krystallisi en der verdünnten, wässerigen Lösungen auch mit $2H_2O$ in monoklinen (DITSCHEINER, *A.* 173, 84; STUHLMANN, *B.* 20, 1606) Tafeln und Prismen (WEIDEL). Verliert bei 100° das Krystallwasser, erweicht bei 235—236° und schmilzt bei 253—254° (SKAUP). Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in säurehaltigem Wasser. Wird von $KMnO_4$ zu α-Pyridintricarbonsäure oxydirt. Mit HNO_3 entsteht erst Chinolsäure und dann Cinchomeronsäure. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2, Chinolin und sehr wenig β-Dichinolylin $C_{18}H_{12}N_2$. Von schmelzendem Kali wird Cinchoninsäure in β-Oxycinchoninsäure übergeführt. PCl_5 wirkt erst bei 100° ein und erzeugt dann unbeständige, gelbe Krystalle $C_{10}H_6NOCl.HCl$ (?) (CLAUS, MUCHALL). — Starke Säure; verbindet sich aber auch mit Säuren.

Salze: WEIDEL, *A.* 173, 86. — $K.C_{10}H_6NO_2 + {}^1/_2H_2O$. Blumenkohlartige Aggregate. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Glänzende, prismatische Krystalle (W.). In kaltem Wasser fast unlöslich. Enthält kein Krystallwasser (SKRAUP). — $Cu.\bar{A}_2$. Dunkelveilchenblaue Blättchen (charakteristisches Salz). Schwer löslich in heifsem Wasser (W.). — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

$C_{10}H_7NO_2.HCl$ (S.) — $C_{10}H_7NO_2.HCl.ClJ + 2H_2O$ (DITTMAR, *B.* 18, 1618). — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich lange, orangegelbe Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser (W.). Krystallisirt aus heifser Salzsäure in glänzenden, triklinen Säulen (WEIDEL, *M.* 3, 80). — $C_{10}H_7NO_2.HNO_3$. Sehr feine Nadeln oder Prismen (S.). — $(C_{10}H_7NO_2)_2.H_2SO_4$. Lange Prismen (S.).

Dibromid $C_{10}H_7NO_2.Br_2$. Fällt als gelbrother Niederschlag aus, beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Cinchoninsäure mit Brom (CLAUS, *B.* 18, 1307). Krystallisirt

aus warmem Bromwasser in langen, rothen Nadeln. Schmelzp.: 188°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in seine Komponenten. — Dijodid $C_{10}H_7NO_2J_2$. Stahlblaue Täfelchen (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser und verdünntem Ammoniak. Verliert gegen 200° Jod und schmilzt unter Zersetzung bei 242° (CL.).

Brombenzylat $C_{10}H_7NO_2.C_7H_7Br$. *Bildung.* Aus Cinchoninsäure und Benzylbromid bei 150—160° (CLAUS, MUCHALL, *B.* 18, 363). — Seideglänzende Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 130°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in HBr und Chinolinbenzylbetaïn. Mit Natronlauge entsteht eine in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche, in Aether aber leicht lösliche Säure.

Chinolinbenzylbetaïn $C_{17}H_{13}NO_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Cinchoninsäurebenzylbromid mit Wasser (CLAUS, MUCHALL, *B.* 18, 364). $C_{10}H_7NO_2.C_7H_7Br = C_{17}H_{13}NO_2 + HBr$. — Quadratische Tafeln. Schmilzt (im Krystallwasser) bei 83—84°, wird gegen 110° fest und schmilzt dann wieder, unter lebhafter Zersetzung, bei 190° zu einer rubinrothen Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$ und Aether. Schmeckt intensiv bitter. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Verbindet sich mit HCl zu Cinchoninsäurebenzylchlorid. Wird von Alkalien in die isomere Benzylchinolincarbonsäure umgewandelt.

Benzylchinolincarbonsäure $C_{17}H_{13}NO_2 = C_9H_5N(C_7H_7).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Alkalien auf Chinolinbenzylbetaïn (CLAUS, *B.* 18, 310). — Lange, gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Verbindet sich nicht mit Säuren; liefert kein Platindoppelsalz.

Tetrahydrocinchoninsäure $C_{10}H_{11}NO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit Zinn und Salzsäure (WEIDEL, *M.* 2, 29). — *Darstellung.* Die Lösung von Cinchoninsäure in sehr koncentrirter Salzsäure wird mit überschüssigem Zinn erst auf 40—50° erwärmt und dann höher. Die durch H_2S entzinnte Lösung verdunstet man im Strome von CO_2 oder H (WEIDEL, *M.* 3, 61). — Liefert bei der Oxydation keine Cinchoninsäure. Liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosoprodukt. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Vitriolöl auf 180° entstehen Cinchonindisulfonsäure $C_{10}H_5NO_2(SO_3H)$ und Trisulfonsäure $C_{10}H_4NO_2(SO_3H)_3$. Beim Glühen des salzsauren Salzes mit Zinkstaub, im Wassersoffstrome, wird Cincholepidin $C_{10}H_9N$ gebildet. — $C_{10}H_{11}NO_2.HCl + 1^1/_2 H_2O$. Grofse, monokline Krystalle. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid anfangs braungrün gefärbt. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Tetrahydrochinolin (?). Durch wasserentziehende Mittel entstehen Kondensationsprodukte. — $(C_{10}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelbe, kleine Blättchen.

Nitrosotetrahydrocinchoninsäure $C_{10}H_{10}N_2O_3 = C_{10}H_{10}(NO)NO_2$. *Darstellung.* Man trägt in eine heifse, verdünnte Lösung von salzsaurer Tetrahydrocinchoninsäure (1 Mol.) Silbernitrit ein (WEIDEL, *M.* 3, 73). — Glänzende, gelblichweifse, kleine, prismenförmige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol, schwieriger in Aether. Wird beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 verharzt.

Methyltetrahydrocinchoninsäure $C_{11}H_{13}NO_2 + 2H_2O = C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Das Hydrojodid entsteht bei 3—4stündigem Erhitzen von 1 Thl. salzsaurer Tetrahydrocinchoninsäure mit Holzgeist und 3 Thln. Methyljodid auf 100° (WEIDEL, *M.* 3, 66). Das ausgeschiedene Salz wird aus Wasser umkrystallisirt und durch Ag_2O zerlegt. Die freie Methyltetrahydrocinchoninsäure krystallisirt man aus Alkohol um. — Grofse, prismatische Krystalle (aus kalter, alkoholischer Lösung). Schmilzt bei 169—170° unter Zersetzung. Hält, im Vakuum getrocknet, $1H_2O$. Fängt schon bei 100° an sich zu zersetzen; geht bei der Destillation in das Anhydrid $C_{22}H_{24}N_2O_3$ über. Zerfliefst in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol; spurenweise löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schmeckt bitterlich. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker, gefällt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. — Sehr schwache Säure; reagirt sehr schwach sauer; zerlegt nicht Carbonate. Die Metallsalze sind äufserst zerfliefslich; die Verbindungen mit Säuren krystallisiren sehr gut. — $C_{11}H_{13}NO_2.HCl + H_2O$. Grofse, staurolithförmige, monokline Krystalle. Leicht löslich in warmem Wasser. — $(C_{11}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, stark glänzende, gelbrothe Krystalle. — $C_{11}H_{13}NO_2.HJ + H_2O$. Stark glänzende, sehr grofse, monokline Krystalle. Zersetzt sich beim Erwärmen.

Anhydrid $C_{22}H_{24}N_2O_3 = [C_9H_9N(CH_3).CO]_2O$. *Bildung.* Bei der Destillation von Methyltetrahydrocinchoninsäure (WEIDEL, HAZURA, *M.* 5, 643). $2C_{11}H_{13}NO_2 = C_{22}H_{24}NO_3 + H_2O$. — Flüssig. Siedep.: 297—299° bei 744,3 mm. Färbt sich an feuchter Luft allmählich blau. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. Wird von HNO_3 blutroth gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter

Salzsäure auf 150°, in CH_3Cl und Tetrahydrocinchoninsäure. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Aetzkali, in Homohydrocinchoninsäure $C_{11}H_{13}NO_2$ um.

Acetyltetrahydrocinchoninsäure $C_{12}H_{13}NO_3 = C_{10}H_{10}(C_2H_3O)NO_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von salzsaurer Tetrahydrocinchoninsäure mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (WEIDEL, *M.* 3, 62). Man befreit das Produkt durch Destillation vom Acetylchlorid, bringt den Rückstand durch etwas Alkohol zum Erstarren und krystallisirt ihn erst aus schwachem Alkohol und dann aus Wasser um. — Grofse, stark glänzende, trimetrische Krystalle. Erweicht bei 157° und schmilzt bei 164,5°. Nicht unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in der Hitze, fast unlöslich in Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren und $PtCl_4$; verbindet sich mit Basen zu, in Wasser leicht löslichen, Salzen. — $Ca(C_{12}H_{12}NO_3)_2 + 2H_2O$. Wird durch Sättigen der Säure mit $CaCO_3$ bereitet. Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, in Wasser leicht löslich.

Chlorcinchoninsäure $C_{10}H_6ClNO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Oxycinchoninsäure mit PCl_5 und Zerlegen des gebildeten Chlorides durch Wasser (KÖNIGS, *B.* 12, 100). — Kurze Nadeln (aus kochendem Alkohol). Regenerirt, beim Erhitzen mit Wasser auf 170°, β-Oxycinchoninsäure. Liefert mit Natriumäthylat Aethoxylcinchoninsäure.

Sulfocinchoninsäuren $C_{10}H_7NSO_5 + H_2O = SO_3H.C_6H_3.C_3H_2N(CO_2H)$.

a. α-Säure. *Darstellung.* Man erhitzt 6 Stunden lang ein Gemisch von 10 Thln. Cinchoninsäure, 20 Thln. P_2O_5 und 20 Thln. H_2SO_4 auf 170—180°, trägt das Produkt in 150 ccm Wasser ein und krystallisirt die ausgefällte Sulfonsäure aus heifsem Wasser um (WEIDEL, COBENZL, *M.* 1, 845). — Grofse, trikline Krystalle, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Schmilzt und sublimirt nicht beim Erhitzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löst sich langsam in kochendem Wasser; unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Schmeckt intensiv bitter. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, α-Oxycinchoninsäure. Geht, beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 250°, in die β-Säure über. — $(NH_4)_2.C_{10}H_5NSO_5 + 2H_2O$. Grofse, monokline Tafeln; äufserst löslich in Wasser, schwierig in Alkohol. — $Ca.C_{10}H_5NSO_5 + 2^1/_2HO$. Kleine Nadeln. Ist, einmal abgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_5NSO_5 + 3H_2O$. Trikline Krystallkörner; sehr schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Kugelförmig vereinte Nadeln; kaum löslich in Wasser. — $Cu.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Meergrüne, mikroskopische Krystalle, erhalten durch Versetzen des Ammoniaksalzes durch Kupferacetat. In Wasser kaum löslich.

b. Bz-3- (oder β-)Säure $C_{10}H_7NSO_5 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cinchoninsäure mit Vitriolöl und P_2O_5 auf 260°; beim Erhitzen von α-Sulfocinchoninsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 270° (WEIDEL, *M.* 2, 565). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Cinchoninsäure mit 6 Thln. Vitriolöl 8—10 Stunden lang auf 290—300° und neutralisirt $^3/_4$ der angewandten Schwefelsäure durch $BaCO_3$ (GEORGIEVICS, *M.* 8, 644). — Feine Nadeln. Leicht löslich in warmem, etwas schwieriger in kaltem Wasser (oder Alkohol). Verliert oberhalb 100° das Krystallwasser, zersetzt sich aber erst in hoher Temperatur. Schmeckt intensiv bitter. Wird durch Bleiessig gefällt, aber nicht durch Bleizucker und auch nicht durch $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ (und NH_3). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, β-Oxycinchoninsäure. — $NH_4.C_{10}H_6NSO_5 + 2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln; äufserst leicht löslich in Wasser. Wird bei 100° wasserfrei. — $Ba.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Mikroskopische Prismen. Ist, einmal ausgeschieden, kaum löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser erst bei 250°. — $Pb.C_{10}H_5NSO_5 + 4H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen; ist, einmal ausgeschieden, kaum löslich in Wasser.

4. Bz1-(o-)**Chinolincarbonsäure** ($CO_2H : N = 1' : 1$). *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen eines Gemisches von 9 Thln. o-Nitrobenzoësäure, 15 g o-Amidobenzoësäure, 20 g Glycerin und 25 g Vitriolöl (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* 2, 530). Entsteht, neben der Bz4-Chinolincarbonsäure, beim Erhitzen von Bz1,4-Chinolindicarbonsäure auf 270—280° (SKRAUP, BRUNNER, *M.* 7, 153). Das Nitril entsteht beim Schmelzen von Bz1-chinolinsulfonsaurem Kalium mit KCN (LA COSTE, *B.* 15, 196; BEDALL, FISCHER, *B.* 15, 684). — *Darstellung.* Das Reaktionsprodukt aus o-Nitrobenzoësäure, o-Amidobenzoësäure u. s. w. wird in Wasser gelöst, die Lösung mit $BaCl_2$ genau ausgefällt und dann verdunstet. Die nun auskrystallisirte salzsaure Chinolincarbonsäure wird wiederholt aus, mit etwas HCl versetztem, sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dann löst man dieses Salz in Wasser, versetzt die eine Hälfte der Lösung mit NH_3, bis der entstehende Niederschlag verschwunden ist, und setzt hierauf die andere Hälfte der Lösung zu. Die in den sauren Mutterlaugen enthaltene Chinolincarbonsäure gewinnt man durch Fällen der mit NH_3 nahezu neutralisirten Lösung mit Kupferacetat in der Wärme und Zerlegen des, in verdünnter Salzsäure suspendirten, Niederschlages mit H_2S. — Nadeln. Schmelzp.: 186 bis 187,5°. Sublimirbar. Merklich löslich in kaltem Wasser (oder Alkohol), weit leichter

in heifsem Wasser oder Alkohol. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Die freie Säure wird nicht gefärbt durch Eisenvitriol; mit Eisenchlorid entsteht eine schwache Gelbfärbung. Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid bräunliche Flocken, die bald in ein gelbes Pulver übergehen. Eisenvitriol bewirkt in der Lösung des Ammoniaksalzes eine dunkelpurpurrothe Färbung, die bald verschwindet, indem sich ein purpurrothes bis purpurbraunes Krystallpulver abscheidet (charakteristisch). — $Ca(C_{10}H_6NO_2)_2.C_{10}H_7NO_2$. Kleine Nadeln; in Wasser leichter löslich als das Salz der p-Säure. — $Cu.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$ (?). Wird aus der wässerigen Lösung der Säure durch Kupferacetat als amorpher, bläulicher Niederschlag erhalten, der beim Erwärmen allmählich in hell himmelblaue Nädelchen übergeht. Unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Wird in der Kälte als gallertartiger Niederschlag erhalten. Mischt man eine heifse und verdünntere Lösung des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$, so fällt das Silbersalz als grobkrystallinisches Pulver nieder. — $C_{10}H_7NO_2.HCl$. Schwach gelbliche, glänzende Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Verdunsten der heifs bereiteten Lösung scheidet sich das Salz $(C_{10}H_7NO_2)_2.HCl$ in grofsen, glänzenden, triklinen Prismen ab. — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Fällt aus der heifsen Lösung von salzsaurer Chinolincarbonsäure, auf Zusatz von $PtCl_4$, in orangegelben, feinen Nadeln nieder. Löst sich schwer in Wasser, leichter in heifser, nicht zu verdünnter Salzsäure und krystallisirt, beim Erkalten, fast vollständig wieder aus in rothen Körnern.

Jodmethylat $C_{10}H_7NO_2.CH_3J$. *Darstellung.* Aus Chinolincarbonsäure und Methyljodid bei 100° (LA COSTE, *B.* 15, 196). Feine, goldgelbe Nadeln. Silberoxyd scheidet aus dem Jodid das freie Methylat $C_{10}H_7NO_2.CH_3(OH)$ ab, das aber schon beim Verdunsten der wässerigen Lösung in Holzgeist und Chinolincarbonsäure zerfällt.

5. Bz2-(m-)**Chinolincarbonsäure.** *Bildung.* Bei 15—20stündigem Kochen einer eisessigsauren Lösung von β-Dichinolylin $C_{18}H_{12}N_2$ mit der theoretischen Menge CrO_3 (O. FISCHER, LOO, *B.* 17, 1901; 19, 2473). Bei 3stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 150° von je 2 g Bz-2-Toluchinolin mit 3 g CrO_3, 4 g H_2SO_4 und 15 g H_2O (SKRAUP, BRUNNER, *M.* 7, 142). Entsteht, in sehr kleiner Menge, beim Erhitzen von m-Amidobenzoësäure mit m-Nitrobenzoësäure, Glycerin und H_2SO_4 auf 140° (SKRAUP, BRUNNER, *M.* 7, 519). Entsteht, neben Bz-4-Chinolincarbonsäure und Bz-Chinolindicarbonsäure, beim Erhitzen des Zinnchlorürdoppelsalzes der (v-)Amidophtalsäure mit v-Nitrophtalsäure, Glycerin und Vitriolöl (TORTELLI, *G.* 16, 367). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 247° (SK., BR.); 248—249° (F., L.). Sublimirt in wolleähnlichen Flocken. Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes theilweise in CO_2 und Chinolin. Schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung wird nicht gefärbt durch $FeSO_4$. Unlöslich in Aether. Sehr schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol. — Das Calciumsalz krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Nadeln. — $C_{10}H_6NO_2.Cu.OH + H_2O$. Grünlichblauer, flockiger Niederschlag, der, beim Erwärmen, sofort in ein grünes Krystallpulver übergeht. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag (TORTELLI). — $C_{10}H_7NO_2.HCl$. Krystallpulver oder trikline (BREZINA, *M.* 7, 144) Prismen. — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelorangerothe, dicke, monokline (BR., *M.* 7, 145) Prismen.

6. Bz3-(p-)**Chinolincarbonsäure** ($CO_2H : N = 3^1 : 1$). *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 18 Thln. p-Nitrobenzoësäure, 30 Thln. p-Amidobenzoësäure, 50 Thln. Glycerin und 40 Thln. Vitriolöl (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* 2, 526). Aus der Reaktionsmasse scheidet sich schwefelsaure Chinolincarbonsäure ab, die man absaugt. Den Rest an Säure gewinnt man durch Neutralisiren der Mutterlauge mit Baryt und Fällen mit $AgNO_3$. Das Nitril entsteht beim Schmelzen von Bz3-chinolinsulfonsaurem Kalium mit ($^1/_2$ Thl.) KCN (O. FISCHER, WITTMACK, *B.* 17, 440). — Pulver, aus mikroskopischen, vierseitigen Tafeln bestehend. Erweicht gegen 280° und schmilzt bei 291—292°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, aber doch leichter als die Bz4-Säure. Reichlicher löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in verdünnten Säuren und Alkalien. — Das Ammoniaksalz giebt mit Kupferacetat einen grünlichblauen, wenig krystallinischen Niederschlag und mit Kobaltnitrat eine röthliche, flockige Fällung. — $Ca(C_{10}H_6NO_2)_2 + 2H_2O$. Dünne Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (?). Lichtblaugrüner Niederschlag, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. — $Ag.\bar{A}$. Gleicht ganz dem Salz der Bz4-Säure. — $C_{10}H_7NO_2.HCl$. Krystallpulver; krystallisirt zuweilen in langen Nadeln, die bei längerem Verweilen in der Mutterlauge in ein Krystallpulver übergehen. Wird durch Wasser weniger vollständig zersetzt als das Salz der Bz4-Säure, dem es sonst in der Löslichkeit gleich steht. — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend, die bald in grofse, röthlichgelbe Blätter übergehen.

Nitril $C_{10}H_6N_2 = C_9H_6N.CN$. Kleine, gelbe Warzen (aus Benzol). Schmilzt, unter vorhergehendem Erweichen, bei 131° (FISCHER, WITTMACK). Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, in Nadeln. Löst sich in Salzsäure mit intensiv rother Farbe. Wird durch Erhitzen mit konc. HCl auf 140° verseift.

7. Bz4-(m-)**Chinolincarbonsäure** ($CO_2H : N = 4' : 1$). *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen eines Gemenges von 18 Thln. m-Nitrobenzoësäure, 30 Thln. m-Amidobenzoësäure, 50 Thln. Glycerin und 60 Thln. Vitriolöl auf 140—145° (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* 2, 519). Das Reaktionsprodukt wird durch Baryt genau neutralisirt, die Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, der Niederschlag rasch filtrirt und, in säurehaltigem Wasser, durch H_2S zerlegt. Das Nitril dieser Säure entsteht beim Glühen von 7 Thln. trockenem, Bz4-chinolinsulfonsaurem Natrium mit 2 Thln. reinem Cyankalium (BEDALL, O. FISCHER, *B.* 14, 2574; 15, 683). Auch beim Glühen von Bz1-chinolinsulfonsaurem Natrium mit KCN wird viel m-Chinolincarbonsäurenitril gebildet (O. FISCHER, *B.* 15, 1980). Bz-1,4-Chinolindicarbonsäure zerfällt bei 270—280° wesentlich in CO_2 und Bz-4-Chinolincarbonsäure (SKRAUP, BRUNNER, *M.* 7, 153). Entsteht auch, neben Bz-2-Chinolincarbonsäure, beim Erhitzen des Zinnchlorürdoppelsalzes der v-Amidophtalsäure mit v-Nitrophtalsäure, Glycerin und Vitriolöl (TORTELLI, *G.* 16, 370). Siehe auch das Nitril. — *Darstellung.* Man destillirt je 51 g Bz4-chinolinsulfonsaures Natrium mit 2 Thln. entwässertem Blutlaugensalz und erhitzt je 10 g des erhaltenen Nitrils mit 20 g konc. HCl auf 150°. Die meiste Säure scheidet sich hierbei aus. Die Filtrate dampft man ein und behandelt den Rückstand mit Natriumacetat (O. FISCHER, G. KÖRNER, *B.* 17, 765). — Körnig-krystallinisches Pulver, das in krystallinischen, wollartigen Gebilden sublimirt. Schmilzt nicht bei 320°. Zerfällt bei raschem Erhitzen, zum Theil, unter Entwickelung von Chinolin. Unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol, spurenweise löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, leicht in verdünnten Säuren und Alkalien. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Kupferacetat einen lichtgrünen, amorphen Niederschlag, der sich nach mehrtägigem Stehen in violette Nadeln oder schmale Blättchen umwandelt. Mit Kobaltnitrat erhält man, nach einigem Stehen, grofse, rosarothe Prismen. Eisenchlorid erzeugt eine gelbe, flockige Fällung. Liefert mit Sn + HCl eine Tetrahydrosäure $C_{10}H_{11}NO_3$.

Salze: SCHLOSSER, SKRAUP. — $Ca(C_{10}H_5NO_2)_2.C_{10}H_7NO_2 + 6H_2O$. Scheidet sich, beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$, in langen Nadeln ab, die merklich löslich in kaltem Wasser sind. — Beim Kochen der Säure mit wenig überschüssigem Kalk erhält man das Salz $Ca(C_{10}H_6NO_2)_2 + 2H_2O$ in Krusten. — $C_{10}H_6NO_2.Cu(OH) + 2H_2O$. Blauviolette, mikroskopische Blättchen, unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{10}H_6NO_2 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_7NO_2.HCl + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in warmem, salzsäurehaltigem Wasser und in absolutem Alkohol. Schwer löslich in Salzsäure (Trennung von salzsaurer Amidobenzoësäure). Scheidet, mit Wasser in Berührung, die meiste Chinolincarbonsäure frei ab. — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Blättchen. Ist, einmal abgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure.

Nitril $C_{10}H_6N_2 = C_9H_6N.CN$. *Bildung.* Siehe die Säure (BEDALL, FISCHER). Aus Bz-4-Amidochinolin durch Austausch von NH_2 gegen CN (FREYDL, *M.* 8, 581). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn); Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 87—88°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, schwerer in Wasser und Ligroïn. Wird von Salzsäure bei 100° langsam, rasch bei 140—150° verseift.

Bz-4-**Bromchinolincarbonsäure** $C_{10}H_6BrNO_2 = CO_2H.C_6H_2Br.C_3H_3N$ ($Br : CO_2H = 1 : 4$). *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 160° von 10 g p-Brom-m-Amidobenzoësäure mit 6 g o-Nitrophenol, 22,5 g Glycerin und 20 g Vitriolöl (LELLMANN, ALT, *A.* 237, 313). Man destillirt das freie Nitrophenol im Dampfstrome ab, übersättigt den Rückstand mit Baryt, sättigt die filtrirte Lösung durch CO_2, filtrirt und fällt das Filtrat durch Essigsäure. — Pulver. Schmelzp.: 275°. Fast unlöslich in Wasser, spurenweise löslich in $CHCl_3$ und Aether, leichter in heifsem Alkohol und noch mehr in siedendem Eisessig. Wird durch Sn und HCl zu Tetrahydrochinolincarbonsäure reducirt. — $(C_{10}H_6BrNO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelber krystallinischer Niederschlag.

8. **Pseudochinolin-ana-Carbonsäure.** Nach LELLMANN und ALT (*A.* 237, 318) entsteht bei 5stündigem Erhitzen auf 160° eines Gemisches aus 10 g m-Amidobenzoësäure, 6 g Nitrobenzol, 17 g Glycerin und 14 g Vitriolöl nicht die von SCHLOSSER und SKRAUP beschriebene, obige Bz4-Chinolincarbonsäure, sondern eine isomere. Das Nitril entsteht beim Glühen des Natriumsalzes der m-Chinolin-ana-Sulfonsäure (aus m-Amidobenzolsulfonsäure) mit KCN (LELLMANN, LANGE, *B.* 20, 1449). — Pulver. Schmelzp.: 338°. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Chinolin. Wird von Sn und HCl in Tetrahydrochinolincarbonsäure (Schmelzp.: 147°) übergeführt. — $C_{10}H_7NO_2.HCl + H_2O$ (über NaOH getrocknet). Nadeln und Prismen. — $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche, kleine Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2$. Niederschlag (L., L.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, nicht unbedeutend löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist unlöslich in Essigsäure. — Das Ammoniaksalz wird nicht gefällt durch $NiSO_4$. Es liefert mit $CuSO_4$ einen hellblauen Niederschlag, der, beim Kochen, fast gelb wird.

Nitril $C_{10}H_6N_2 + 1^1/_2 H_2O$. Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol), die bei 70° schmelzen (LELLMANN, REUSCH, *B.* 21, 397). Verliert an der Luft rasch $1 H_2O$ und schmilzt dann bei 74,5°. Wird über H_2SO_4 wasserfrei und schmilzt dann bei 89°. — $(C_{10}H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine Nadeln.

2. Säuren $C_{11}H_9NO_2$.

1. **α-Lepidincarbonsäure** (Py-2-Methylchinolin-Py-3-Carbonsäure) $C_6H_4\langle{}^{CH:C.CO_2H}_{N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Der Aethylester scheidet sich aus beim Versetzen einer wässerigen Lösung von o-Amidobenzaldehyd mit einer alkalischen Lösung von Acetessigester (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* 16, 1836). $NH_2.C_6H_4.CHO + C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_{11}H_8NO_2.C_2H_5 + 2 H_2O$. Bei der Oxydation von Py-2,3-Dimethylchinolin mit CrO_3 (und Schwefelsäure) (ROHDE, *B.* 22, 267). — *Darstellung.* Man reducirt o-Nitrobenzaldehyd, destillirt den gebildeten o-Amidobenzaldehyd mit Wasserdämpfen über, giebt zum Destillate die theoretische Menge Acetessigester und einige Tropfen Natronlauge. Man schüttelt einige Minuten lang und extrahirt dann sofort mit Aether (HANTZSCH, *B.* 19, 37). Zur Gewinnung der freien Säure erhitzt man den Aethylester mit alkoholischer Natronlauge auf 100° oder mit wässeriger Salzsäure auf 120°. — Breite Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 234°, dabei in CO_2 und α-Lepidin zerfallend. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in den anderen Lösungsmitteln. Verbindet sich mit HCl; giebt ein Platindoppelsalz.

Aethylester $C_{13}H_{13}NO_2 = C_{11}H_8NO_2.C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 71° (FR., G.). Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Lösungsmitteln. $(C_{13}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2 H_2O$. Goldgelbe, breite Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{11}H_8NO_2.C_2H_5 + CH_3J$. *Bildung.* Durch Erhitzen der Komponenten auf 150° (HANTZSCH, *B.* 19, 37). — Gelbrothe Nadeln. Schwärzt sich gegen 200° und schmilzt bei 205° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Wasser. Liefert mit Alkalien oder mit Ag_2O den Körper $C_{28}H_{32}N_2O_5$. $(C_{13}H_{13}NO_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 216—218°.

Verbindung $C_{28}H_{32}N_2O_5$. *Bildung.* Beim Versetzen des Jodmethylates $C_{11}H_8NO_2.C_2H_5J.CH_3J$, oder besser des entsprechenden Chlormethylates, mit Kalilauge (oder mit Ag_2O) (HANTZSCH, *B.* 19, 38). $2(C_{13}H_{13}NO_2.CH_3J) + 2 KOH = C_{28}H_{32}N_2O_5 + 2 KJ + H_2O$. — Amorphes Pulver. Ist, einmal ausgeschieden, unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn, spurenweise löslich in Alkohol; löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Wird, durch Aufbewahren, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Bräunt sich gegen 180° und ist gegen 240° völlig zersetzt. Löst sich in verdünnten Säuren, dabei wieder Derivate des Lepidincarbonsäureesters bildend; mit HCl entsteht also $C_{11}H_8NO_2.C_2H_5 + CH_3Cl$.

2. **Py3-Methylchinolin-Py2-Carbonsäure** $C_6H_4\langle{}^{CH:C.CH_3}_{N:\dot{C}.CO_2H}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Methyläthylchinolin $C_6H_4\langle{}^{N:C.C_2H_5}_{CH:\dot{C}.CH_3}$ mit Chromsäure, in schwefelsaurer Lösung (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1715). Man bindet die Säure an CaO (D., M., *B.* 18, 1641). — Warzen (aus Wasser); monokline Nadeln oder Prismen (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 144°. Zerfällt bei 160° in CO_2 und Py3-Methylchinolin. — $Cu.\bar{A}_2$. Schwer löslich in Wasser.

3. **Py-2-Methyl-Py-4-Chinolincarbonsäure** (Aniluvitoninsäure) $C_{11}H_9NO_2 + H_2O = C_6H_4\langle{}^{C(CO_2H).CH}_{N \quad \dot{C}.CH_3} + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Anilbrenztraubensäure mit Wasser (BÖTTINGER, *A.* 191, 321; *B.* 14, 90). Bei der Oxydation von Py-1-2,4-Dimethylchinolin mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 (BEYER, *J. pr.* [2] 33, 341). Bei mehrstündigem Erwärmen von Isatin mit überschüssigem Aceton und Natronlauge (von 5%) (PFITZINGER, *J. pr.* [2] 38, 582). $C_8H_7NO_3 + C_3H_6O = C_{11}H_9NO_2 + 2H_2O$. — Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 241—242°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Chinaldin. Mit Zn und HCl entsteht ein Reduktionsprodukt, das von $PtCl_4$ wieder zu Aniluvitoninsäure oxydirt wird. Mit $KMnO_4$ entsteht Pyridintricarbonsäure. Beim Uebergießen von salzsaurer Aniluvitoninsäure mit $CHCl_3$ und Brom scheidet sich ein dunkelrothes, öliges Additionsprodukt ab, das beim Waschen mit kaltem Wasser zu einem rothgelben Pulver zerfällt und an der Luft allmählich alles Brom verliert. Beim Uebergießen mit heißem Wasser entweicht sofort Brom, und es wird Aniluvitoninsäure zurückgebildet (Abscheidung dieser Säure) (BÖTTINGER, *B.* 16, 2357). Salzsaure Aniluvitoninsäure und Methyljodid: BÖTTINGER, *B.* 16, 2359. — $C_{11}H_9NO_2.HCl + H_2O$. Lange Nadeln; verliert, beim Behandeln mit kaltem Wasser, alle Säure. —

$(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. — $C_{11}H_9NO_2.HBr + 2H_2O$. Große, prismatische Tafeln. Krystallisirt aus der heißgesättigten Lösung, bei raschem Abkühlen, mit $^1/_2H_2O$, in langen Spießen (B., *B.* 16, 2358). — $Ba(C_{11}H_8NO_2)_2$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Kleine Blättchen.

4. Bz1-(o-)**Chinaldincarbonsäure** $C_{11}H_9NO_2 + {}^1/_2H_2O = CO_2H.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{N\,:\,C.CH_3}$. *Bildung.* Man mischt 25 g o-Amidobenzoësäurehydrochlorid mit 30 g konc. HCl (mit 38% HCl) und 13 g Paraldehyd, digerirt das Gemisch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade und leitet dann einen kräftigen Luftstrom hindurch, um HCl zu entfernen. Man gießt nun 1 l Wasser hinzu, verdampft die filtrirte Lösung im Wasserbade, nimmt den Rückstand in Alkohol auf, verdampft die alkoholische Lösung und wäscht den Rückstand mit Aether und Alkohol. Das erhaltene Hydrochlorid wird durch NH_3 nahezu neutralisirt und die freie Säure aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 943). — Nadeln. Schmelzp.: 151°. Zerfällt in höherer Temperatur in CO_2 und Chinaldin. Merklich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser und in Alkohol. — $Cu(C_{11}H_8NO_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Dunkelgrüne, kleine Nadeln. Verliert bei 100° 1 H_2O. — $C_{11}H_9NO_2.HCl$. Schiefe Täfelchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser; wird aus dieser Lösung durch konc. HCl gefällt. Reichlich löslich in Alkohol. Unlöslich in Aether. — $(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Große, rothe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

5. Bz2-m-**Chinaldincarbonsäure** ($N:CH_3:CO_2H = 1:2:2'$). *Darstellung.* Ein Gemisch aus 100 g m-Amidobenzoësäurehydrochlorid, 200 g HCl (von 38%) und 150 g Paraldehyd wird auf dem Wasserbade erwärmt. Man verdünnt mit Wasser, verdunstet die filtrirte Lösung bei 100°, krystallisirt den Rückstand aus salzsäurehaltigem Wasser um und zerlegt das erhaltene Hydrochlorid durch Na_2CO_3 (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 941). Bei der Oxydation von m-Chinaldinaldehyd $C_{11}H_9NO$ durch Silberoxyd (ECKHARDT, *B.* 22, 281). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich bei 270° und schmilzt unter Zersetzung bei 285°. Sublimirt theilweise unzersetzt in Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Prismen; schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blaugrüner Niederschlag, der sich bei mehrtägigem Stehen in hellgrüne Täfelchen verwandelt. — Ag.Ā. Voluminöser Niederschlag. Wird beim Erwärmen krystallinisch. — $C_{11}H_9NO_2.HCl + H_2O$. Kleine Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{11}H_9NO_2.HCl)_4PtCl_4$. Monokline Prismen. — $(C_{11}H_9NO_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

6. Bz3-(p-)**Chinaldincarbonsäure** ($N:CH_3:CO_2H = 1:2:3'$). *Bildung.* Durch Erwärmen von 100 g salzsaurer p-Amidobenzoësäure mit 100 g konc. HCl und 80 g Paraldehyd, wie bei m-Chinaldincarbonsäure (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 939). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich bei etwa 240° und schmilzt bei 259°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in Nadeln. Sehr schwer löslich selbst in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Niederschlag, aus federartig gruppirten Krystallen bestehend. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Blättchen. — Ag.Ā. Gallertartiger Niederschlag, der beim Kochen in ein Krystallpulver übergeht. — $C_{11}H_9NO_2.HCl + H_2O$. Kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung durch HCl gefällt. — $(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Monokline Tafeln. Schwer löslich in kaltem, salzsäurehaltigem Wasser. — $(C_{11}H_9NO_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Rothe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

7. Bz1-**Methylchinolin**-Bz4-**Carbonsäure** $CO_2H.C_6H_2(CH_3).C_3H_3N$ ($CH_3:CO_2H = 1:4$). *Bildung.* Beim allmählichen Erhitzen auf 170° von je 1,5 g Bz-1,4-Dimethylchinolin mit 3 g Salpetersäure (von 22%) (LELLMANN, ALT, *A.* 237, 310). — Pulver. Schmelzp.: 286°. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Bz-1-Methylchinolin. — $Ca.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_{11}H_9NO_2.HCl + H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — $(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Feine, lange, gelbe Nadeln.

8. **Homohydrocinchoninsäure** $C_{11}H_{13}NO_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Erhitzen des Anhydrids der Methyltetrahydrocinchoninsäure $C_{11}H_{13}NO_2$ mit (2 Thln.) KOH auf 150° (WEIDEL, HAZURA, *M.* 5, 646). Man erwärmt schließlich auf 180°, löst das Produkt in Wasser, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird durch Thierkohle entfärbt, dann verdunstet und der Rückstand aus Ligroïn umkrystallisirt. — Perlmutterglänzende Schuppen. Schmelzp.: 125°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Löslich in Basen und verdünnten Säuren. Zersetzt sich vollständig beim Liegen an der Luft. Wird durch HNO_3 blutroth gefärbt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 170° entsteht eine Lepidinsulfonsäure $C_{10}H_8N.SO_3H$. Die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig. — $C_{11}H_{13}NO_2.HCl + H_2O$. Große trimetrische Krystalle.

Jodmethylat $C_{11}H_{13}NO_2.CH_3J + H_2O$. *Bildung.* Aus Homohydrocinchoninsäure, CH_3J und etwas Holzgeist bei 100° (WEIDEL, HAZURA, *M.* 5, 649). — Große, stark glänzende, monokline Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Durch Behandeln mit Ag_2O entsteht daraus die freie Base $C_{11}H_{12}NO_2(CH_3) + H_2O$ in kleinen, glänzenden Prismen, die sich äußerst leicht in Wasser lösen.

3. Säuren $C_{12}H_{11}NO_2$.

1. **Py2-Chinolylbrompropionsäure** $C_{12}H_{10}BrNO_2 = C_9H_6N.CHBr.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Hydrobromid $C_{12}H_{10}BrNO_2.HBr$ entsteht bei ¼stündigem Erhitzen von 1 Thl. Chinolinakrylsäure $C_{12}H_9NO_2$ mit 3 Thln. Eisessig (bei 0° mit HBr gesättigt), im Rohr, auf 100° (EINHORN, LEHNKERING, *A.* 246, 167). — Das Hydrobromid $C_{12}H_{10}BrNO_2$. HBr bildet Krystalle, die sich beim Schmelzen zersetzen. Wird von Soda in der Kälte zerlegt in HBr und Chinolylmilchsäure; in der Hitze erfolgt aber Spaltung in HBr und Chinolyläthylen. NH_3 erzeugt Chinolyllaktamid $C_{12}H_{12}N_2O_2$.

2. **Py3-Aethyl-Py2-Chinolincarbonsäure** $C_6H_4.C_3HN(C_2H_5).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$ ($N:CO_2H:C_2H_5$ = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Beim Eintragen einer Lösung von 10 g reinem Py-3-Aethyl-2-Aethylchinolin in verdünnter H_2SO_4 in ein Gemisch aus 35 g CrO_3, 250 g H_2SO_4 und 60 g H_2SO_4 (KAHN, *B.* 18, 3368). Man digerirt einige Tage lang auf dem Wasserbade, verdünnt dann die chromgrüne Lösung bis auf 2 l mit Wasser, übersättigt mit NH_3, kocht auf, filtrirt und dampft ein. Es krystallisirt dann die freie Säure aus, die man aus Alkohol umkrystallisirt. Die noch in Lösung befindliche Säure gewinnt man durch Fällen mit $CuSO_4$. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 148°, dabei in CO_2 und Py-3-Aethylchinolin zerfallend. Schwer löslich in Aether, leichter in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner, pulveriger Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die bei 153° schmelzen.

3. **α-Aethylcinchoninsäure** (Py2-Aethylchinolin-Py1-Carbonsäure) $C_{12}H_{11}NO_2 + 2H_2O = C_6H_4\langle{}^{C(CO_2H):CH}_{N\text{———}C.C_2H_5} + 2H_2O$. *Bildung.* Beim allmählichen Eingießen einer Lösung von 80 g Anilin in absolutem Alkohol in eine Lösung von 50 g Propionaldehyd und 70 g Brenztraubensäure in absolutem Alkohol (DÖBNER, *A.* 242, 270). Man erwärmt schließlich 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade und verdunstet dann zur Krystallisation. Kleine Nadeln oder Blättchen. Wird über H_2SO_4 wasserfrei. Schmelzp.: 173°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Py-2-Aethylchinolin. $Ag.C_{12}H_{10}NO_2$. Schwer löslicher Niederschlag. $C_{12}H_{11}NO_2.HCl$. Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{12}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

4. **pα-Dimethylcinchoninsäure** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{C(CO_2H):CH}_{N\text{———}C.CH_3}$. *Bildung.* Aus p-Methylisatin, Aceton und Natronlauge (von 5%) (PFITZINGER, *J. pr.* [2] 38, 584). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 261—262°.

5. **Bz1-Py2-Dimethylchinolin-Bz3-Carbonsäure** $CO_2H.C_6H_2(CH_3)\langle{}^{CH:CH}_{N:C.CH_3}$ ($CH_3:CO_2H$ = 1 : 3). *Bildung.* Beim Eintragen der Lösung von 12 g CrO_3 in eine Lösung von 10 g Dimethylchinaldin $(CH_3)_2.C_6H_2.C_3H_2N(CH_3)$ (Schmelzp.: 46°) in 150 g H_2O und 30 g Vitriolöl (PANAJOTOW, *B.* 20, 38). Man erhitzt 15 Stunden lang auf dem Wasserbade, gießt dann 2 l Wasser hinzu und fällt, in der Kälte, mit NH_3. Bei starkem Eindampfen des Filtrates scheidet sich die freie Säure aus. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Sublimirt theilweise unzersetzt in langen, glänzenden Nadeln. Schwer löslich in Wasser und in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Bz1-Py2-Dimethylchinolin. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag. + H_2O$. Amorpher Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird. — $(C_{12}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Pikrat $C_{12}H_{11}NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 221°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

6. **Methylphenylpyrrolcarbonsäure** $NH\langle{}^{C(CH_3):C.CO_2H}_{C(C_6H_5):CH}$. *Bildung.* Der Aethylester bei 24stündigem Stehen von Acetophenonacetessigester mit überschüssigem, wässerigem Ammoniak (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2593). $CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO.C_6H_5 + NH_3 = C_{14}H_{15}NO_2 + 2H_2O$. Der gebildete Ester wird durch alkoholisches Kali verseift, das auskrystallisirte Kaliumsalz durch verdünnte H_2SO_4 gefällt und die freie Säure, durch Lösen in Soda, gereinigt. — Lange, flache Nadeln (aus Eisessig). Fängt bei 175° an

sich zu zersetzen und schmilzt bei 190°. Verkohlt bei starkem Erhitzen. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und in heifsem Alkohol.

Aethylester $C_{14}H_{15}NO_2 = C_{12}H_{10}NO_2.C_2H_5$. Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120° (LEDERER, PAAL).

Dimethylphenylpyrrolcarbonsäureester $C_{15}H_{17}NO_2 = N(CH_3).C_{11}H_9.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Vermischen von Acetophenonacetessigsäureäthylester mit einer koncentrirten wässerigen Methylaminlösung (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2594). Man wäscht das Produkt mit Aether. — Blättchen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Methylallylphenylpyrrolcarbonsäure $C_{15}H_{15}NO_2 = N(C_3H_5).C_{11}H_9.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Acetophenonacetessigester und Allylamin bei 130° (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2594). — Kurze Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Zerfällt beim Destilliren in CO_2 und Methylallylphenylpyrrol.

Methyldiphenylpyrrolcarbonsäure $C_{18}H_{15}NO_2 = N(C_6H_5).C_{11}H_9.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Kochen von 1 Thl. Acetophenonacetessigsäureäthylester mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Anilin und Eisessig (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2595). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 226°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Methyldiphenylpyrrol. Leicht löslich in Eisessig und Benzol.

Aethylester $C_{20}H_{19}NO_2 = C_{18}H_{14}NO_2.C_2H_5$. Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 100° (L., P.). Ziemlich schwer löslich in Eisessig und in verdünntem Alkohol.

Methylphenyltolylcarbonsäuren $C_{19}H_{17}NO_2 = CH_3.C_6H_4.N.C_{11}H_9.CO_2H$. a. o-Derivat. *Bildung.* Der Aethylester entsteht durch Kochen von Acetophenonacetessigsäureäthylester mit o-Toluidin und Eisessig (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2596). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 199°. Ziemlich leicht löslich in Lösungsmitteln, aufser in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Methylphenyltolylpyrrol.

b. p-Derivat. *Bildung.* Analog dem o-Derivat (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2597). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 227°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Aethylester $C_{21}H_{21}NO_2 = C_{19}H_{16}NO_2.C_2H_5$. Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 115° (L., P.).

Methylphenylnaphtylpyrrolcarbonsäuren $C_{22}H_{17}NO_2 = N(C_{10}H_7).C_{11}H_9.CO_2H$.

a. α-Säure. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Acetophenonacetessigsäureäthylester und α-Naphtylamin bei 130° (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2598). — Nadeln. Schmelzp.: 244°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Methylphenylnaphtylpyrrol.

b. β-Säure. *Bildung.* Wie die α-Säure (LEDERER, PAAL, *B.* 18, 2599). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 249°.

Aethylester $C_{24}H_{21}NO_2 = C_{22}H_{16}NO_2.C_2H_5$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (L., P.). Mäfsig löslich in Alkohol.

4. Säuren $C_{13}H_{13}NO_2$.

1. **Py-3-Isopropyl-2-Chinolincarbonsäure** $C_6H_4.C_3HN(C_3H_7).CO_2H(N:CO_2H:C_3H_7 = 1:2:3)$. *Bildung.* Bei 4—5tägigem Digeriren auf dem Wasserbade einer Lösung von 10 g Py-3-Isopropyl-2-Isobutylchinolin in Schwefelsäure (von 20%) mit der Lösung von 75 g CrO_3 in 228 ccm H_2O und 114 g Vitriolöl (SPADY, *B.* 18, 3379). — Prismatische Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Fast unlöslich in heifsem Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol. Sublimirbar. Zerfällt beim Destilliren in CO_2 und Isopropylchinolin. Beim Glühen der Säure mit Aetzkalk entstehen Chinolin und β-Dichinolylin $C_{18}H_{12}N_2$. — $Ag.C_{13}H_{12}NO_2 + C_{13}H_{13}NO_2.HNO_3$. Flockiger Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schwer löslich in verdünnter Salpetersäure. Wird durch Wasser zersetzt. — $(C_{13}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus orangefarbenen Prismen bestehend. Schwer löslich in Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt.

2. α-**Isopropylcinchoninsäure** (Py-2-Isopropylchinolin-Py-4-Carbonsäure) $C_{13}H_{13}NO + 1\frac{1}{2}N_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H):CH \\ N \quad\quad \dot{C}.CH(CH_3)_2\end{matrix}\right. + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben einem Körper $C_{19}H_{20}N_2O$ (s. u.), beim allmählichen Eintragen einer alkoholischen Lösung von 60 g Anilin in eine alkoholische Lösung von 60 g Brenztraubensäure und 55 g Isobutyraldehyd (DÖBNER, *A.* 242, 274). Man digerirt 4—5 Stunden lang im Wasserbade, lässt dann erkalten und behandelt das Ausgeschiedene mit Natronlauge, wobei der Körper $C_{19}H_{20}N_2O$ ungelöst bleibt. — Nadeln oder auch monokline (?) (LÜDECKE, *A.* 242, 277) Prismen (aus Aether). Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 oder bei 110°, schmilzt dann bei 146°. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_{13}H_{12}NO_2$. Schwer

löslicher Niederschlag. — $C_{13}H_{13}NO_2.HCl$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol. — $(C_{13}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Fleischfarbene Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{13}H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$. Niederschlag, aus kleinen citronengelben Nadeln bestehend.

Verbindung $C_{19}H_{20}N_2O = (CH_3)_2.CH.CH:CH.C(N.C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. (?). *Bildung.* Siehe α-Isopropylcinchoninsäure (DÖBNER, *A.* 242, 275). — Seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 222°. Unlöslich in Wasser, Alkalien und in verdünnten Säuren. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Bei längerem Erhitzen mit koncentrirten Säuren wird Anilin abgespalten.

3. Bz-3-**Methyl-Py-2-Aethylchinolin-3-Carbonsäure** $CH_3.C_6H_3.C_3HN(C_2H_5).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Man erwärmt 10 Stunden lang, auf dem Wasserbade, ein Gemenge aus 24 g Py-3-Methyl-2-Aethyl-Bz-3-Toluchinolin $CH_3.C_6H_3.C_3HN(CH_3).C_2H_5$ mit 450 g H_2O, 60 g H_2SO_4 und 30 g CrO_3 (HARZ, *B.* 18, 3393). Man übersättigt mit NH_3 und kocht. Die abfiltrirte Lösung wird, durch Kochen mit Kali, vom NH_3 befreit, dann mit H_2SO_4 neutralisirt, mit $CuSO_4$ gefällt und das Kupfersalz durch H_2S zerlegt. — Nadeln, Blätter oder trikline Krystalle. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser und schmilzt dann bei 142—143°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Py-2-Aethyl-p-Toluchinolin. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Glänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Blauer Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Unlöslich in Wasser.

Aethylester $C_{15}H_{17}NO_2 = C_{13}H_{12}NO_2.C_2H_5 + xH_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Schmilzt unter Zersetzung bei 170—190° (HARZ, *B.* 18, 3394.) Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

4. **Säure** $C_{13}H_{13}NO_2$. *Bildung.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit Ag_2O (EINHORN, *B.* 18, 3145). — Nädelchen. Schmelzp.: 224°.

5. **m-Dimethylpyrrylbenzoësäure** $CO_2H.C_6H_4.N\begin{cases}C(CH_3):CH\\C(CH_3):CH\end{cases}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Acetonylaceton mit m-Amidobenzoësäure und Alkohol (PAAL, SCHNEIDER, *B.* 19, 559). $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + NH_2.C_6H_4.CO_2H = C_{13}H_{13}NO_2 + 2H_2O$. Man fällt die Lösung mit verdünnter Essigsäure. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 134—135°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

5. **α-Isobutylcinchoninsäure** (Py-2-Isobutylchinolin-Py-4-Carbonsäure) $C_{14}H_{15}NO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O = C_6H_4\begin{cases}C(CO_2H):CH\\N \text{———} C.C_4H_9\end{cases} + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Isovaleraldehyd, Anilin und Brenztraubensäure (DÖBNER, *A.* 242, 280). Arbeitet man in ätherischer Lösung, so resultirt der Körper $C_{20}H_{22}N_2O$. Man verdunstet die alkoholische Lösung zum Syrup und löst den Rückstand in heifsem Eisessig. — Atlasglänzende Blättchen (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 186°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger, schwer löslicher Niederschlag. — $C_{14}H_{15}NO_2.HCl + H_2O$. Kleine Blättchen. — $(C_{14}H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Körner.

Verbindung $C_{20}H_{22}N_2O = C_4H_9.CH:CH.C(N.C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen einer ätherischen Lösung von 12 g Isovaleraldehyd und 12 g Brenztraubensäure mit einer ätherischen Lösung von 12 g Anilin (DÖBNER, *A.* 242, 280). Man verdunstet, nach eintägigem Stehen, die ätherische Lösung. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Reichlich löslich in heifsem Alkohol und in Aether.

2. Carbonsäuren $C_nH_{2n-13}NO_3$ der Basen $C_nH_{2n-11}N$.

1. Säuren $C_{10}H_7NO_3 = OH.C_6H_3.C_3H_2N(CO_2H)$.

1. Bz1-Py4-(α-)**Oxycinchoninsäure** $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$ $(N:CO_2H:OH = 1:4:1')$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Sulfocinchoninsäure mit Kali (WEIDEL, COBENZL, *M.* 1, 855). — *Darstellung.* Man dampft die Lösung von 40 g Sulfocinchoninsäure in 750 ccm Wasser und 200 g Aetzkali ein und erhitzt, bis eine Probe der Schmelze sich in Wasser leicht und völlig löst und mit Schwefelsäure viel SO_2 entwickelt. Dann wird die Masse in $1\frac{1}{2}$ l Wasser gelöst und alles Kali mit der theoretischen Menge Schwefelsäure (mit der 6fachen Menge Wasser verdünnt) verbunden. Die gefällte Oxycinchoninsäure wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt, dann mit $BaCO_3$ behandelt, die Lösung mit Barytwasser gefällt und der Niederschlag durch H_2SO_4 genau zerlegt. — Hellgelbes Krystallpulver. Schmilzt im zuge-

schmolzenen Röhrchen bei 254—256°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Benzol, etwas leichter in heifsem Alkohol und Eisessig. Die wässerige Lösung wird nicht gefärbt durch Eisenvitriol; mit Eisenchlorid entsteht eine grüne Färbung. Die Salze, namentlich jene mit Säuren, sind sehr leicht zersetzlich. Wird von $KMnO_4$ zu α-Pyridintricarbonsäure oxydirt. Zerfällt, bei wiederholter Destillation, völlig in CO_2 und Bz1-Oxychinolin. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2$. Hellgelbe, bräunliche Aggregate; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_5NO_3 + H_2O$. Niederschlag, aus seideglänzenden Nädelchen bestehend. — Ag. $C_{10}H_6NO_3.C_{10}H_7NO_3 + H_2O$. Wird durch Fällen der Säure mit $AgNO_3$ in hellgelben Flocken erhalten, die sich bald in mikroskopische Nadeln verwandeln. Fast unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{10}H_6NO_3$. Niederschlag, aus kleinen, gelblichen Nadeln bestehend. — $C_{10}H_7NO_3.HCl + H_2O$. Kleine, orangegelbe Nadeln oder monokline (Brezina, *M.* 1, 860) Prismen. — $(C_{10}H_7NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe, asbestähnliche Nadeln. Wird durch Wasser und selbst durch Salzsäure zerlegt.

2. Bz3-(β-)**Oxycinchoninsäure** $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$. *Bildung.* Man löst 10 g β-Sulfocinchoninsäure in 50 g KOH und einer kleinen Menge Wasser, verdampft zur Trockne und erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen. Die Masse wird in wenig Wasser gelöst, mit H_2SO_4 gefällt und der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht. Die aus dem Alkohol gewonnene Säure wird wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt (Weidel, *M.* 2, 571). — Mikroskopische, monokline (?) Blättchen. Wird bei 105° wasserfrei und schmilzt, im geschlossenen Röhrchen, bei etwa 320°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Leicht löslich in warmem Eisessig oder Mineralsäuren. Giebt mit Eisensalzen keine Färbung. Wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker, gefällt. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Bz-3-Oxychinolin. Liefert mit $KMnO_4$ Pyridintricarbonsäure. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2$ (getrocknet). Undeutlich krystallinische Krusten. — $C_{10}H_7NO_3.HCl + H_2O$. Feine, stark glänzende, monokline (?) Nadeln. Verliert in der Wärme oder durch Wasser alle Salzsäure. — $(C_{10}H_7NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, gelbe, monokline (?) Tafeln. Wird durch Wasser zersetzt.

3. **Xanthochinsäure** $C_{10}H_7NO_3$ (N : CO_2H : OH = 1 : 4 : 3'). Identisch mit der Bz3-(β-)Oxycinchoninsäure (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Chininsäure (s. u.) mit 10 Thln. koncentrirter Salzsäure auf 220—230° (Skraup, *M.* 2, 601). — Kleine, gelbe Körner. Beginnt oberhalb 300°, unter theilweiser Zersetzung, zu schmelzen. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Zerfällt bei höherer Temperatur in CO_2 und Bz-3-Oxychinolin. In Lösungsmitteln schwerer löslich als Chininsäure. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren mit tiefgelber Farbe; schwer löslich in organischen Säuren. Alle Salze sind gelb. — $Ca.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Feine, hellstrohgelbe Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Mattgelbe Krystallkrusten, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Xanthochinsaures Ammoniak giebt mit Kupferacetat eine zeisiggelbe, flockige Fällung, die bei gelindem Erwärmen in ein tiefdunkelgrünes Krystallpulver übergeht, das in Wasser kaum löslich ist. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Weifsflockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen hellgelb wird.

$C_{10}H_7NO_3.HCl + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen. Reichlich löslich in warmer, verdünnter Salzsäure, kaum löslich in kalter, koncentrirter Säure. Leicht löslich in wenig Wasser; durch viel Wasser tritt Spaltung in HCl und Xanthochinsäure ein. — $(C_{10}H_7NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Gelbbraune, breite Nadeln, dem Musivgold ähnlich. — $(C_{10}H_7NO_3)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Scheidet sich, beim Vermischen der Säure mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, in goldgelben Prismen ab.

Methyläthersäure (Chininsäure) $C_{11}H_9NO_3 = CH_3O.C_9H_5N.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Chinin oder Conchinin mit Chromsäure (Skraup, *M.* 2, 589). — *Darstellung.* Man lässt, innerhalb 1½—2 Stunden, eine wässerige Lösung von 20 Thln. CrO_3 in eine kochende Lösung von 10 Thln. Chininsulfat, 30 Thln. H_2SO_4 und 200 bis 250 Thln. H_2O einfliefsen, hocht dann ½—1 Stunden lang, reducirt die freie Chromsäure durch Alkohol und giefst die Flüssigkeit in eine Lösung von 80—90 g KHO in ½ l Wasser. Man kocht, filtrirt das Chromoxyd ab, koncentrirt das mit H_2SO_4 nahezu neutralisirte Filtrat und versetzt die vom Kaliumsulfat abgegossene Mutterlauge mit dem gleichen Volumen Alkohol. Die alkoholische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit 2—3 g koncentrirter Salzsäure versetzt. Die gefällte Säure krystallisirt man aus verdünnter Salzsäure um. — Blassgelbliche, lange, dünne Prismen. Schmilzt bei 280° unter Zersetzung; sublimirt unter starker Zersetzung. Schwer löslich in kaltem und in heifsem Wasser, spurenweise löslich in Aether und Benzol, schwer löslich in kochendem Alkohol. Die koncentrirte, alkoholische Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz, die verdünnte Lösung eine violette Fluorescenz. Auf Zusatz von viel Wasser oder einiger Tropfen Schwefelsäure verschwindet die Fluorescenz. Leicht löslich in Mineralsäuren mit gelber Farbe, viel schwerer in Essigsäure. Die Lösung in Alkalien ist farblos. Wird von Chromsäure-

lösung, beim Kochen, angegriffen. Liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Pyridintricarbonsäure. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 230°, in Methylchlorid und Xanthochinsäure. — $Ca(C_{11}H_8NO_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gleicht dem Kalksalz, ist aber in kaltem Wasser bedeutend löslicher. — $Cu.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Kupferacetat als lichtgrüner, flockiger Niederschlag erhalten, der beim Erwärmen sich sofort in ein grauviolettes Krystallpulver umwandelt. Fast unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

$C_{11}H_9NO_3.HCl + 2H_2O$. Trikline, gelbe Tafeln. Unzersetzt löslich in wenig Wasser; durch viel Wasser wird alle Salzsäure entzogen. — $(C_{11}H_9NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Lange, gelbe Nadeln und Prismen. Bei Gegenwart von viel Salzsäure scheidet sich das Doppelsalz in wasserfreien, orangerothen Prismen ab.

4. Bz-1-o-**Oxychinolincarbonsäure.** *Bildung.* Beim Vermischen von 40 g Bz-1-Oxychinolin mit 130 g reinem KOH, vertheilt in 100 g Wasser, mit 50 g CCl_4 und so viel Alkohol, dass eine Lösung erfolgt (LIPPMANN, FLEISSNER, *B.* 19, 2468; *M.* 8, 311). Man kocht 7 Stunden lang, verdünnt dann das Produkt mit Wasser, destillirt den Alkohol ab und fällt den Rückstand durch Essigsäure. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, mit Alkohol ausgekocht, dann in sehr verdünntem NH_3 gelöst und die filtrirte Lösung durch Essigsäure gefällt. Man löst die freie Säure in verdünnter HCl, fällt durch koncentrirte Salzsäure und zerlegt den gebildeten Niederschlag durch NH_3 und Essigsäure. — Eigelbes Pulver, aus glänzenden Prismen bestehend. Schmelzp.: 280°. Schwer löslich in siedendem Wasser, in Alkohol, Aether, unlöslich in Essigsäure, Ligroïn und Benzol. Entwickelt bei der trockenen Destillation Bz-1-Oxychinolin. Die wässerige Lösung wird nicht gefärbt durch $FeSO_4$, aber Eisenchlorid bewirkt eine grüne Färbung. Wird von $KMnO_4$ zu Chinolinsäure oxydirt. Wird, in saurer Lösung, von Bromwasser in CO_2 und Dibromoxychinolin (Schmelzp.: 193°) zerlegt. Mit Sn und HCl entsteht ein Tetrahydroderivat. $Ba.C_{10}H_5NO_3$ (bei 150°). Kleine Nädelchen, erhalten durch Digeriren der Säure mit Baryt. $Ag.C_{10}H_6NO_3.C_{10}H_7NO_3$ (bei 105°). Citronengelbe Flocken, erhalten durch Fällen der Säure mit $AgNO_3$. Wandelt sich bald in mikroskopische Nadeln um. Verbindet sich mit Basen und Säuren.

Tetrahydrooxychinolincarbonsäure $C_{10}H_{11}NO_3$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Kochen von Bz-1-Oxychinolincarbonsäure mit Sn und HCl (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 8, 316). Das gebildete Hydrochlorid zerlegt man durch NH_3 und Essigsäure. — Sehr kleine, hellbraune, trikline (?) Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 265°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Eisenvitriol und durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Reducirt, schon in der Kälte, $AgNO_3$. $C_{10}H_{11}NO_3.HCl + H_2O$. Feine Nadeln. $(C_{10}H_{11}NO_3)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Kugelige Massen, schwer löslich in Wasser. — Acetat $C_{10}H_{11}NO_3.C_2H_4O_2$. Niederschlag.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{10}N_2O_4 = C_{10}H_{10}(NO)NO_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung der Säure $C_{10}H_{11}NO_3$ in sehr verdünnter HCl mit (1 Mol.) $NaNO_2$ (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 8, 320). — Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 195°.

Aethylderivat $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{10}(C_2H_5)NO_3$. *Bildung.* Das Hydrojodid $C_{12}H_{15}NO_3.HJ$ entsteht beim Erhitzen der Säure $C_{10}H_{11}NO_3$ mit C_2H_5J und Alkohol auf 190° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 8, 320). Man zerlegt das Hydrojodid durch NH_3 und Essigsäure. — Kleine, trimetrische (?) Säulen. Schmilzt unter Aufbrausen bei 220°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung reducirt $AgNO_3$ in der Kälte. Sie wird durch Bromwasser kirschroth gefärbt; Eisenchlorid bewirkt eine braunrothe Fällung.

5. o-**Oxychinolincarbonsäure** $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$. *Bildung.* Man löst o-Oxychinolin in 1 Mol. alkoholischem Natron, verdunstet die Lösung zur Trockne, erhitzt den Rückstand im Wasserstoffstrome auf 120° und erhitzt dann das trockene Natriumsalz mit überschüssiger CO_2, im Rohr, auf 140—150° (SCHMIDT, ENGELMANN, *B.* 20, 1217, 2690). Man erwärmt das gebildete Salz mit mäfsig verdünnter HCl und zerlegt das auskrystallisirte Hydrochlorid durch viel warmes Wasser. — Lange, gelbe Prismen. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann theilweise bei 237° unter Zersetzung. Wenig löslich mit tiefgelber Farbe in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol. Zerfällt bei 237—250° glatt in CO_2 und o-Oxychinolin. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ violettroth bis tiefbraun gefärbt. Liefert mit Sn und HCl ein Tetrahydroderivat. Beim Erwärmen mit konc. HNO_3 entstehen Mono- und Dinitrooxychinolin.

Salze: SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 20, 2690. — $NH_4.C_{10}H_6NO_3 + H_2O$. Glänzende Nadeln. Verliert bei 120° das Wasser und alles Ammoniak. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2 + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_5NO_3$. Amorpher,

unlöslicher Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit Barytwasser. — $C_{10}H_7NO_3$.HCl. Grofse Prismen. Giebt an Wasser alle Salzsäure ab.

Phenylester $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{10}H_6NO_3.C_6H_5$. Kurze Prismen. Schmelzp.: 225—226° (SCHM., E.).

Bromoxychinolincarbonsäure $C_{10}H_6BrNO_3$. *Bildung*. Entsteht, neben Bromoxychinolin, beim Kochen von o-Oxychinolincarbonsäure mit Eisessig und (1 Mol.) Brom (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 20, 2694). Man fällt mit Wasser und zieht die gebromte Säure durch heifse Salzsäure aus. Das auskrystallisirte Hydrochlorid zerlegt man durch Kochen mit Wasser. — Citronengelbe Nadeln. Schmilzt bei 233—235°, dabei in CO_2 und Bromoxychinolin zerfallend.

Nitrooxychinolincarbonsäure $C_{10}H_6N_2O_4 = OH.C_9H_4(NO_2)N.CO_2H$. *Bildung*. Beim Kochen von o-Oxychinolincarbonsäurenitrat mit Eisessig (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 20, 2693). Man löst das ausgeschiedene Produkt in konc. HCl und fällt die Lösung durch Wasser. — Gelbe, glasglänzende Nadeln. Zerfällt bei 200° in CO_2 und Nitrooxychinolin. Schwer löslich in Eisessig. Löst sich leicht in konc. HCl, ohne aber ein Hydrochlorid zu bilden.

Tetrahydrooxychinolincarbonsäure $C_{10}H_{11}NO_3$. *Bildung*. Beim Kochen von o-Oxychinolincarbonsäure mit Sn und HCl (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 20, 1219). — Kleine Prismen. Aeufserst schwer löslich. — $C_{10}H_{11}NO_3$.HCl. Kurze, dicke Prismen.

Methylderivat $C_{11}H_{13}NO_3 + 2H_2O = OH.C_9H_8.N(CH_3).CO_2H + 2H_2O$. *Bildung*. *Bildung*. Aus Tetrahydrooxychinolincarbonsäure, CH_3J und Holzgeist bei 120° (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 20, 1219). Das auskrystallisirte Hydrojodid zerlegt man durch Natriumacetat. — Prismen. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 211° (SCHM., E.); 216° (KROLIKOWSKI, NENCKI, *M.* 9, 212). Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Sehr schwer löslich in Aether. Wird durch $FeCl_3$ tiefroth gefärbt. Geht, innerlich eingenommen, gröfstentheils unverändert in den Harn über. Daneben enthält der Harn eine kleine Menge einer Säure $C_{11}H_{11}NO_4$, die in Wasser fast unlöslich ist, sich leicht in Aether und Alkohol löst und aus diesem in Nadeln und Prismen krystallisirt. Diese Säure schmilzt unter Gasentwickelung bei 254°—255° (KROLIKOWSKI, NENCKI).

6. **o-Oxychinolincarbonsäure** $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$. *Bildung*. Beim Eintragen von 1 Thl. Dithiooxychinolincarbonsäure $C_{10}H_7NOS_2$ (s. u.) in eine kochende, koncentrirte, wässerige Lösung von 4 Thln. KOH (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 9, 300). Man fällt die Masse durch verdünnte Essigsäure. — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 256°, dabei in CO_2 und o-Oxychinolin zerfallend. Löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv rothbraun gefärbt. — $K.C_{10}H_6NO_3$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). Schwer löslich in Wasser. — $Hg.\bar{A}_2$. Krystallinische Fällung. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, der, beim Erhitzen mit Wasser, krystallinisch wird. — $C_{10}H_7NO_3 + HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. Trimetrische (HOCKAUF, *M.* 9, 301) Säulen oder Nadeln. Giebt an Wasser alle Säure ab. — $(C_{10}H_7NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelb, fein krystallinisch.

Tetrahydrooxychinolincarbonsäure $C_{10}H_{11}NO_3$. *Bildung*. Bei längerem Digeriren von o-Oxychinolincarbonsäure (Schmelzp.: 256°) mit Sn und HCl (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 9, 304). — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 222°. Schwer löslich in Wasser. Wird durch $FeSO_4$ intensiv roth gefärbt. — $C_{10}H_{11}NO_3$.HCl. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Dithiooxychinolincarbonsäure $C_{10}H_7NOS_2 = OH.C_9H_5N.CS_2H$. *Bildung*. Bei 24stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von 8 Thln. o-Oxychinolin mit 9 Thln. xanthogensaurem Kalium und absolutem Alkohol (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 9, 297). Man zerlegt das gebildete Salz durch HCl und bindet die freie Säure an Baryt. — Braungelb, krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Kaum löslich in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ rothbraun gefärbt. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Chinolinsäure oxydirt. Geht durch Kochen mit koncentrirter Kalilauge oder mit Hg-, Pb- oder Cu-Salzen in Oxychinolincarbonsäure über. — $NH_4.\bar{A}$. Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — Das Baryumsalz ist amorph und schwer löslich in Wasser.

7. Bz-3-(p-)**Oxychinolincarbonsäure** $C_{10}H_7NO_3$. *Bildung*. Man versetzt ein Gemisch aus 40 g p-Oxychinolin (Schmelzp.: 194°), 70 g NaOH, 50 g CCl_4 und 100 g H_2O mit soviel Alkohol, dafs Lösung erfolgt, und kocht 2—3 Stunden lang (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 8, 322). Entsteht leichter durch 6—7stündiges Erhitzen auf 160—170° von trocknem p-Oxychinolinkalium (aber nicht des Natriumsalzes) mit flüssiger Kohlensäure (SCHMITT, ALTSCHUL, *B.* 20, 2695). Man reinigt die Säure durch Lösen in mäfsig verdünnter, heifser Salzsäure und Fällen mit Wasser. — Mikroskopische Prismen (aus Wasser).

Schmilzt bei 200° und zerfällt bei 203—204° glatt in CO_2 und p-Oxychinolin. Wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Wird von $KMnO_4$ zu Chinolinsäure oxydirt. Zerfällt, beim Kochen mit Sn und HCl, in CO_2 und p-Oxychinolin. — $NH_4.C_{10}H_6NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln. Verliert bei 100° Wasser und alles NH_3 (SCHM., A.). — $Ca(C_{10}H_6NO_3)_2 + 6H_2O$. Braungelbe, kleine, glänzende Nadeln (L., FL.) (bei 140°). Krystallinischer Niederschlag. — Ag.Ā. Niederschlag. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2 + 2H_2O$. Nadelbüschel (S., A.). Wird durch Barytwasser nicht gefällt. — $Pb.C_{10}H_5NO_3 + H_2O$. Niederschlag. — $C_{10}H_7NO_3$.HCl. — Lange Nadeln (aus Wasser); kurze, dicke Prismen (aus konc. HCl). Giebt an heifses Wasser alle Salzsäure ab. — $(C_{10}H_7NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelbes Krystallpulver. Schwer löslich in heifsem Wasser.

8. β-**Carbostyrilcarbonsäure** (Py-2,3-Oxychinolincarbonsäure) $C_6H_4.C_3HN(OH).CO_2H$ (N : OH : CO_2H = 1 : 2 : 3) oder = $C_6H_4\left<\begin{matrix}NH.CO\\CH:C.CO_2H\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Amidobenzaldehyd mit Malonsäure auf 120° (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* 17, 459). $C_6H_4\left<\begin{matrix}COH\\NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH_2.CO.OH\\CO.OH\end{matrix} = C_6H_4\left<\begin{matrix}CH:C.CO_2H\\N:C.OH\end{matrix}\right. + 2H_2O$. Beim Eintragen von $FeSO_4$ in eine heifse, ammoniakalische Lösung von o-Nitrobenzalmalonsäure (STUART, *Soc.* 53, 143). $C_6H_4(NO_2).CH:C(CO_2H)_2 + H_6 = C_{10}H_7NO_3 + 3H_2O$. — Breite Nadeln oder lange Spiefse (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 320°. Schwer löslich in Aether und in heifsem Wasser, etwas leichter in kochendem Eisessig und Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Liefert mit PCl_5 Py2-Chlor-Py3-Chinolincarbonsäure. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_{10}H_6NO_3$. Gelatinöser Niederschlag. Mit überschüssiger, ammoniakalischer Silberlösung erhält man das Salz $Ag_2.C_{10}H_5NO_3$ in gelblichen Nadeln.

Aethyläthersäure $C_{12}H_{11}NO_3 = C_2H_5O.C_9H_5N.CO_2H$. *Bildung.* Aus Py2-Chlor-Py3-Chinolincarbonsäure mit alkoholischem Kali (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* 17, 460). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 133°. Zerfällt, bei raschem Erhitzen, in CO_2 und Carbostyriläthyläther.

9. α-**Kynurensäure** (Oxychinolincarbonsäure) $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$. *Vorkommen.* Im Hundeharn bei Fütterung mit Fett oder mit Fett und wenig Fleisch (LIEBIG, *A.* 86, 125; 108, 354). Bei möglichst ausschliefslicher Fleischnahrung entsteht mehr Kynurensäure (KRETSCHY, *M.* 2, 58). *Darstellung.* Der frisch gelassene Harn wird sofort filtrirt, mit HCl angesäuert und der Niederschlag nach 24 Stunden abfiltrirt. Man löst die freie Säure wiederholt in verdünntem Ammoniak und fällt mit Essigsäure (SCHMIEDEBERG, SCHULTZEN, *A.* 164, 155). — Der mit HCl angesäuerte Harn wird sofort mit Phosphorwolframsäure gefällt und der Niederschlag durch Baryt zerlegt (HOFMEISTER, *H.* 5, 70). — Silberglänzende Nadeln (rhombische Prismen?). Verliert bei 140—145° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 257—258° (KRETSCHY). Fast unlöslich in kaltem Wasser; 100 Thle. Wasser lösen bei 99,6° 0,9 Thle. (K.). Löslich in heifsem Alkohol, fast gar nicht in Aether. Zerfällt, bei längerem Schmelzen, in CO_2 und Kynurin (Oxychinolin). Mit Bromwasser tritt Spaltung in CO_2 und Tetrabromkynurin ein. Wird von $KMnO_4$ zu Oxallylanthranilsäure $C_9H_7NO_5$, NH_3 und Oxalsäure oxydirt (KRETSCHY, *M.* 5, 16). Beim Behandeln mit HCl und $KClO_3$ entstehen Tetrachloroxykynurin $C_9H_3Cl_4NO_2$ (S. 762) und andere Körper. Verdunstet man die erhaltene Lösung zur Trockne und befeuchtet den Rückstand mit NH_3, so färbt sich dieser braungrün und dann sehr bald smaragdgrün (empfindliche Reaktion auf Kynurensäure) (JAFFÉ, *H.* 7, 399). Beim Glühen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome werden CO_2 und Chinolin gebildet. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein unbeständiges Acetylderivat (?). Beim Erwärmen mit PCl_5 und $POCl_3$ erhält man eine chlorhaltige Säure (K.).

Salze: KRETSCHY. — $NH_4.C_{10}H_6NO_3$. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln; in heifsem Wasser schwerer löslich als das Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Schüppchen oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. Hält $3H_2O$ (SCHMIEDEBERG, SCHULTZEN). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelblichgrüner Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Kaum löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Dicker, weifser Niederschlag; fast unlöslich in Wasser.

$C_{10}H_7NO_3$.HCl. Wird durch Wasser in seine Komponenten zerlegt (BRIEGER, *H.* 4, 92).

10. Py2,4-β-**Oxycinchoninsäure** (γ-Carbostyrilcarbonsäure) $C_6H_4.C_3HN(OH).CO_2H$ (N : OH : CO_2H = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Schmelzen von Cinchoninsäure mit 5 Thln. KOH (KÖNIGS, *B.* 12, 99; KÖNIGS, G. KÖRNER, *B.* 16, 2152). — Seideglänzende Nadeln. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, in gelblichen Nadeln. Schmilzt oberhalb 310°. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in kochendem, leichter in kochendem Alkohol

oder Eisessig. Liefert mit $KMnO_4$ Oxalsäure und NH_3. Wird von verdünnter H_2SO_4 bei 300° nicht angegriffen. Das Silbersalz liefert beim Erhitzen Carbostyril und Chinolin. Liefert mit PCl_5 das Chlorid der Chlorcinchoninsäure und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° eine Base. — $Ag.C_{10}H_6NO_3$. Flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{11}NO_3 = OH.C_9H_5N.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid; beim Erhitzen von Aethoxylcinchoninsäure auf 240° (KÖNIGS, G. KÖRNER, *B.* 16, 2155). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 206—207°. Unlöslich in verdünnten Mineralsäuren und Sodalösung, löslich in Natronlauge.

Aethoxylcinchoninsäure $C_{12}H_{11}NO_3 = C_2H_5O.C_9H_5N.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chlorcinchoninsäure mit Natriumäthylat (KÖNIGS, G. KÖRNER, *B.* 16, 2153). Man verjagt den Alkohol, übersättigt den Rückstand mit verdünnter HCl oder H_2SO_4, neutralisirt die filtrirte Lösung nahezu mit Soda und giebt Natriumacetat hinzu. — — Haarförmige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 145—146°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und in verdünnten Mineralsäuren. Wandelt sich beim Erhitzen in den isomeren Oxychinonsäureäthylester um. Das Silbersalz zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Carbostyriläthyläther. — $Ag.C_{12}H_{10}NO_3 + C_{12}H_{11}NO_3$ (bei 105°). Gelatinöser Niederschlag, der aus viel heifsem Wasser krystallisirt. — $(C_{12}H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle.

Aethylester $C_{14}H_{15}NO_3 = C_2H_5O.C_9H_5N.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz der Aethoxylcinchoninsäure und Aethyljodid. Entsteht auch, in kleiner Menge, beim Erhitzen des Silbersalzes im Kohlensäurestrome (K., K.). — Nadeln. Schmelzp.: 86°.

2. Säuren $C_{11}H_9NO_3$.

1. **Bz-1-Oxychinaldincarbonsäure** $C_{11}H_9NO_3 + H_2O = CO_2H.C_6H_2(OH).C_3H_2N.CH_3$ ($OH : CO_2H = 1:4$) (?). *Bildung.* Beim Erhitzen des trockenen Kaliumsalzes des Bz-1-Oxychinaldins mit flüssiger Kohlensäure auf 180—190° (KÖNIG, *B.* 21, 883). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 207°, dabei in CO_2 und Bz-1-Oxychinaldin zerfallend. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ kirschroth gefärbt.

2. **Py-4-Oxychinaldin-Py-3-Carbonsäure** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH).C.CO_2H \\ N \quad . \quad C.CH_3\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Durch Behandeln des entsprechenden Aldehyds mit alkalischer Chamäleonlösung (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1975). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 245°, dabei in CO_2 und Py-4-Oxychinaldin zerfallend. Fast unlöslich in kochendem Wasser, in Aether und Benzol. — $Mg.\bar{A}_2$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Erhitzen des Ammoniaksalzes mit $MgSO_4$.

3. Säuren $C_{12}H_{11}NO_3$.

1. **Py-2-Chinolyl-α-Oxypropionsäure** $C_{12}H_{11}NO_3 + H_2O = C_9H_6N.CH_2.CH(OH).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Py-2-ω-Trichlor-α-Oxypropylchinolin (S. 825) mit alkoholhaltiger Natronlauge (EINHORN, *B.* 18, 3465). $C_9H_6N.CH:CH.CCl_3 + 4NaOH = C_{12}H_{10}NO_3.Na + 3NaCl + H_2O$. — *Darstellung.* Man fällt die Lösung von 10 g Trichloroxypropylchinolin in 35 g heifsem, absolutem Alkohol mit 40 g Wasser, erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade und trägt 35 g Natronlauge (von etwa 23%) ein. Man erwärmt noch 5—10 Minuten lang, kühlt dann ab und fällt durch absoluten Alkohol das Natriumsalz der Chinolyloxypropionsäure; gelöst bleibt das Salz der Chinolinakrylsäure (EINHORN, *B.* 19, 906). — Gelbrothe Krystalle (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmilzt bei 123—125° unter Zerseztung. Verbindet sich mit Basen und mit Säuren. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Py-2-Chinaldehyd $C_{11}H_9NO$. — $Na.C_{12}H_{10}NO_3 + 3H_2O$. Lange, orangefarbene, glänzende, prismatische Nadeln (aus Wasser). Wird beim Trocknen oder durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, unter Wasserverlust, gelb. — $Ag.C_{12}H_{10}NO_3$. Niederschlag; löst sich sehr schwer in verdünntem Alkohol und scheidet sich daraus in kleinen Krystallen ab. — $(C_{12}H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Eigelber Niederschlag. Krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in Nädelchen.

2. **Py-Chinolyl-β-Milchsäure** $C_9H_6N.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chinolyl-β-Brompropionsäure $C_9H_6N.CHBr.CH_2.CO_2H$ mit Soda, in der Kälte (EINHORN, LEHNKERING, *A.* 246, 176). Man stellt das Silbersalz dar und zerlegt dieses durch H_2S. — Grofse Prismen (aus $CHCl_3$ + Holzgeist). Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in Alkohol und Essigäther, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol. — $Na.\bar{A}$ (bei 100°). *Darstellung.* Man neutralisirt das Hydrochlorid mit Soda, dampft ab und extrahirt den Rückstand mit absolutem Alkohol. — Pulver. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag. — $C_{12}H_{11}NO_3.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 187°. — $(C_{12}H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 218° unter Zersetzung.

Methylester $C_{13}H_{13}NO_3 = C_{12}H_{10}NO_3.CH_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (EINHORN, LEHNKERING, *A.* 246, 178). — Große Prismen (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 62°. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Alkohol u. s. w.

Anhydrid $C_{12}H_9NO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Säure, beim Uebergießen des in Wasser vertheilten, reinen Hydrobromids der Chinolylbrompropionsäure mit (nicht überschüssiger) Sodalösung (EINHORN, LEHNKERING, *A.* 246, 169). Erwärmt man die abgegossene Lösung auf 45—50°, so scheidet sich das Anhydrid aus. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 83°. Zersetzt sich bei 100°. Löslich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol. Unlöslich in Ligroïn. Wird durch koncentrirte Kalilauge in die Säure übergeführt. NH_3 erzeugt das Amid. — $C_{12}H_9NO_2.HCl$. Glänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 138°. — Pikrat $C_{12}H_9NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe Blättchen (aus absolutem Alkohol).

Amid $C_{12}H_{12}N_2O_2 = C_9H_6N.CH(OH).CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Chinolyl-β-Brompropionsäurehydrobromid und überschüssigem NH_3, in der Kälte; aus dem Anhydrid und alkoholischem NH_3 (EINHORN, LEHNKERING, *A.* 246, 175). — Glänzende Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 151—152°. Wird durch Kochen mit HCl leicht verseift.

4. Nitrodimethyloxychinaldincarbonsäure $C_{13}H_{12}N_2O_5 =$ $CO_2H.C_6H(CH_3)_2\langle{}^{C(OH):C.NO_2}_{N\ :\ C.CH_3}$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Bz-1,3,4-Trimethyl-Py-4-Oxychinaldin $(CH_3)_3.C_6H\langle{}^{C(OH):CH}_{N\quad C.CH_3}$ mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 529). Man fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag nacheinander mit Aether und Alkohol. — Pulver. Zersetzt sich in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol und Aether. — $Na.C_{13}H_{11}N_2O_5 + H_2O$. Feine, lange, atlasglänzende Nadeln.

3. Carbonsäuren $C_nH_{2n-13}NO_4$ der Basen $C_nH_{2n-11}N$.

Säuren $C_{10}H_7NO_4$.

1. **Dioxycinchoninsäure** (Dioxyisochinolincarbonsäure). *Bildung.* Bei zweistündigem Kochen von Dimethoxylcinchoninsäure (aus Papaverin) mit konc. HJ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 8, 522). — Hellgelbes Pulver. Schmilzt bei 221° unter Gasentwickelung. Fast unslöslich in Wasser. Wird durch $FeSO_4$ gelbroth gefärbt und durch Eisenchlorid violett. Die Salze sind gelb.

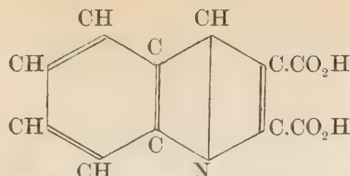
Dimethyläthersäure (Dimethoxylisochinolincarbonsäure) $C_{12}H_{11}NO_4 + 2H_2O = (CH_3O)_2.C_9H_4N.CO_2H + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Papaverin durch $KMnO_4$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 964). — *Darstellung.* Siehe Hemipinisoimid $C_{10}H_9NO_4$ (GOLDSCMIEDT, *M.* 8, 520). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 205°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. Zerfällt bei 210° in CO_2 und Dimethoxylchinolin $C_9H_5N(OCH_3)_2$. Zerfällt, beim Kochen mit HJ, in 2 Mol. CH_3J und Dioxycinchoninsäure (Schmelzp.: 221°). Wird durch Eisenchlorid gelbroth gefärbt. Verbindet sich mit HCl und mit Basen. Die Verbindungen mit Basen sind gelatinöse Niederschläge. — $C_{12}H_{11}NO_4.HCl + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

2. **Py2-Aethoxyl-Py4-Oxy-Py3-Chinolincarbonsäureäthylester** $C_{14}H_{15}NO_4 =$ $C_6H_4\langle{}^{C(OH):C.CO_2.C_2H_5}_{N — C.OC_2H_5}$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln einer Lösung von o-Nitrobenzoylmalonsäurediäthylester in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas und Zinkblech, in der Kälte (BISCHOFF, *B.* 22, 386). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 107°. Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-15}NO_4$ der Basen $C_nH_{2n-11}N$.

1. Säuren $C_{11}H_7NO_4$.

1. **Akridinsäure** (Chinolindicarbonsäure) $C_{11}H_7NO_4 + 2H_2O =$



$+ 2H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Akridin mit $KMnO_4$ (GRAEBE, CARO, *B.* 13, 100). — *Darstellung.* Man löst 10 g salzsaures Akridin in möglichst wenig heißem Wasser, übersättigt schwach mit Natronlauge und lässt in die, auf dem Wasserbade erhitzte, Lösung sehr langsam eine Lösung von 60 g $KMnO_4$ in 1 l Wasser zufließen, so dass nie überschüssiges Kaliumpermanganat vorhanden ist. Dann wird filtrirt und mit HCl gefällt. — Feine Nadeln; wandelt sich, beim Erwärmen mit wenig Wasser, in Tafeln um, die nur $1H_2O$ enthalten. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem, leicht in Alkohol, sehr wenig in Aether. Zerfällt bei 120—130° in CO_2 und β-Chinolincarbonsäure. Liefert, beim Glühen mit Kalk, CO_2, Chinolin und etwas Indol. — Zweibasische Säure; verbindet sich nicht mit Säuren.

2. Bz 1,4-**Chinolindicarbonsäure** $(CO_2H)_2.C_6H_2.C_3H_3N + 2H_2O$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen auf 160—180° von 4 g Amidoterephtalsäure mit 1,9 g o-Nitrophenol, 5,5 g Glycerin und 6,6 g Vitriolöl (SKRAUP, BRUNNER, *M.* 7, 149). — Lange Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 268—270°. Zerfällt bei 270 bis 280° in CO_2 und Bz1- und Bz4-Chinolincarbonsäure. Wird nicht gefärbt durch $FeSO_4$ oder $FeCl_3$. — $(Cu.C_{11}H_5NO_4)_2 + Cu(OH)_2 + H_2O$. Bläulicher, flockiger Niederschlag. — $C_{11}H_7NO_4.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver, unlöslich in HCl. Giebt an Wasser alle Salzsäure ab. — $(C_{11}H_7NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothes Krystallpulver. Wasser oder Alkohol scheiden aus dem Salze die freie Chinolindicarbonsäure aus.

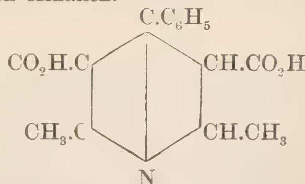
3. **α-Chinolindicarbonsäure** $C_{11}H_7NO_4 + H_2O$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Glühen des Kaliumsalzes der α-Chinolindisulfonsäure mit (2 Mol.) reinem KCN (LA COSTE, VALEUR, *B.* 20, 99). Man zerlegt das Nitril durch Kochen mit Natronlauge. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 268—270°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Nitril $C_{11}H_5N_3 = C_9H_5N(CN)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220—222° (LA COSTE, VALEUR). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien und Säuren, schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

2. Essigsäure-α-Methylphenylpyrrol-β-Carbonsäure $C_{14}H_{13}NO_4 = \begin{matrix} CO_2H.C:C(CH_3) \\ \dot{C}H:C(C_6H_5) \end{matrix} \rangle N.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei zweitägigem Stehen einer eisessigsauren Lösung von Amidoessigsäure mit (1 Mol.) Acetophenonacetessigester (PAAL, SCHNEIDER, *B.* 19, 3160). $NH_2.CH_2.CO_2H + C_{12}H_{11}O_4.C_2H_5 = C_{14}H_{12}NO_4.C_2H_5 + 2H_2O$. Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 152° unter Abgabe von CO_2. Wenig löslich in Wasser, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol, leicht in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{16}H_{17}NO_4 = C_{14}H_{12}NO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Siehe oben. Man fällt die Eisessiglösung durch Wasser, löst den Niederschlag in NH_3, schüttelt die ammoniakalische Lösung mit Aether und fällt sie dann durch verdünnte H_2SO_4 (PAAL, SCHNEIDER). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 131°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig, ätzenden und kohlensauren Alkalien.

3. Hydrophenyllutidindicarbonsäure $C_{15}H_{15}NO_4$ =



Bildung. Der Diäthylester $C_{19}H_{23}NO_4 = C_{15}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$ dieser Säure entsteht, beim gelinden Erwärmen eines Gemisches aus (2 Mol.) Acetessigester und (1 Mol.) Benzaldehyd mit dem gleichen Volumen alkoholischen Ammoniaks (R. SCHIFF, PULITI, *B.* 16, 1607). $2C_4H_5O_3.C_2H_5 + C_7H_6O + NH_3 = C_{19}H_{23}NO_4 + 3H_2O$. — Der **Diäthylester** krystallisirt und schmilzt bei 156—157°. Durch Behandeln mit salpetriger Säure, in alkoholischer Lösung, geht er in Phenyldicarbolutidinsäureester $C_{15}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$ über.

Nitrohydrophenyllutidindicarbonsäure $C_{15}H_{14}N_2O_6 = C_6H_4(NO_2).C_5H_2N(CH_3)_2.(CO_2H)_2$. a. o-Nitroderivat. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht, neben einem Körper $C_{19}H_{20}N_4O_5$ (s. u.), beim allmählichen Eintragen von alkoholischem NH_3 in eine alkoholische

52*

Lösung von (1 Mol.) o-Nitrobenzaldehyd und (2 Mol.) Acetessigester (LEPETIT, *B.* 20, 1341). Hierbei fällt der Körper $C_{19}H_{20}N_4O_5$ aus; das Filtrat davon wird verdunstet.

Diäthylester $C_{19}H_{22}N_2O_6 = C_{15}H_{12}N_2O_6(C_2H_5)_2$. Hellgelbe, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Verbindung $C_{19}H_{20}N_4O_5$ (?). *Bildung.* Siehe oben (LEPETIT, *B.* 20, 1341). — Gelbe Nädelchen (aus Fuselöl). Schmelzp.: 189°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol. Löst sich in Säuren. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in CO_2, C_2H_5Cl, o-Nitrobenzaldehyd und NH_3. Wird durch HNO_2, in Gegenwart von Alkohol, in eine isomere Verbindung umgewandelt, die sich bei 192° zersetzt und sich nicht mit Säuren verbindet. — $C_{19}H_{20}H_4O_5.HCl$. Hellgelbes, schwer lösliches Pulver. Schmilzt unter Zersetzung gegen 150°. Verliert bei 100° Salzsäure. — $(C_{19}H_{20}N_4O_5.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag.

b. m-Nitroderivat. **Diäthylester** $C_{19}H_{22}N_2O_6 = C_{15}H_{12}N_2O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd und 2 Mol. Acetessigester mit alkoholischem NH_3 (LEPETIT, *B.* 20, 1338). — Tafeln. Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, äufserst leicht in Aceton. Wird von salpetriger Säure, in Gegenwart von Alkohol, zu m-Nitrophenyllutidindicarbonsäureester oxydirt.

c. p-Nitroderivat. **Diäthylester** $C_{19}H_{22}N_2O_6 = C_{15}H_{12}N_2O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzaldehyd, Acetessigester und alkoholischem NH_3, wie beim isomeren m-Nitroderivat (LEPETIT, *B.* 20, 1340). — Krystallinisch. Schmelzp.: 118—122°.

4. **Hydrobenzyllutidindicarbonsäure** $C_{16}H_{17}NO_4 = (CH_3)_2.C_5H_2N(CH_2.C_6H_5)(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{20}H_{25}NO_4 = C_{16}H_{15}NO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen, unter Druck, von 8 g Phenylacetaldehyd mit 17 g Acetessigsäureäthylester und 20 g alkoholischem NH_3 (von 8%) (JEANRENAUD, *B.* 21, 1783). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Behandeln mit Alkohol und salpetriger Säure entstehen o-Lutidindicarbonsäureester $C_9H_7NO_4(C_2H_5)_2$ und Benzoësäure.

5. Tricarbonsäure $C_nH_{2n-17}NO_6$ der Chinolinbasen.

Säure $C_{12}H_7NO_6 = C_9H_4N(CO_2H)_3$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Methylakridin $C_{14}H_{11}N$ mit $KMnO_4$ (BERNTHSEN, BENDER, *B.* 16, 1808). — Sehr leicht löslich in Wasser. Das Ammoniaksalz wird gefällt durch $BaCl_2$, nicht aber durch $CaCl_2$, Kupferacetat und Bleinitrat. — $Ag_3.C_{12}H_4NO_6$. Niederschlag.

6. Aldehyde der Chinolincarbonsäuren.

1. **Aldehyd** $C_{10}H_7NO = C_6H_4.C_3H_2N.CHO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Chinolin-Py2-Akrylsäure $C_6H_4.C_3H_2N.C_2H_2.CO_2H$ mit $KMnO_4$ (MILLER, SPADY, *B.* 18, 3404; 19, 132). — Monokline Täfelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70—71°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Ligroïn, leicht in Alkohol, Benzol und Säuren. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Phenylhydrazinderivat $C_{16}H_{13}N_3 = C_{10}H_7N.N_2H.C_6H_5$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 195—198° (MILLER, SPADY, *B.* 18, 3405).

2. **Aldehyde** $C_{11}H_9NO$.

1. m-(Bz-2)-**Chinaldinaldehyd** $CHO.C_6H_3.C_3H_2N(CH_3)$ (N : CH_3 : CHO = 1 : 2 : 2′). *Bildung.* Die Lösung von 10 g salzsaurer m-Chinaldinakrylsäure $C_{13}H_{11}NO_2.HCl$ in Soda wird mit ½ l Wasser verdünnt, mit 250 g Benzol überschichtet, dann auf 0° abgekühlt und allmählich mit 10 g $KMnO_4$ (in 6procentiger Lösung) versetzt und geschüttelt (ECKHARDT, *B.* 22, 277). Man läfst 12 Stunden stehen, verdunstet dann die Benzollösung und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um. — Krystallisirt aus Wasser mit $1\frac{1}{5}H_2O$; verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und schmilzt dann bei 61°. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen in haarfeinen Krystallen, die bei 73° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton, schwerer in Ligroïn und in heifsem Wasser, leicht in verdünnten Mineralsäuren. Wird von Silberoxyd zu m-Chinaldincarbonsäure (Schmelzp.: 285°) oxydirt. — $C_{11}H_9NO.HCl$. Nadeln. — $(C_{11}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 211°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in heifser Salzsäure. — Pikrat $C_{11}H_9NO.C_6H_3N_3O_7$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 182°.

Phenylhydrazinderivat. Das Salz $(C_{17}H_{15}N_3)_4 + 3H_2SO_4 + 9H_2O$ entsteht beim Eingiefsen einer heifsen, schwefelsauren Lösung von m-Chinaldinaldehyd in die heifse, schwefelsaure Lösung von (1 Mol.) Phenylhydrazin (ECKHARDT, *B.* 22, 280). Das Salz krystallisirt in kleinen, ziegelrothen Nadeln.

2. **p-Chinaldinaldehyd** $CHO.C_6H_3.C_3H_2N(CH_3)$ (N : CH_3 : CHO = 1 : 2 : 3'). *Bildung.* Beim allmählichen Versetzen einer eiskalten Lösung von 1 Thl. salzsaurer p-Chinaldinakrylsäure $CO_2H.C_2H_2.C_6H_3.C_3H_2N(CH_3)$ in 50 Thln. Wasser mit 25 Thln. Benzol und der Lösung von 1 Thl. $KMnO_4$ (MILLER, KINKELIN, *B.* 18, 3237). Die Benzolschicht wird abfiltrirt, verdunstet und der Rückstand aus Benzol + Ligroïn umkrystallisirt. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106°. Ziemlich schwer löslich in Ligroïn und in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und in Säuren. — $(C_{11}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Prismen.

Phenylhydrazinderivat $C_{17}H_{15}N_3$. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160° (MILLER, KINKELIN, *B.* 18, 3238).

Chinaldinderivat $C_{21}H_{16}N_2 = C_9H_6N.CH : CH.C_9H_5N(CH_3)$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen gleicher Theile Chinaldin und des Aldehyds $C_{11}H_9NO$ auf 150° (MILLER, KINKELIN, *B.* 18, 3238). — Kanariengelbe Flocken. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen neutralen Lösungsmitteln und in Säuren (aufser in Eisessig). Löslich in Anilin und Chinaldin.

3. Py 2-**Chinolylacetaldehyd** $C_9H_6N.CH_2.COH$. *Bildung.* Man versetzt eine einprozentige kaltgehaltene Lösung des Natriumsalzes der Py-2-Chinolyl-α-Oxypropionsäure $C_{12}H_{11}NO_3$ (s. S. 817) mit Benzol und schüttelt so lange mit einer Lösung von $KMnO_4$ als noch Entfärbung erfolgt. Dann verdunstet man die Benzollösung (EINHORN, *B.* 18, 3467; 19, 908). Entsteht auch beim Kochen der Chinolyloxypropionsäure mit Benzol. — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. — $(C_{11}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser). — Pikrat $C_{11}H_9NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Schwefelgelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 212°.

Das **Phenylhydrazinderivat** schmilzt bei 198—199°.

4. **Py-4-Oxy-Py-3-Chinaldinaldehyd** $C_{11}H_9NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH).C.CHO\\N \text{———} \overset{\|}{C}(CH_3)\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Körper $C_{31}H_{25}N_3O_3$, aus 10 Thln. Py-4-Oxychinaldin, 15 Thln. KOH (gelöst in 100 Thln. Wasser) und 20 Thln. $CHCl_3$ (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1972). Man kocht 5—6 Stunden lang, giefst dann 250 g Wasser hinzu, destillirt das Chloroform ab und fällt die vom Körper $C_{31}N_{25}N_3O_3$ abfiltrirte Lösung durch Essigsäure. — Hellgelbe Blättchen (aus Weingeist). Schmilzt bei 273° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in siedendem Weingeist, in verdünnter Natronlauge und in konc. HCl. Wenig löslich in Aether und Benzol. — $C_{11}H_9NO_2.HCl$. Wird durch Wasser zersetzt. — $(C_{11}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 215—220°.

Phenylhydrazinderivat $C_{17}H_{15}N_3O.HCl$.. Feine, gelbe Nadeln. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in siedendem Weingeist (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1974).

Verbindung $C_{31}H_{25}N_3O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxychinaldinaldehyd, aus Py-4-Oxychinaldin, $CHCl_3$ und Kalilauge (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1974). Unterscheidet sich vom Oxychinaldinaldehyd durch die Unlöslichkeit in Kali. — Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in heifsem Benzol. Bei längerem Kochen mit Wasser wird Py-4-Oxychinaldin abgespalten.

3. Aldehyde $C_{13}H_{13}NO$.

1. **Aldehyd.** *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Methylchinolinäthylcarbonsäure, bei der Oxydation von Py-3-Methyl-2-Aethyl-Bz-3-Toluchinolin mit CrO_3 (HARZ, *B.* 18, 3397). — Grofse, trimetrische Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 56—57°. Siedet oberhalb 300°. Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Kann stark sauren Lösungen, durch Aether, entzogen werden. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

2. **Aldehyd** $C_{13}H_{13}NO + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tetramethylchinolin mit CrO_2Cl_2 (EINHORN, *B.* 18, 3145). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 73—74°; der wasserfreie Aldehyd schmilzt bei 101,5°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Liefert mit Hydroxylamin ein bei 203° schmelzendes und mit Phenylhydrazin ein bei 207° schmelzendes Derivat.

4. Py-4-**Oxy**-Bz-1,3,4-**Trimethylchinaldinaldehyd** $C_{14}H_{15}NO_2 = (CH_3)_3.C_6H\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\N.C(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C.CHO$. *Bildung.* Man tröpfelt die Lösung von 6 g $CHCl_3$ in 20 g

Weingeist in die Lösung von 5 g Py-4-Oxy-Bz-1,3,4-Trimethylchinaldin in 10 g NaOH und 40 g H_2O und kocht dann mehrere Stunden lang (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 1976).

Phenylhydrazinderivat $C_{20}H_{22}N_3O.HCl$. Gelb, krystallinisch. Schwer löslich in Wasser und Weingeist (C. L., *B.* 21, 1976).

7. Ketone der Chinolincarbonsäuren.

1. **Methyloxychinolinketon** $C_{11}H_9NO_2 = C_6H_4\langle{}^{N\ :\ C.OH}_{CH:\dot{C}.CO.CH_3}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Amidobenzaldehyd und Acetessigester auf 160°, ohne Zusatz von Lösungsmitteln (FRIEDLÄNDER, GOHRING, *B.* 16, 1838). $NH_2.C_6H_4.CHO + C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_{11}H_9NO_2 + H_2O + C_2H_5.OH$. Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es aus Eisessig um. — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 232°. Schwer löslich in Lösungsmitteln. Unlöslich in Soda; löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Verbindet sich nicht mit Säuren.

2. **Phenyloxychinolinketon** $C_{16}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{N\ :\ C.OH}_{CH:\dot{C}.CO.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Amidobenzaldehyd mit Benzoylessigester (FRIEDLÄNDER, GOHRING, *B.* 16, 1838). — Schmilzt oberhalb 270°.

3. Bz1-**Benzoylchinaldine** (Phenyl-Bz1-Chinaldylketon) $C_{17}H_{13}NO = C_6H_5.CO.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{N\ :\ \dot{C}.CH_3}$. a. o-Derivat ($N:CH_3:CO = 1:2:1'$). *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. o-Amidobenzophenon mit 2 Thln. Paraldehyd und 15 Thln. verdünnter H_2SO_4 (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2406). Man schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus und entzieht dem Aether die Basen durch verdünnte H_2SO_4. Die schwefelsaure Lösung wird mit $NaNO_2$ erwärmt, dann mit Natron übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 107—108°.

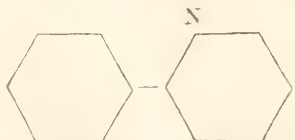
b. p-Derivat ($N:CH_3:CO = 1:2:3'$). *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (4 Mol.) Paraldehyd in eine heiſse Lösung von 1 Mol. p-Amidobenzophenon in (4 Thln.) rauchender HCl (HINZ, *A.* 242, 323). Man digerirt 5 Stunden lang auf dem Wasserbade, verdünnt dann mit Wasser, destillirt flüchtige Beimengungen im Dampfstrome ab, kocht den Rückstand mit $NaNO_2$ und fällt endlich die filtrirte Lösung durch NaOH. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 67—68°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — $(C_{17}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 108—110°. — $(C_{17}H_{13}NO)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelbe, kleine Nadeln.

Jodmethylat $C_{17}H_{13}NO.CH_3J$. Dunkelgrüne, kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 220° (HINZ). Schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in Wasser.

4. **Phtalon** $C_{19}H_{13}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_{11}H_9N$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylchinolin mit (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid und etwas $ZnCl_2$ auf 200° (C. BEYER, *J. pr.* [2] 33, 407). Man löst das Produkt in Vitriolöl bei 100° und fällt die Lösung vorsichtig mit Wasser. — Gelbrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 237—238°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Aceton.

H. Basen $C_nH_{2n-13}N$.

1. **Basen** $C_{11}H_9N$.

1. α-(o-)**Phenylpyridin** . *Bildung.* Bei der Destillation des Kalksalzes der α-Phenylpyridindicarbonsäure mit (5 Thln.) CaO (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 472). $C_{13}H_9NO_4 = 2CO_2 + C_{11}H_9N$. — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. α-Phenylpyridindicarbonsäure in Natronlauge und löscht mit der Lösung 10 Thle. CaO. Die Destillation des Gemenges führt man in Röhren, im Vakuum, aus und behandelt das

Destillat mit verdünnter HCl, wobei Phenylpyridinketon ungelöst bleibt. Die salzsaure Lösung wird koncentrirt, dann mit KOH versetzt und die ausgeschiedene freie Base destillirt. — Flüssig. Siedep.: 268,5—270,5° bei 749 mm. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und verdünnter Schwefelsäure, Pikolinsäure $C_5H_4N.CO_2H$. — $(C_{11}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellorangegelbe, feine Nädelchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird bei 100° wasserfrei. — Das Pikrat bildet gelbe Nädelchen, die sich schwer in Alkohol lösen und bei 169—172° schmelzen.

2. β-(m-)**Phenylpyridin** . *Bildung.* Beim Glühen des Kalksalzes der β-Phenylpyridincarbonsäure mit (5 Thln.) CaO (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 456). $C_{12}H_9NO_2 = C_{11}H_9N + CO_2$. Das Destillat wird durch wiederholtes Lösen in HCl, Fällen der Lösung mit KHO und Destillation der freien Base gereinigt. Bei 6stündigem Erhitzen auf 160—170° von 5 g Pyrrol mit 12 g ω-Dichlortoluol und der Lösung von 3,5 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 192). $C_4H_5N + C_6H_5.CHCl_2 = C_{11}H_9N + 2HCl$. — Oel. Siedep.: 269—270° bei 749 mm. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht nach Diphenylamin. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (in Gegenwart von H_2SO_4), Benzoësäure und Nikotinsäure $C_5H_4N.CO_2H$. — $(C_{11}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Hellorangegelbe Nädelchen. Fast unlöslich in Wasser. Wird bei 100° wasserfrei. — Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln, die bei 161—163,5° schmelzen.

3. p-**Phenylpyridin** $C_6H_5.C_5H_4N$. *Bildung.* Beim Glühen des Kaliumsalzes der Phenylpyridintetracarbonsäure mit Kalk (HANTZSCH, *B.* 17, 1518). $C_{15}H_9NO_8 = 4CO_2 + C_{11}H_9N$. — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 77—78°; Siedep.: 274—275°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Wird, in schwefelsaurer Lösung, von CrO_3 nicht oxydirt. Liefert, beim Kochen mit Chamäleonlösung, p-Pyridincarbonsäure. — $(C_{11}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, mikroskopische Körner. Fast unlöslich in Wasser. — $C_{11}H_9N.H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln. Schmilzt gegen 155°. — Das Pikrat bildet feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 195—196°. Aeufserst schwer löslich in siedendem Alkohol oder Wasser.

4. Py1-**Chinolyläthylen** $C_9H_6N.CH:CH_2$. *Bildung.* Beim Eintragen des Hydrobromids der Chinolylbrompropionsäure $C_9H_6N.CHBr.CH_2.CO_2H$ in eine siedende Potaschelösung (EINHORN, LEHNKERING, *A.* 246, 172). Man treibt das gebildete Chinolyläthylen sofort durch Wasserdämpfe über. — Flüssig. — $(C_{11}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Orangefarbige Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 186—187°. — $C_{11}H_9N.HCl.AuCl_3$. Lange, gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 158—159°. Schwer löslich.

α-**Furfuräthenpyridin** $C_{11}H_9NO$ s. S. 676.

2. Basen $C_{12}H_{11}N$.

1. Py2-α-**Allylchinolin** $C_9H_6N.CH:CH.CH_3$. *Bildung.* Bei 4—5stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Chinaldin und Paraldehyd auf 210° (EISELE, *B.* 20, 2043). — Flüssig. Siedep.: 249—253°. — $(C_{12}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe Täfelchen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol.

Py-ω-**Trichlorpropenylchinolin** $C_{12}H_8Cl_3N = C_9H_6N.CH:CH.CCl_3$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von PCl_5 in ein Gemisch aus 10 g Py-ω-Trichlor-α-Oxypropylchinolin $C_9H_5N.CH_2.CH(OH).CCl_3$ (S. 825) und 5 Thln. $CHCl_3$ (EINHORN, LEHNKERING, *A.* 248, 165). — Prismatische Blättchen (aus Essigäther). Schmelzp.: 145°. Wird durch Erwärmen mit Wasser nicht zersetzt.

2. **Diphenylamin** s. Bd. II, S. 251.

3. **Amidodiphenyl** s. Bd. II, S. 408.

3. Basen $C_{13}H_{13}N$.

1. s-p-**Phenyllutidin** $(CH_3)_2.C_5H_2N(C_6H_5)$ ($N:CH_3:C_6H_5:CH_3 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Destilliren von phenyllutidindicarbonsaurem Kalium (erhalten aus Benzaldehyd, Acetessigester und NH_3) (BALLY, *B.* 20, 2591). — Abgeplattete Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 54,5—55°; Siedep.: 287° bei 731 mm. — $C_{13}H_{13}N.HCl + 3H_2O$. Feine, filzige Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. — $(C_{13}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Orangefarbene

Nadeln, schwer löslich in siedendem Wasser. — $C_{13}H_{13}N.HNO_3$. Nadeln. Schmilzt bei 177° unter Zersetzung. — Das in Nadeln krystallisirende Pikrat schmilzt bei 222°.

Jodmethylat $C_{13}H_{13}N.CH_3J$. Kleine Körner (BALLY, *B.* 20, 2593). Schwer löslich in Wasser. — $(C_{13}H_{13}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 248—250°.

2. **m-Oxyphenyllutidin** $C_{13}H_{13}NO = OH.C_6H_4.C_5H_2N(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von m-Amidophenyllutidin mit salpetriger Säure (LEPETIT, *A.* 243, 474). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 191°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{13}H_{13}NO.HCl + 2H_2O$. Feine Prismen. — $(C_{13}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus feinen, gelben Nadeln bestehend. Schmilzt unter totaler Zersetzung gegen 200°.

3. **Base** $C_{13}H_{11}.NH_2$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in den hochsiedenden Nebenprodukten von der Fabrikation des Anilins (JACKSON, *B.* 8, 968). — *Darstellung.* Die bei 280—320° siedenden Antheile des Rohanilins werden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch Naphtylaminsulfat und ein Oel ausfallen. Das Oel löst man in Alkohol, verdunstet die Lösung und versetzt den Rückstand mit starker Salpetersäure: es scheidet sich das Nitrat der Base ab. — Bleibt beim Verdunsten der Lösungen ölig zurück, erstarrt aber nach einiger Zeit zu grofsen Prismen. Schmelzp.: 46,5—47,5° (JACKSON, *B.* 10, 961). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Giebt mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge die Isonitrilreaktion und ist daher eine primäre Base. — $C_{13}H_{13}N.HCl$. Flache Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°. — $(C_{13}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Fächerartige Gruppen, von halbcentimeterlangen, hellgelben Nadeln. Etwas löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{13}H_{13}N.HNO_3$. Nadeln; schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Acetylderivat $C_{15}H_{15}NO = C_{13}H_{12}N(C_2H_3O)$. Nadeln. Schmelzp.: 114,2°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (JACKSON).

4. **Hydrostilbazol** s. Stilbazol $C_{13}H_{11}N$.
5. **Methyldiphenylamin** s. Bd. II, S. 254.
6. **Phenyltolylamin** s. Bd. II, S. 321, 329, 336.
7. **Benzylanilin** s. Bd. II, S. 352.
8. **Benzhydrylamin** s. Bd. II, S. 410.
9. **Amidophenyltolyl** s. Bd. II, S. 410.

10. **Hydromethylnaphtindol** $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$. *Bildung.* Bei 1—2stündigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Pr1-Methyl-β-Naphtindol $C_{13}H_{11}N$ mit Zinkstaub und starker Salzsäure (SCHLIEPER, *A.* 236, 183). Man übersättigt die (verdünnte) Lösung mit Natron, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand im Vakuum. Das Destillat wird in verdünnter HCl gelöst und die filtrirte Lösung mit Natron und Aether behandelt. — Goldgelbes Oel. Siedep.: 190—200° bei 20 mm. Die ätherische Lösung fluorescirt stark blau. Reducirt Silbernitrat in der Wärme. Liefert ein Nitrosoderivat. Kräftige Base; die Salze sind in Wasser äufserst löslich.

4. Basen $C_{14}H_{15}N$.

1. **Hydrodimethyl-β-Naphtindol.** *Bildung.* Bei 15stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Pr2,3-Dimethyl-β-Naphtindol mit Zinkstaub und HCl (E. FISCHER, *A.* 242, 370). — Hellgelbes, zähflüssiges Oel.
2. **Aethyldiphenylamin** s. Bd. II, S. 255.
3. **Ditolylamin** s. Bd. II, S. 321, 329, 336.
4. **Dibenzylamin** s. Bd. II, S. 353.
5. **Phenylxylidin** s. Bd. II, S. 364.

6. **Verbindung** $C_{14}H_{12}Cl_3N + H_2O = \begin{matrix}CH_3.C \quad CH \quad C.CH{:}CH\\ CH{:}C(CH_3).\ddot{C}.N.\dot{C}.CH{:}CH.CCl_3\end{matrix} + H_2O$ (?). *Bildung.* Bei 8stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von Bz1-3-Py2-Trimethylchinolin mit trockenem Chloral (PANAJOTOW, *B.* 20, 41). — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Potaschelösung, in HCl und Dimethylchinolinakrylsäure $C_{13}H_{13}NO_2$.

5. Basen $C_{15}H_{17}N$. 1. **Methylditolylamin** s. Bd. II, S. 336.
2. **Hydroäthylstilbazol** s. Aethylstilbazol $C_{13}H_{11}N$.
3. **Tolylxylidin** s. Bd. II, S. 364.

6. Basen $C_{16}H_{19}N$.

1. **Base** $C_{16}H_{19}N$ (?). *Bildung.* Aus Aceton und Harnstoff bei 110—140° (RIEHM,

A. 238, 24). $5C_3H_6O + CH_4N_2O = C_{16}H_{19}N + 6H_2O + NH_3$. — Krystalle. Schmelzp.: 119°; Siedep.: 320°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. — $(C_{16}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellorangegelbes Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 224—225°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in $CHCl_3$.

2. **Aethylditolylamin** s. Bd. II, S. 336.
3. **Aethyldibenzylamin** s. Bd. II, S. 354.
4. **Dixylylamin** s. Bd. II, S. 364.
5. **Ditolylmethylamin** s. Bd. II, S. 366.
6. **Diphenyläthylamin** s. Bd. II, S. 365.
7. **Dianisamin** $C_{16}H_{19}NO_2$ s. Bd. II, S. 711.

7. Basen $C_{17}H_{21}N$. 1. **Isoamyldiphenylamin** s. Bd. II, S. 255.
2. **Oenanthylidennaphtylamin** s. Bd. II, S. 405.

8. Isoamylditolylamin $C_{19}H_{25}N$ s. Bd. II, S. 336.

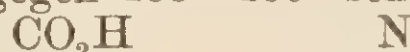
9. Dicumylamin $C_{20}H_{27}N$ s. Bd. II, S. 373.

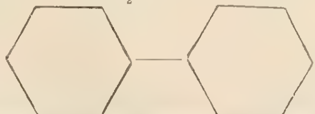
1. Monocarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-13}N$.

1. Phenylpyridincarbonsäuren $C_{12}H_9NO_2 = C_{11}H_8N.CO_2H$.

1. **α-Säure.** Es ist bis jetzt nur ein von dieser Säure sich ableitendes Keton bekannt.

α-Phenylpyridinketon $C_{12}H_7NO$. *Bildung.* Bei der Destillation des Kalksalzes der α-Phenylpyridindicarbonsäure mit (5 Thln.) CaO (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 474). $C_{13}H_9NO_4 = C_{12}H_7NO + CO_2 + H_2O$. Wird von dem gleichzeitig gebildeten Phenylpyridin durch Waschen mit verdünnter HCl befreit und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Hellschwefelgelbe, unregelmäfsige Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—142°. Destillirt unzersetzt bei 315°. Riecht obstartig. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, ziemlich reichlich in kochendem Alkohol, fast gar nicht in kaltem. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. — $(C_{12}H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. — Das Pikrat besteht aus hellgelben, mikroskopischen Tafeln, die sich schwer in kaltem Alkohol lösen und unter vorherigem Erweichen gegen 195—199° schmelzen.



2. **β-Säure** . *Bildung.* Beim Erhitzen der β-Phenylpyridindicarbonsäure auf 180—185° (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 450). $C_{13}H_9NO_4 = C_{12}H_9NO_2 + CO_2$. Das Produkt wird erst aus Wasser und dann zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. — Nadeln (aus Wasser), Krystallfäden (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Destillirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch $FeSO_4$ gar nicht gefärbt, durch Eisenchlorid bräunlich gelb. Das Kalksalz zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und β-Phenylpyridin $C_{11}H_9N$. Wird von Salpetersäure kaum angegriffen. Liefert, beim Kochen mit CrO_3 und Schwefelsäure, Nikotinsäure $C_5H_4N.CO_2H$. — $Ca(C_{12}H_8NO_2)_2 + 2H_2O$. Feine, lange, seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$ (?). Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Kupferacetat einen hellblauen Niederschlag, der bald krystallinisch und hellröthlich violett wird. Unlöslich in Wasser.

3. **Chinolin-Py-2-Akrylsäure** $C_6H_4.C_3H_2N.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen des Chlorids $C_{12}H_{10}Cl_3NO$ (s. u.) mit K_2CO_3 (MILLER, SPADY, *B.* 18, 3403; 19, 132; EINHORN, *B.* 19, 908). $C_{12}H_{10}Cl_3NO + H_2O = C_{12}H_9NO_2 + 3HCl$. — *Darstellung.* Man erwärmt 50 g des Chlorids $C_{12}H_8Cl_3N$ (S. 826) mit 250 g einer alkoholischen Kalilauge (von 20%) 3—4 Minuten lang auf dem Wasserbade, schwenkt dann um, läfst erkalten, destillirt den Alkohol ab und fällt den Rückstand durch HCl (EINHORN, LEHNKERING, *A.* 246, 164). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 193°. Liefert mit $KMnO_4$ Chinolin-Py-2-Aldehyd $C_6H_4.C_3H_2N.CHO$. Verbindet sich mit HBr zu der Säure $C_{12}H_{10}BrNO_2$. — Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich.

o-Pyrrolenoxymethylbenzoësäure $C_{12}H_9NO_3$ s. S. 647.

Py-2-(ω-)Trichlor-α-Oxypropylchinolin $C_{12}H_{10}Cl_3NO = C_6H_4.C_3H_2N.CH_2.CH(OH).CCl_3$. *Bildung.* Bei 8—10stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade gleicher Moleküle Chloral und Chinaldin (MILLER, SPADY, *B.* 18, 3402; 19, 131; EINHORN, *B.* 18, 3465; 19, 904). $C_{10}H_9N + C_2HCl_3O = C_{12}H_8Cl_3N + H_2O$. — Feine Nadeln (aus Alkohol).

Schmelzp.: 144—145° (M., SP.); 148° (E.). Wird, durch Kochen mit K_2CO_3, in HCl und Chinolinakrylsäure zerlegt. Bei Anwendung von wenig NaOH entsteht eine Säure $C_{12}H_{11}NO_3$ (s. S. 817). PCl_5 erzeugt Trichlorpropenylchinolin $C_{12}H_8Cl_3N$.

Chlorid $C_{12}H_8Cl_3N + H_2O$. *Bildung.* Aus Cincholepidin und Chloral (MILLER, SPADY, *B.* 19, 134). — Schmelzp.: 175°.

2. Säuren $C_{13}H_{11}NO_2$.

1. **Bz2-m-Chinaldinakrylsäure** $CO_2H.CH:CH.C_6H_3\langle{CH:CH \atop N\ :\ C.CH_3}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 60 g salzsaurer m-Amidozimmtsäure mit 45 g Paraldehyd und 300 g roher Salzsäure auf 150° (ECKHARDT, *B.* 22, 272). Man fällt mit Wasser, verdampft die filtrirte Lösung zur Krystallisation, löst je 20 g des ausgeschiedenen Hydrochlorids in Wasser und versetzt mit 2 g essigsaurem Natron, wobei zunächst Beimengungen ausfallen. — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 246° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn, etwas leichter in Alkohol, Aceton und Benzol. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht m-Chinaldinaldehyd $C_{11}H_9NO$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Niederschlag. Scheidet sich, bei langsamem Erkalten, in Nadeln mit $4H_2O$ aus. — $C_{13}H_{11}NO_2.HCl + H_2O$. Nadeln. — $(C_{13}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). — $C_{13}H_{11}NO_2.HNO_3 + H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. — **Pikrat** $C_{13}H_{11}NO_2.C_6H_3N_3O_7$. Haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—152°.

Chloralderivate. a. **Verbindung** $C_{15}H_{12}Cl_3NO_3$. *Bildung.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{28}H_{25}Cl_5N_2O_5$, bei 2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 10 g m-Chinaldinakrylsäure mit 35 g Chloral (ECKHARDT, *B.* 22, 282). Man wäscht das Produkt mit kaltem Alkohol, welcher ein Salz $C_{15}H_{12}Cl_3NO_3.HCl$ ungelöst läfst und die Verbindung $C_{28}H_{25}Cl_5N_2O_5$ auflöst. Man zerlegt das Hydrochlorid durch Soda. — Schmelzp.: 201°. Beim Erhitzen mit Kaliumcarbonatlösung auf 100° entsteht eine Säure $C_{15}H_{11}NO_4$ (?). — $Ag.C_{15}H_{11}Cl_3NO_3$. Feine Nadeln. — $C_{15}H_{12}Cl_3NO_3.HCl$. Feine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°.

b. **Verbindung** $C_{28}H_{25}Cl_5N_2O_5$. *Bildung.* Siehe die Verbindung $C_{15}H_{12}Cl_3NO_3$ (ECKHARDT). Man verdunstet die alkoholische Lösung und behandelt den Rückstand mit koncentrirter HCl, wobei die Salze $C_{28}H_{25}Cl_5N_2O_5.HCl$ und $C_{15}H_{12}Cl_3NO_3.HCl$ (s. o.) sich ausscheiden. Kalte Sodalösung löst nur das letztere Salz auf. Das ungelöste Salz zerlegt man durch Kochen mit K_2CO_3. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. — $C_{28}H_{25}Cl_5N_2O_5.HCl$. Schmelzp.: 217°.

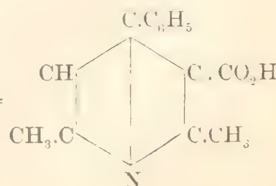
2. **Iso-m-Chinaldinakrylsäure.** *Bildung.* Fand sich einmal in den Mutterlaugen von der Darstellung der m-Chinaldinakrylsäure (aus m-Amidozimmtsäure, Paraldehyd und HCl) (ECKHARDT, *B.* 22, 273). — Krystallisirt aus Wasser mit $1H_2O$ und schmilzt bei 184°; krystallisirt aus Alkohol mit $\frac{1}{2}C_2H_6O$ und schmilzt dann bei 204°. Die ammoniakalische Lösung wird **nicht** gefällt durch $MgSO_4$, $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ (Unterschied von m-Chinaldincarbonsäure).

3. **Bz3-Py2-p-Chinaldinakrylsäure** $CO_2H.CH:CH.C_6H_3\langle{CH:CH \atop N\ :\ C.CH_3}$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 50 g salzsaurer p-Amidozimmtsäure mit 50 g koncentrirter Salzsäure und 40 g Paraldehyd (MILLER, KINKELIN, *B.* 18, 3235). Man verdünnt mit Wasser, verdampft die filtrirte Lösung bis zur Krystallisation und zerlegt das ausgeschiedene Hydrochlorid durch Natriumacetat. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 240—250° unter Schwärzung. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und in verdünnten Säuren. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ p-Chinaldinaldehyd $C_{10}H_9N.COH$. — $C_{13}H_{11}NO_2.HCl + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure. — $(C_{13}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Breite, rothgelbe Prismen. — $C_{13}H_{11}NO_2.HNO_3 + H_2O$. Glasglänzende Prismen.

4. **Säuren** $C_{13}H_{11}NO_3$ s. S. 648.

3. Säuren $C_{14}H_{13}NO_2$.

1. **Phenyllutidincarbonsäure** $C_{14}H_{13}NO_2 + 2H_2O =$



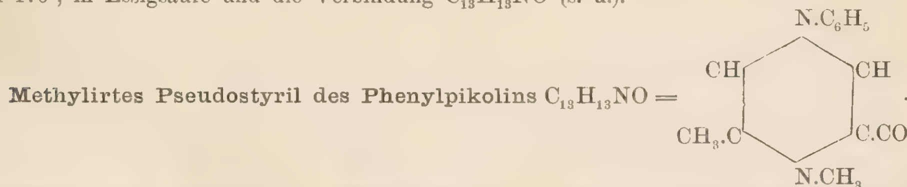
Bildung. Der Aethylester entsteht bei der Destillation des Monoäthylesters der Phenyllutidincarbonsäure (HANTZSCH, *B.* 17, 2911). $C_{13}H_{11}N(CO_2H).CO_2.C_2H_5 = CO_2 + C_{14}H_{12}NO_2.C_2H_5$. Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali, fällt das überschüssige Kali durch CO_2 und verdunstet die vom Kaliumcarbonat abfiltrirte Lösung. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung durch $CuSO_4$ gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Stark glänzende, kleine Prismen (aus Wasser). Wird bei 120—130° wasserfrei und schmilzt dann bei 189—190°. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser. — $Cu\bar{A}_2$. Grünlich-blauer, gelatinöser Niederschlag. Erwärmt man den Niederschlag in der Flüssigkeit auf 70—80°, so wird er violett, pulverig. Unlöslich in Wasser. — $(C_{14}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe, rechtwinkelige Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_{16}H_{17}NO_2 = C_{14}H_{12}NO_2.C_2H_5$. Sehr dicke Flüssigkeit. Siedep.: 316 bis 320° (HANTZSCH, *B.* 17, 2912). Leicht löslich in verdünnten Säuren. Verbindet sich direkt mit Methyljodid. — $(C_{16}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellrothe, kugelige Aggregate. Schmilzt bei 196° unter Zersetzung.

Jodmethylat $C_{17}H_{20}NO_2J = C_{14}H_{12}NO_2(C_2H_5).CH_3J$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und Methyljodid bei 100° (HANTZSCH, *B.* 17, 2913). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 200° und schmilzt unter Gasentwickelung bei 205—206°. Liefert mit alkoholischem Kali Methylcarbophenyllutidyliumdehydrid $C_{15}H_{15}NO_2$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Methylcarbophenyllutidyliumdehydrid $C_{15}H_{15}NO_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer warmen alkoholischen Lösung des Jodmethylats von Phenyllutidincarbonsäureäthylester mit überschüssigem, alkoholischem Kali (HANTZSCH, *B.* 17, 2914). $C_{14}H_{12}NO_2.C_2H_5.CH_3J + KOH = C_{15}H_{15}NO_2 + C_2H_5.OH + KJ$. Man läfst einige Stunden stehen, kocht auf, fällt das gelöste Kali durch CO_2 und verdampft die alkoholische Lösung. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und dann wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. — Breite, rhombische Tafeln. Krystallisirt aus Benzol meist mit 1 Mol. Benzol, das aber an der Luft rasch entweicht, wobei die stark glänzenden Krystalle matt werden. Schmelzp.: 160—161°. Kaum löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in siedendem Benzol oder Alkohol und in mäfsig starker Salzsäure. Nicht unzersetzt flüchtig. Verbindet sich nicht mit Säuren: unlöslich in Alkalien. Zerfällt, durch rauchende Salzsäure bei 170°, in Essigsäure und die Verbindung $C_{13}H_{13}NO$ (s. u.).

Methylirtes Pseudostyril des Phenylpikolins $C_{13}H_{13}NO$ =



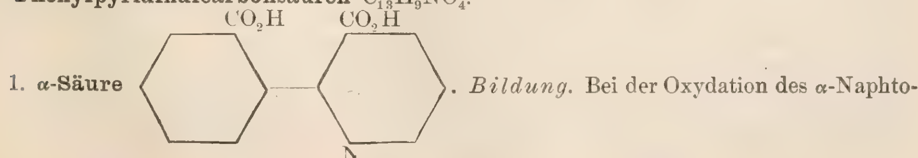
Bildung. Beim Erhitzen von Methylcarbophenyllutidyliumdehydrid mit rauchender Salzsäure auf 170—180° (HANTZSCH, *B.* 17, 2916). $C_{15}H_{15}NO_2 + H_2O = C_2H_4O_2$ (Essigsäure) $+ C_{13}H_{13}NO$. Man übersättigt das Produkt mit Kali, schüttelt mit Aether aus und verdunstet die über K_2CO_3 entwässerte ätherische Lösung. — Glänzende, kurze Prismen. Schmelzp.: 112°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas minder leicht in Benzol, sehr schwierig in Aether, ziemlich reichlich in heifsem Wasser. Reagirt neutral. Verbindet sich mit Säuren, die Salze sind schwer löslich und geben an Wasser die Säure ab. — $C_{13}H_{13}NO.HCl + 2H_2O$. Nadeln. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser. — $(C_{13}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelbes Pulver aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Aeufserst schwer löslich.

2. **Bz-1,3-Dimethylchinolin-Py-2-Akrylsäure** $(CH_3)_2.C_6H_2.C_3H_2N.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Bei 15stündigem Kochen der Verbindung $C_{14}H_{12}Cl_3N$ (s. S. 824) mit 150 g Wasser und 15 g K_2CO_3 (PANAJOTOW, *B.* 20, 42). — Kleine, gelbliche Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei 180°.

2. Dicarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-13}N$.

1. Phenylpyridindicarbonsäuren $C_{13}H_9NO_4$.

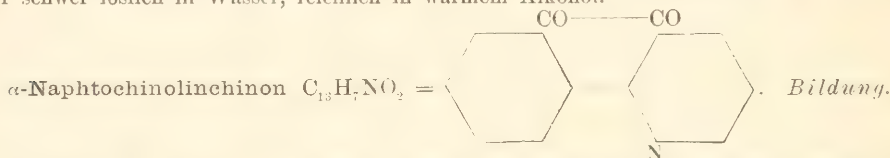
1. **α-Säure**



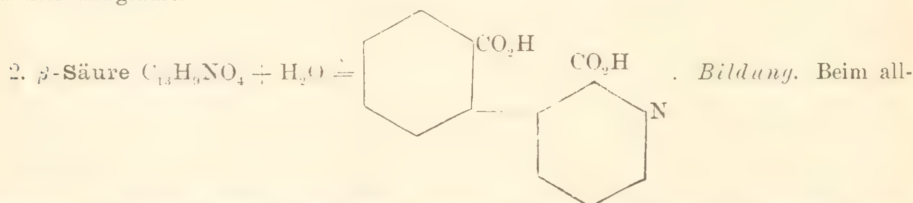
. *Bildung.* Bei der Oxydation des α-Naphto-

chinolins $C_{13}H_9N$ mit $KMnO_4$ (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 463). — *Darstellung.* Wie bei der β-Phenylpyridincarbonsäure. — Undeutliche Kryställchen. Wird bei 200° hellblau, dann grünlich- und schwarzblau und schmilzt etwa bei 230—235°; bei 236° tritt starkes Schäumen ein. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 2, 902. In Wasser und Alkohol weit schwieriger löslich als die β-Säure; in säurehaltigem Wasser leichter löslich als in reinem. Die wässerige Lösung wird nicht gefärbt durch $FeSO_4$, wohl aber schwach röthlich durch Eisenchlorid. Löst sich unzersetzt in rauchender Salpetersäure. Brom wirkt substituirend. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und α-Phenylpyridin. Erhitzt man die Säure auf 240—241°, so entweicht CO_2, und es entsteht ein dunkelblauer, krystallisirter Körper $C_{24}H_{14}NO_2$ (?) ($= 2C_{13}H_9NO_4 - 2CO_2 - 2H_2O$), der sich leicht in $CHCl_3$ löst, sehr schwer und unter Zersetzung in Alkohol. — $Ca.C_{13}H_7NO_4 + 2H_2O$. Kleine Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Wird erst bei 290° ganz wasserfrei. — $Cu.C_{13}H_7NO_4 + 4H_2O$. Violette Krystalle, erhalten durch Sättigen der Säure mit CuO. Ist, einmal abgeschieden, unlöslich in kochendem Wasser. Wird bei 105° wasserfrei. — $Ag_2.C_{13}H_7NO_4 + 1^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_{13}H_9NO_4.HCl$. Krystallkrusten. Unzersetzt löslich in wenig Wasser. Wird von viel Wasser zerlegt. — $(C_{13}H_9NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Orangegelbe, glänzende Blätter. Leicht löslich in kaltem Wasser.

Dibromphenylpyridindicarbonsäure $C_{13}H_7Br_2NO_4$. *Darstellung.* Man übergiefst Phenylpyridindicarbonsäure mit Brom, erwärmt die Masse gelinde und löst sie dann in kochendem Wasser, unter Zusatz von etwas Alkohol (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 469). — Krystallkörner. Schmilzt unter Gelb- und dann Braunfärbung bei 204—205°. Sehr schwer löslich in Wasser, reichlich in warmem Alkohol.



α-**Naphtochinolinchinon** $C_{13}H_7NO_2$ = [Formel]. *Bildung.* Beim Kochen einer Lösung von (1 Thl.) α-Naphtochinolin $C_{13}H_9N$ in (30 Thln.) Eisessig mit (der theoretischen Menge) CrO_3 (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 461). Nach beendeter Oxydation wird auf $^1/_8$ eingekocht und dann mit Wasser verdünnt. Der erhaltene Niederschlag wird in Aether gelöst (wobei etwas Naphtochinolinchromat ungelöst bleibt) und der Rückstand der ätherischen Lösung erst aus Benzol und dann aus Alkohol umkrystallisirt. — Dunkelorangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 205—207°. Destillirt nicht ohne Zersetzung. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol; löslich in verdünnten Mineralsäuren, nicht aber in verdünnter Essigsäure.



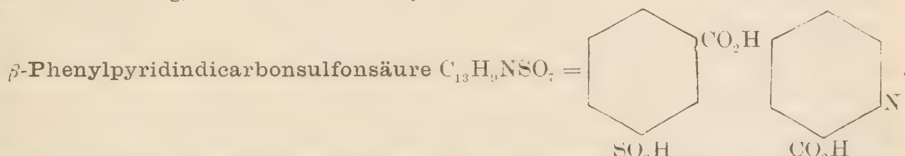
2. β-**Säure** $C_{13}H_9NO_4 + H_2O$ = [Formel]. *Bildung.* Beim allmählichen Versetzen einer auf 40—50° erwärmten Lösung von je 5 g β-Naphtochinolin in 700 g H_2O mit einer kaltgesättigten, wässerigen Lösung von 12 g $KMnO_4$ (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 442). $C_{13}H_9N + O_4 = C_{13}H_9NO_4$. — *Darstellung.* Die vom MnO_2 abfiltrirte Lösung wird mit H_2SO_4 neutralisirt, durch Eindampfen koncentrirt und dann mit Alkohol gefällt. Man filtrirt vom K_2SO_4 ab, destillirt das alkoholische Filtrat ab und versetzt den Rückstand mit HCl, wodurch Phenylpyridindicarbonsäure gefällt wird. Das Filtrat davon wird mit HCl versetzt und eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und das in den Alkohol übergegangene Hydrochlorid der Säure durch Wasser zerlegt. — Unregelmäfsige, zackige Krystalle (aus Wasser); kurze, wasserklare Prismen (aus Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 207°. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und Phenylpyridinmonocarbonsäure $C_{12}H_9NO_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol. Die wässerige Lösung wird von $FeSO_4$ orangeroth gefärbt und von Eisenchlorid in gelblichweifsen Flocken gefällt. Mit Kupferacetat entsteht ein bläulicher Niederschlag, der sich in überschüssigem Kupferacetat, in der Wärme, mit azurblauer Farbe löst. Löst sich unzersetzt in rauchender Salpetersäure. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Bromwasser

hellgelbe Krystalle, die beim Kochen mit Wasser Brom entwickeln und Phenylpyridindicarbonsäure regeneriren. — $K_2.C_{13}H_7NO_4 + 3H_2O$. Mikroskopische Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol. Wird erst bei 300° wasserfrei. — $K.C_{13}H_8NO_4 + 2H_2O$. Mikroskopische Blättchen. — $Ca.C_{13}H_7NO_4 + 3H_2O$. Niederschlag, aus glänzenden Prismen bestehend. Schwer löslich in kochendem Wasser. Wird erst bei 240° wasserfrei. — $Ba.C_{13}H_7NO_4 + 4^1/_2 H_2O$. Mikroskopische, langgestreckte Täfelchen. Ziemlich löslich in siedendem Wasser. — $Cu.C_{13}H_7NO_4 + 4H_2O$. Lichtgrüner, krystallinischer Niederschlag, erhalten aus dem Ammoniaksalz mit Kupferacetat. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Kupferacetat mit blauer Farbe. — $Cu.C_{13}H_7NO_4 + Cu(C_{13}H_8NO_4)_2$. Wird durch Eintragen von CuO in eine kochende, wässerige Lösung der Säure dargestellt. Hellviolett. — $Ag.C_{13}H_8NO_4 + C_{13}H_9NO_4$ (?). Kleine, dicke Blättchen, erhalten durch Fällen einer heifsen, wässerigen Lösung der Säure mit $AgNO_3$. Schwer löslich in Wasser.

$C_{13}H_9NO_4.HCl$. Kleine Körner. Leicht und unzersetzt löslich in wenig Wasser. Giebt an viel Wasser die Salzsäure ab. Sehr schwer löslich in HCl, ziemlich schwer in absolutem Alkohol. — $(C_{13}H_9NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2^1/_2 H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Merklich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem und daraus sich ölig ausscheidend. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

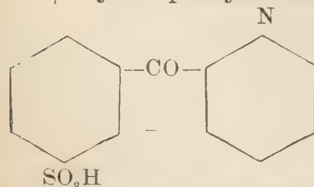
3. **4-Phenyl-3,5-Pyridindicarbonsäure** (Phenyldinikotinsäure) $C_6H_5.C_5H_2N(CO_2H)_2 + H_2O$ ($N : CO_2H : C_6H_5 : CO_2H = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Erhitzen des Monokaliumsalzes der γ-Phenylpyridintetracarbonsäure auf 170°, bis 2 Mol. CO_2 entwichen sind (WEBER, *A.* 241, 13). Man löst den Rückstand in H_2O, fällt mit $CuSO_4$ und zerlegt das Kupfersalz durch H_2S. — Grünlichgelbe Blätter. Schmilzt bei 229—230° und wasserfrei bei 245—246° unter Verkohlung. Krystallisirt auch wasserfrei. — $Cu.C_{13}H_7NO_4 + 2H_2O$. Blauer Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird.

β-Phenylpyridindicarbonsulfonsäure $C_{13}H_9NSO_7$ =



Bildung. Beim allmählichen Eintröpfeln von 8,5 g $KMnO_4$ (in $^1/_2$ procentiger Lösung) in eine mit Kali neutralisirte Lösung von 5 g β-Naphtochinolinsulfonsäure $C_{13}H_9NSO_3$ in $^1/_2$ l Wasser (IMMERHEISER, *B.* 22, 405). Man neutralisirt die filtrirte Lösung mit H_2SO_4, dampft stark ein und fällt mit Alkohol. Das Filtrat wird eingedunstet und der Rückstand mit verdünnter H_2SO_4 übersättigt. — Krystalle. Verkohlt beim Schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $K_3.\bar{A}$. Glasige, zerfliefsliche Masse. Unlöslich in absolutem Alkohol. — $[Ba_3(C_{13}H_6NSO_7)_2]_2 + C_{13}H_9NSO_7$ (bei 150°). Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Pb_3(C_{13}H_6NSO_7)_2 + Pb(OH)_2$ (bei 110°). Niederschlag. — $Ag_3.\bar{A}$ (bei 100°). Käsiger Niederschlag.

β-Pyridinphenylenketonsulfonsäure $C_{12}H_7NSO_4 + H_2O$ =



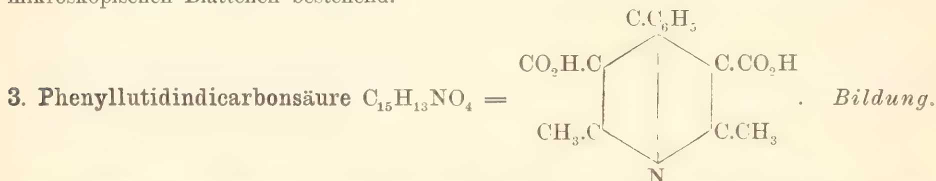
. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 5 g β-naphtochinolinsulfonsaurem Kalium in 250 ccm Kalilauge (von 20%) mit etwas mehr als der theoretischen Menge $KMnO_4$ (IMMERHEISER, *B.* 22, 408). $C_{13}H_9NSO_3 + O_4 = C_{12}H_7NSO_4 + CO_2 + H_2O$. — Flache Blättchen (aus Wasser). Verkohlt beim Schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, äufserst schwierig in Alkohol und Aether. — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange, gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelber Niederschlag; glänzende, gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). — $Ag.\bar{A}$. Gelber Niederschlag.

Hydroxylaminderivat $C_{12}H_8N_2SO_4 = SO_3H.\overset{C\,=\,N.OH}{C_6H_3.C_5H_3N}$. Gelbe Krystallflocken (IMMERHEISER, *B.* 22, 411). Verkohlt bei 290°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenylhydrazinderivat $C_{18}H_{13}N_3SO_3 = SO_3H.\overset{C\,=\,N_2H.C_6H_5}{C_6H_3.C_5H_3N}$. Tief orangefarbener

Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Zersetzt sich gegen 295°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

2. Carboxyphenylpikolincarbonsäure $C_{14}H_{11}NO_4 + H_2O = CO_2H.C_6H_4.C_5H_2N(CH_3).CO_2H + H_2O$ ($N:CH_3:CO_2H:C_6H_4 = 1:2:6:5$). *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 30 g $KMnO_4$ (gelöst in $^1/_2$ l Wasser) in eine kalte Lösung von 10 g β-Naphtochinaldin $C_{14}H_{11}N$ in 10 g H_2SO_4 und $1^1/_2$ l Wasser (SEITZ, *B.* 22, 259). Man filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne und kocht den Rückstand mit Wasser aus. Hier bleibt das Mangansalz der Säure $C_{14}H_{11}NO_4$ zurück, das man in sehr verdünnter H_2SO_4 löst und durch K_2CO_3 fällt. Das Filtrat vom $MnCO_3$ wird genau neutralisirt, mit Zinknitrat gefällt und das Zinksalz durch H_2S zerlegt. — Scheidet sich, bei raschem Krystallisiren, in wasserfreien, stark glänzenden Nadeln ab und bei langsamer Krystallisation mit $1 H_2O$ in Prismen. Schmilzt bei 201° unter Verlust von CO_2. Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung wird von $FeSO_4$ gelb gefärbt. — $Na_2.C_{14}H_9NO_4 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. — $Zn.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Cu.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. Blaugrüner Niederschlag, aus mikroskopischen Blättchen bestehend.

3. Phenyllutidindicarbonsäure $C_{15}H_{13}NO_4$ = 

. *Bildung.*

Der Diäthylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Hydrophenyllutidindicarbonsäureester $C_{13}H_{13}N(CO_2.C_2H_5)_2$, in alkoholischer Lösung, mit salpetriger Säure (R. SCHIFF, PULITI, *B.* 16, 1608). — Bei der Oxydation des Kaliumsalzes mit $KMnO_4$ entsteht p-Phenylpyridintetracarbonsäure $C_{11}H_5N(CO_2H)_4$.

Monoäthylester $C_{17}H_{17}NO_4 = C_{15}H_{12}NO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen des Diäthylesters mit etwas weniger als 1 Mol. alkoholischen Kalis (HANTZSCH, *B.* 17, 2911). — Glänzende Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 179—180°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Phenyllutidinmonocarbonsäureester.

Diäthylester $C_{19}H_{21}NO_4 = C_{15}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 66—67° (SCHIFF, PULITI).

m-Nitrophenyllutidindicarbonsäurediäthylester $C_{19}H_{20}N_2O_6 = C_6H_4(NO_2).C_5N(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Man leitet salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von m-Nitrohydrophenyllutidindicarbonsäureester $C_{13}H_{12}(NO_2)N(CO_2.C_2H_5)_2$, fügt etwas rauchende Salpetersäure hinzu und erhitzt zum Kochen (LEPETIT, *B.* 20, 1339). Man übersättigt das Produkt mit NH_3. — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°. Zersetzt sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, unter Bildung von K_2CO_3. — $(C_{19}H_{20}N_2O_6.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer, orangefarbener Niederschlag. Schmilzt bei 202° unter Zersetzung. — Das **Nitrat** bildet Spiefse, die bei 129—130° schmelzen.

m-Amidophenyllutidindicarbonsäure $C_{15}H_{14}N_2O_4 = NH_2.C_6H_4.C_5N(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Siehe den Diäthylester. Man digerirt 1 Thl. des Diäthylesters mit $2^1/_2$ Thln. KOH und absolutem Alkohol 2—3 Stunden lang. Man sättigt mit CO_2, verdampft das Filtrat und fällt die freie Säure durch nicht überschüssige Salzsäure oder Essigsäure (LEPETIT, *G.* 17, 469). — Mikroskopische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter totaler Zerstörung bei 238°. Wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether; äufserst leicht in Säuren und Alkalien. Das Calciumsalz entwickelt, beim Glühen, m-Amidophenyllutidin $C_{13}H_{14}N_2$. — $Ba(C_{15}H_{13}N_2O_4)_2 + 3H_2O$. — *Darstellung.* Man löst die Säure in Aetzbaryt und entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2. — Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{19}H_{22}N_2O_4 = NH_2.C_6H_4.C_5N(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Nitrophenyllutidindicarbonsäureester mit Sn und HCl (LEPETIT, *B.* 20, 1340). Man fällt die Lösung durch NaOH. — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{19}H_{22}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 260°, ohne zu schmelzen.

Acetylderivat $C_{21}H_{24}N_2O_5 + H_2O = NH(C_2H_3O).C_5N(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Diäthylester $C_{19}H_{22}N_2O_4$ und Essigsäureanhydrid (LEPETIT, *G.* 17, 464). — Glänzende Nadeln oder grofse, durchsichtige Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

m-Oxyphenyllutidindicarbonsäure $C_{15}H_{13}NO_5 = OH.C_6H_4.C_5N(CH_3)_2(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{19}H_{21}NO_5 = C_{15}H_{11}NO_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln einer

Lösung von m-Phenyllutidindicarbonsäurester in verdünnter H_2SO_4 mit $NaNO_2$ (LEPETIT, *G.* 17, 465). Man neutralisirt die Lösung durch NH_3. — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 174°. Löslich in Alkalien. Bildet mit Säuren beständige Salze.

4. **Benzylidendihydrocollidindicarbonsäure** $C_{17}H_{17}NO_4 = (CH_3)_2.C_5N(C_8H_9)(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{21}H_{25}NO_4 = C_{17}H_{15}NO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Man übergiefst 50,5 g Zimmtaldehyd mit 100 g Acetessigsäureäthylester und 71,4 g alkoholischem Ammoniak von 11% (enthaltend 7,9 g NH_3), lässt das Gemisch im verstöpselten Kolben 2 Stunden stehen und giefst dann die Flüssigkeit in eine Schale. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen und mit kaltem Alkohol gewaschen (EPSTEIN, *A.* 231, 3). — Warzen. Schmelzp.: 148—149°. Löslich in Alkohol und Aether. Wird durch salpetrige Säure zu Benzylidencollidindicarbonsäureester oxydirt.

3. Tetracarbonsäure der Basen $C_nH_{2n-13}N$.

p-Phenylpyridintetracarbonsäure $C_{15}H_9NO_8 + 3H_2O = C_6H_5.C_5N(CO_2H)_4 + 3H_2O$ $(N.CO_2H.CO_2H.C_6H_5.CO_2H.CO_2H)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von phenyllutidinsaurem Kalium mit (4 Mol.) $KMnO_4$ (HANTZSCH, *B.* 17, 1515). $C_{13}H_{11}N(CO_2K)_2 + 4KMnO_4 = C_{15}H_5NO_8.K_4 + 4MnO_2 + 2H_2O + 2KOH$. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wird stark eingedampft, dann mit koncentrirter Salpetersäure und Alkohol versetzt. Das ausgefällte Salz $C_{15}H_6NO_8.K_3$ krystallisirt man aus Wasser um, stellt daraus — durch Fällen mit $CuSO_4$ — das Kupfersalz dar und zerlegt dieses durch H_2S. — Langsam erstarrender Syrup. Verliert das Krystallwasser bei 120° und schmilzt dann, unter lebhafter Entwickelung von CO_2, bei 205—207°. Sehr leicht löslich in reinem Wasser, löslich in Aether. Das Kaliumsalz zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und p-Phenylpyridin. — $K_3.C_{15}H_6NO_8 + H_2O$. Kleine Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba_3(NH_4)(C_{15}H_5NO_8)_2 + 6H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, aus mikroskopischen, spitzen Tafeln bestehend. Wird erhalten durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes durch $BaCl_2$. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Wasser; in kaltem etwas mehr als in heifsem. — $Cu_2.C_{15}H_5NO_8 + 7H_2O$. Fällt beim Versetzen des Ammoniaksalzes, in der Wärme, mit $CuSO_4$ als himmelblaues Krystallpulver nieder. Ist, einmal ausgeschieden, unlöslich in Wasser.

I. Basen $C_nH_{2n-15}N$.

1. Basen $C_{12}H_9N$.

1. **α-Naphtindol** $C_{10}H_6\langle{CH \atop NH}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Destilliren von α-Naphtindolcarbonsäure (SCHLIEPER, *A.* 239, 234). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 174—175°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Etwas löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Ein mit der alkoholischen Lösung getränkter Fichtenspahn wird durch HCl tief blauviolett gefärbt. — $2C_{12}H_9N.HCl$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer eisessigsauren Lösung von α-Naphtindol mit konc. HCl und dann mit Wasser.

2. **β-Naphtindol** $C_{10}H_6\langle{CH \atop NH}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Aethyliden-β-Naphtylhydrazin mit $ZnCl_2$ (SCHLIEPER, *A.* 236, 177). $CH_3.CH:N_2H.C_{10}H_7 = C_{12}H_9N + NH_3$. Beim Erhitzen von je 5 g β-Naphtylhydrazonbrenztraubensäureäthylester mit 5 g $ZnCl_2$ auf 195° (SCH.). $CH_3.C(N_2H.C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5 = C_{12}H_8N.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = C_{12}H_9N + CO_2 + NH_3 + C_2H_4$. Sobald die Schmelze grünschwarz wird, lässt man erkalten, wäscht sie mit salzsäurehaltigem Wasser und zieht sie mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, dann verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt. Das Destillat wird mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol gefällt, der Niederschlag, nach dem Abpressen, zweimal aus heifsem Benzol umkrystallisirt und dann durch verdünntes NH_3 zerlegt. — Flüssig. Siedet oberhalb 360°; Siedep.: 222° (i. D.) bei 18 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn; die Lösungen fluoresciren grünblau. Etwas löslich in Wasser. Ein mit einer alkoholischem Lösung von Naphtolindol imprägnirter Fichtenspahn färbt sich, beim Eintauchen in HCl, intensiv violett. Wird durch Erwärmen mit konc. HCl in eine feste Masse verwandelt. Sehr empfindlich gegen Lösungsmittel. — **Pikrat** $C_{12}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, dunkelrothe Nädelchen (aus Benzol). Unlöslich in Wasser.

3. **Diphenylimid** (Carbazol) $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>NH$. *Vorkommen.* Findet sich in den bei 320—360° übergehenden Antheilen des Rohanthracens (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 343). — *Bildung.* Beim Durchleiten der Dämpfe von Diphenylamin oder Anilin durch ein glühendes Rohr (GRAEBE, *A.* 167, 125). $NH(C_6H_5)_2 = C_{12}H_9N + H_2$. — $2C_6H_5.NH_2 = C_{12}H_9N + NH_3 + H_2$. Bei der Synthese des Carbazols aus Diphenylamin wird nur wenig Wasserstoff frei, da derselbe sekundär auf Diphenylamin einwirkt und Benzol, NH_3 und Anilin erzeugt (GRAEBE, *A.* 174, 180). Beim Kochen von Thiodiphenylamin mit Kupferpulver (GOSKE, *B.* 20, 233). $S<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>NH + Cu = C_{12}H_9N + CuS$. Beim Glühen von Brucin oder Strychnin mit Zinkstaub (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 7, 611); entsteht auch in kleiner Menge bei der trocknen Destillation des Strychnins (L., SCH). — *Darstellung.* Man wäscht Rohanthracen mit schwefelsäurehaltigem Wasser und zieht es dann kalt mit Essigäther aus, wobei Carbazol in Lösung geht. Man verdunstet den Essigäther, wäscht den Rückstand mit CS_2, löst ihn in Toluol und fügt Pikrinsäure hinzu. Das ausgeschiedene pikrinsaure Carbazol zerlegt man durch NH_3 und krystallisirt das freie Carbazol aus Toluol oder Alkohol um (ZEIDLER, *A.* 191, 297). — Man destillirt Rohanthracen über Aetzkali, wobei Carbazolkalium zurück bleibt, das schon beim Waschen mit Wasser freies Carbazol hinterlässt (GRAEBE, *A.* 202, 21). — Glänzende Blättchen und Tafeln. Schmelzp.: 238°; Siedep.: 338° (kor. 351,5°) (GRAEBE, GLASER). Sublimirt leicht. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Eisessig, viel leichter in der Hitze. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 14° 0,92 Thle., und bei Siedehitze 3,88 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 0,55 Thle. und bei 100° 5,46 Thle. (BECHI, B. 12, 1978). — Sehr beständig. Destillirt unverändert über glühendem Zinkstaub. Koncentrirte Salzsäure und alkoholisches Kali sind bei 300° ohne Wirkung. Von Reduktionsmitteln wirkt nur das Gemenge von Jodwasserstoff und Phosphor ein und erzeugt den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$. Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali, aber beim Glühen mit Kalikalk wird NH_3 gebildet. Liefert, beim Erhitzen mit Kali, im Kohlensäurestrome, Carbazolsäure $C_{12}H_8N.CO_2H$. Beim Erhitzen mit viel $SbCl_5$, zuletzt auf 360° entsteht Perchlorbenzol und unter Umständen auch Perchlordiphenyl (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2875). Beim Schmelzen mit Oxalsäure entseht Carbazolblau. Carbazol löst sich in Vitriolöl mit gelber bis braungelber Farbe. Fügt man der Lösung eine Spur Salpetersäure hinzu, so nimmt sie eine intensiv grüne Färbung an. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe (HOOKER, *B.* 21, 3300). Giebt beim Erwärmen mit Vitriolöl eine Disulfonsäure.

Carbazolkalium $C_{12}H_8N.K$ entsteht beim Erhitzen von Carbazol mit Aetzkali auf 220—240°. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen unter Gasentwickelung. — Pikrinsaures Carbazol $C_{12}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Carbazol und 1½ Thl. Pikrinsäure in Toluol (GRAEBE, GLASER). — Grofse rothe Säulen. Schmelzp.: 182°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Sehr wenig löslich in kaltem Benzol oder absolutem Alkohol, ziemlich reichlich in der Wärme. Wird durch viel Alkohol zerlegt. Wird durch Wasser und Alkalien leicht gespalten.

Trichlorcarbazol $C_{12}H_6Cl_3N$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Carbazol (GRAEBE, *A.* 202, 27). — Lange, grünliche Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 180°. Sublimirt in langen Nadeln. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit hellgrüner Farbe, die auf Zusatz von etwas Salpetersäure smaragdgrün wird. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. — Giebt ein in rothen Nadeln (aus Benzol) krystallisirendes, sehr unbeständiges Pikrat, das bei 100° schmilzt.

Hexachlorcarbazol $C_{12}H_3Cl_6N$. *Darstellung.* Bei anhaltendem Durchleiten von Chlor durch eine eisessigsaure Lösung von Carbazol (GRAEBE). — Lange, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 225° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Schwer löslich in kaltem Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe.

Oktochlorcarbazol $C_{12}HCl_8N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hexachlorcarbazol mit $SbCl_5$ (GRAEBE). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 275°. Sublimirt in Nadeln. Wenig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und kaltem Benzol, leicht löslich in siedendem Benzol. Unlöslich in Vitriolöl. Wird von Salpetersäure und alkoholischer Kalilauge nicht verändert. Geht beim Erhitzen mit $SbCl_5$ auf 160° in Perchlorbenzol C_6Cl_6 über.

Bromcarbazol $C_{12}H_8BrN$. *Darstellung.* Durch Kochen von Acetylbromcarbazol mit alkoholischem Kali (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 12, 276). — Grofse, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 199°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

Nitrosocarbazol $C_{12}H_8N_2O = C_{12}H_8N(NO)$. *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. Carbazol mit 20 Thln. Aether und 20 Thln. Essigsäure (spec. Gew. = 1,04) und trägt allmählich 3 Thle. festes Kaliumnitrit ein. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand, nach dem Waschen mit Wasser, aus Alkohol (von 95%) umkrystallisirt (ZEIDLER, *A.* 191, 305). — Zolllange, goldglänzende, flache Nadeln. Schmelzp.: 82°. Reichlich löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$; sehr leicht in Eisessig, Benzol und Alkohol. Zersetzt sich fast gar nicht beim Kochen mit Wasser, geht aber beim Kochen mit Alkohol und Säure sofort in Carbazol über. Reduktionsmittel (Zinkstaub, Natriumamalgam u. s. w.) bewirken ebenfalls nur Bildung von Carbazol.

Tetranitrocarbazol $C_{12}H_5N_5O_8 = C_{12}H_5(NO_2)_4N$. *Darstellung.* Man trägt allmählich 1 Thl. Carbazol in 30 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) ein und erwärmt zuletzt im Wasserbade (GRAEBE, *A.* 202, 26). — Feine citronengelbe Krystalle (aus Eisessig). Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Verhält sich wie eine Säure. — $K.C_{12}H_4N_5O_8$. Rothbraun. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Wird von Säuren leicht zersetzt.

Isomere Tetranitrocarbazole (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 12, 277). Beim Eintragen von 1 Thl. Carbazol in 12 Thle. rauchender Salpetersäure entstehen 4 Tetranitrocarbazole. Man erwärmt die Lösung, bis keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen. Beim Erkalten krystallisirt ein Gemenge des α-, β- und γ-Derivates aus, das man durch Umkrystallisiren aus Eisessig trennt. Aus der salpetersauren Mutterlauge wird durch Wasser wesentlich das δ-Derivat gefällt.

α-Verbindung. Entsteht in kleinster Menge. Bleibt beim Behandeln des Gemenges mit Eisessig ungelöst. Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 308°.

β-Verbindung. Krystallisirt aus der Eisessiglösung zunächst aus. Blassgelbe, hexagonale Tafeln. Schmilzt nicht bei 320°. Wird durch Kalilauge sofort roth gefärbt.

γ-Verbindung. Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung der β-Verbindung. Blafsgelbe, rhombische Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 285°. Wird durch Kalilauge sofort roth gefärbt.

δ-Verbindung. Entsteht in gröfster Menge. Wird das Rohprodukt in kochendem Eisessig gelöst, so krystallisirt beim Erkalten zunächst eine kleine Menge der weniger löslichen γ-Verbindung aus. — Kleine, gelbe, quadratische Prismen. Zersetzt sich völlig vor dem Schmelzen. Wird durch wässerige Kalilauge, in der Kälte, nicht gefärbt.

Methylcarbazol $C_{13}H_{11}N = C_{12}H_8N(CH_3)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Kaliumcarbazol mit Methyljodid auf 170—190° (GRAEBE, BEHAGHEL, *A.* 202, 23). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Giebt mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure dieselbe Farbenreaktion wie Carbazol. — Pikrat $C_{13}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 141°. Reichlich löslich in Alkohol.

Aethylcarbazol $C_{14}H_{13}N = C_{12}H_8N(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Kaliumcarbazol und Aethyljodid (GRAEBE, BEHAGHEL). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 67—68°. Sehr leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol. — Pikrat $C_{14}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol.

Acetylcarbazol $C_{14}H_{11}NO = C_{12}H_8N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man erhitzt Carbazol mit Essigsäureanhydrid auf 250° (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 351). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 69°. Destillirt nicht unzersetzt oberhalb 360°. Sehr wenig löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in salpetersäurehaltigem Vitriolöl ohne Grünfärbung (Unterschied von Carbazol). — Giebt mit Pikrinsäure eine gelblich-rothe Verbindung.

Acetylbromcarbazol $C_{14}H_{10}BrNO = C_{12}H_7BrN.C_2H_3O$. *Darstellung.* Man kocht eine Lösung von Acetylcarbazol in CS_2 mit (1 Mol.) Brom, destillirt dann den Schwefelkohlenstoff ab und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Alkohol um (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 12, 276). — Tafeln. Schmelzp.: 128°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol oder Toluol, fast gar nicht in kaltem, schwer in Aether.

Hydrocarbazol $C_{12}H_{13}N$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Carbazolin (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 358). $C_{12}H_{15}N.HCl = C_{12}H_{13}N + HCl + H_2$. — *Darstellung.* Man löst Carbazolin in CS_2, sättigt die Lösung mit Salzsäuregas, destillirt den Schwefelkohlenstoff ab und erhitzt den Rückstand einige Stunden lang am Kühler auf 300°. Die Masse wird hierauf in Alkohol gelöst, die Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser gefällt und der Niederschlag aus schwachem Alkohol umkrystallisirt. — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 120°; Siedep.: 325—330°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit Mineralsäuren. Geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor sehr leicht in Carbazolin über. — Pikrat $C_{12}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braune Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Wird durch Wasser zerlegt.

Carbazolin $C_{12}H_{15}N$. *Darstellung.* Man erhitzt 8—10 Stunden lang je 6 g Carbazol mit 2 g rothem Phosphor und 7—8 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 220—240°, kocht dann den Röhreninhalt mit Wasser aus und fällt die Lösung mit Natron. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 352). — Lange, seideglänzende, flache Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 99°; Siedep.: 296—297° (i. D.). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$ und Aether. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. Zerfällt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300—360°, in NH_3 und einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$. — Schwache Base. Verbindet sich mit Mineralsäuren zu sehr leicht löslichen Salzen. Verbindet sich nicht mit Essigsäure oder Pikrinsäure. Das salzsaure Salz zerfällt bei 250—300° in Wasserstoff, HCl und Hydrocarbazol. — $C_{12}H_{15}N.HCl$. Lässt sich nur durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Carbazolin in Krystallen erhalten. — Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, wenig in absolutem Aether und CS_2 (GRAEBE, GLASER). — $C_{12}H_{15}N.HBr$. Tafeln. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $C_{12}H_{15}N.HJ$. Grofse Tafeln.

Aethylcarbazolin $C_{14}H_{19}N = C_{12}H_{14}N(C_2H_5)$. *Bildung.* Das jodwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von Carbazolin mit Aethyljodid und Alkohol auf 100° (GRAEBE, BEHAGHEL, *A.* 202, 25). — $C_{14}H_{19}N.HJ$. Scheidet sich aus wässeriger Lösung als ein Oel ab, das sich nach längerem Stehen in grofse, dicke Tafeln umwandelt. Leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem.

Acetylcarbazolin $C_{14}H_{17}NO = C_{12}H_{14}N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Carbazolin mit Essigsäureanhydrid auf 100—120° (GRAEBE, BEHAGHEL). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°. Kaum löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether.

Carbazolblau $C_{37}H_{25}N_3O = OH.C(C_6H_3.NH.C_6H_4)_3$. *Bildung.* Bei raschem Schmelzen von je 5—10 g Carbazol mit der 10—12fachen Menge Oxalsäure über freiem Feuer (SUIDA, *B.* 12, 1403; BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 20, 1903). $3C_{12}H_9N + C_2H_2O_4 = C_{37}H_{25}N_3O + CO + 2H_2O$. Die Schmelze wird mit heifsem Wasser und Benzol ausgezogen und der Rückstand in heifsem Alkohol gelöst. — Blauviolette, mikroskopische Krystallaggregate. Ist, in reinem Zustande, wahrscheinlich farblos und nur die Salze sind intensiv blau. Unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroïn; ziemlich leicht löslich, mit intensiv blauvioletter Farbe, in Alkohol und Eisessig. Löst sich unzersetzt mit blauer Farbe in Vitriolöl. Löst sich in Kalilauge zur *farblosen* Flüssigkeit; aus der alkalischen Lösung fällen Säuren wieder blaues Carbazolblau. Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali. Brom und Salpetersäure wirken substituirend. Wird, in alkoholischer Lösung, durch Zinkstaub und HCl in eine Leukobase verwandelt, welche durch Oxydation wieder in Carbazolblau übergeht (B., M.). Giebt ein Platindoppelsalz. — $K_3.C_{37}H_{22}N_3O$ (?). Wird aus der mit alkoholischem Kali versetzten, alkoholischen Lösung von Carbazolblau durch Wasser als gelblicher, amorpher Niederschlag gefällt. Sehr unbeständig. Scheidet leicht freies Carbazolblau ab.

Acetylderivat. *Darstellung.* Durch Behandeln von Carbazolblau mit Essigsäureanhydrid (SUIDA, *B.* 12, 1405). — Grau. Unlöslich.

Tribrom-o-Amidophenylbenzoësäure (?) $C_{13}H_8Br_3NO_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Carbazolblau (SUIDA, *B.* 12, 1405). — Blau; unlöslich.

Dinitro-o-Amidophenylbenzoësäure (?) $C_{13}H_9(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Tetranitroderivat, beim Erwärmen von Carbazolblau mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45). Aus dem Gemenge der beiden Nitrokörper wird, durch Alkohol oder Eisessig, das Tetranitroderivat ausgezogen (SUIDA). — Braungelbe Flocken. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Löst sich schwer, aber vollständig, in alkoholischer Kalilauge und wird daraus durch Säuren gefällt.

Tetranitro-o-Amidophenylbenzoësäure $C_{13}H_7(NO_2)_4O_2$. Hellgelber, amorpher Niederschlag (SUIDA).

2. Basen $C_{13}H_{11}N$. 1. **Amidofluoren** s. Bd. II, S. 410.

2. **Imidodiphenylmethan** $(C_6H_5)_2.C:NH$. **α-Naphtylderivat** $(C_6H_5)_2.C:N(C_{10}H_7)$ s. Benzophenon S. 96.

3. **Pr2-Methyl-α-Naphtindol** $C_{10}H_6\langle{CH \atop NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Aceton-α-Naphtylhydrazon mit 2 Thln. $ZnCl_2$ auf 175—180° (SCHLIEPER, *A.* 239, 237). $CH_3.C(N_2H.C_{10}H_7).CH_3 = C_{13}H_{11}N + NH_3$. — *Darstellung.* Wie bei Methyl-β-Naphtindol. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Färbt einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn stark blauviolett. Die

eisessigsaure Lösung wird durch $FeCl_3$ kirschroth gefärbt. — Das **Pikrat** krystallisirt aus Benzol in dunkelrothen Nadeln, die bei 167—168° schmelzen.

4. Pr2-**Methyl-β-Naphtindol** $C_{10}H_6\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Aceton-β-Naphtylhydrazon mit 2 Thln. $ZnCl_2$ auf 175° (SCHLIEPER, *A.* 236, 181). Man übergiefst das Produkt mit schwefelsäurehaltigem Wasser und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung und behandelt den Rückstand mit Benzol. Die Benzollösung wird verdampft und der Rückstand wiederholt im Vakuum fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 314—320° bei 223 mm. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in heifsem Ligroïn. Färbt einen Fichtenspahn ähnlich wie β-Naphtindol. Wird durch Zinkstaub und HCl in Hydromethylnaphtindol $C_{13}H_{13}N$ übergeführt. — Das **Pikrat** krystallisirt aus Benzol in feinen, rothbraunen Nadeln, die bei 176° schmelzen.

5. **o-Stilbazol** $C_5H_4N.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von Pikolin mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$ auf 220—225° (BAURATH, *B.* 20, 2719; 21, 818). Man löst die gebildete Base in HCl, leitet Wasserdampf durch die Lösung, um Beimengungen zu entfernen. und fällt dann mit KOH. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90,5—91°; Siedep.: 324—325° (i. D.) bei 750 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn, leicht in Aether und CS_2. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Wird von HJ zu Hydrostilbazol $C_{13}H_{13}N$ reducirt; mit Alkohol und Natrium entsteht Stilbazolin $C_{13}H_{19}N$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Benzoësäure und Pikolinsäure. — $C_{13}H_{11}N.HCl + 4H_2O$. Nadeln. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 177°. — $C_{13}H_{11}N.HCl + HgCl_2 + H_2O$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 181—183°. — $(C_{13}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, rothgelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 181—188°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{13}H_{11}N.HCl.AuCl_3$. Ziegelrothe Krystalle. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich. — $C_{13}H_{11}N.HJ.J_2$. Bläulich schimmernde Säulen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 159°. Schwer löslich in Wasser.

Bromid $C_{13}H_{11}NBr_2 = C_5H_4N.CHBr.CHBr.C_6H_5$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von Brom in die Lösung von Stilbazol in CS_2 (BAURATH). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166—167°.

Hydrostilbazol $C_{13}H_{13}N = C_5H_4N.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen, im Rohr, von 1 Thl. Stilbazol mit 5 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure (BAURATH, *B.* 21, 821). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei —3°. Siedep.: 289,5° (kor.) bei 766 mm; spec. Gew. = 1,0465 bei 0°/4°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol u. s. w. Reagirt neutral. — $C_{13}H_{13}N.HCl + HgCl_2$. Schwer lösliche Krystalle. Schmelzp.: 149°. — $(C_{13}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 185—186°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{13}H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Lange, gelbe, glänzende Nadeln (aus verdünnter HCl). Schmelzp.: 149—150°.

o-Stilbazolin $C_{13}H_{19}N = NH.C_5H_9.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine heifse Lösung von o-Stilbazol in absolutem Alkohol (BAURATH, *B.* 21, 822). Man säuert mit verdünnter H_2SO_4 an, destillirt den Alkohol ab, filtrirt die zurückbleibende, wässerige Lösung ab und behandelt sie längere Zeit mit $NaNO_2$. Das ausgefällte Nitrosoderivat zerlegt man durch Salzsäuregas. — Flüssig; riecht nach Piperidin. Siedep.: 288° (kor.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9874 bei 0°/4°. Schwer löslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol u. s. w. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. — Sehr giftig. — $C_{13}H_{19}N.HCl$. Feine Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 155°. — $(C_{13}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 187—189°. — $C_{13}H_{19}N.HCl.AuCl_3$. Gelber, pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 133—134°.

3. Basen $C_{14}H_{13}N$.

1. **Anthraminhydrür** s. Bd. II, S. 411.

2. Pr2,3-**Dimethyl-α-Naphtindol** $C_{10}H_6\langle{}^{C(CH_3)}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Bromlävulinsäure mit $3^1/_2$ Thln. α-Naphtylamin (WOLFF, *B.* 21, 3365). Man kocht das Produkt mit verdünnter HCl aus und destillirt den Rückstand im Vakuum. — Kleine Körner oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und Benzol. Die Lösung in kochendem Eisessig wird durch etwas $FeCl_3$ kirschroth gefärbt. Löst sich in konc. HCl und wird daraus durch Wasser gefällt.

3. Pr2,3-**Dimethyl-β-Naphtindol** $C_{10}H_6\langle{}^{C(CH_3)}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pr3,2-Methyl-β-Naphtindolessigsäure $C_{15}H_{13}NO_2$ auf 210° (E. FISCHER, *A.* 242, 370). — Glänzende, sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Unlöslich in Wasser,

leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Die eisessigsaure Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Wird von Zinkstaub (und HCl) in die Base $C_{14}H_{15}N$ übergeführt. Verbindet sich mit CH_3J zu Dimethyldihydro-β-Naphtochinolin $C_{15}H_{14}.NH$.

4. Pr2, 3-**Dimethyl-β-Naphtindol** $C_{10}H_6\langle{}^{C(CH_3)}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Bromlävulinsäure und 3½ Thln. β-Naphtylamin (Wolff, *B.* 21, 3363). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Siedet oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, schwieriger in kaltem Alkohol und Eisessig. Die kochende eisessigsaure Lösung wird durch etwas $FeCl_3$ grün gefärbt. Die koncentrirte, alkoholische Lösung fluorescirt violett. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Das Pikrat schmilzt bei 175°.

5. **Hydro-Pr2-Phenylindol.** *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Pr2-Phenylindol mit Zinkstaub und HCl (E. Fischer, Schmidt, *B.* 21, 1075). Man verdunstet die Lösung, übersättigt den Rückstand mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 46°. Färbt einen Fichtenspahn orange.

6. **Methylstilbazol** $C_6H_5.CH:CH.C_5H_3N.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. αγ-Dimethylpyridin und etwas $ZnCl_2$ auf 215° (Bachér, *B.* 21, 3072). — Gelbes, dickflüssiges Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 321—326°; spec. Gew. = 1,0717 bei 0°/4°. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Beim Kochen mit HJ entsteht Dihydromethylstibazol $C_{14}H_{15}N$. Wird von Natrium und Alkohol zu Methylstilbazolin $C_{14}H_{21}N$ reducirt. — $C_{14}H_{13}N.HCl.HgCl_2$. Fällt, in der Kälte, flockig aus, in der Hitze in Nadeln. Leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. — $(C_{14}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Amorpher, gelber Niederschlag. Aeufserst schwer löslich in heifsem, salzsäurehaltigem Wasser. Krystallisirt aus heifsem, alkoholhaltigem Wasser in gelben Nadeln. Schmelzp.: 183°. — $C_{14}H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Fällt, in der Kälte, ölig aus; in der Hitze in goldgelben Nadeln. Schmelzp.: 141—142°. — Das Hydrojodid krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 210—211° schmelzen. — Pikrat $C_{14}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Niederschlag; gelbe, mikroskopische Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 192—193°.

Bromid $C_{14}H_{13}Br_2N$. *Bildung.* Beim Vermischen der Lösungen von Stilbazol und Brom in CS_2 (Bachér). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—140°.

Hydromethylstilbazol $C_{14}H_{15}N$. *Bildung.* Bei 1½ stündigem Erhitzen auf 160° von je 0,5 g Methylstilbazol $C_{14}H_{13}N$ mit 2,5—3 g rauchender Jodwasserstoffsäure (Bachér, *B.* 21, 3076). — Flüssig. Siedep.: 290—295°; spec. Gew. = 1,0283 bei 0°/4°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied und Trennung von Methylstilbazol). — $C_{14}H_{15}N.HCl.HgCl_2 + H_2O$. Grofse, seideglänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 93—95°. — $(C_{14}H_{15}N.HCl_2)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag; kleine Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 168°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{15}N.C_6H_3N_3O_7$. Glänzende, citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Aether.

Methylstilbazolin $C_{14}H_{21}N$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von 16 g Natrium in eine kochende Lösung von 5 g Methylstilbazol $C_{14}H_{13}N$ in 50 g absoluten Alkohols (Bachér, *B.* 21, 3078). — Flüssig. Siedep.: 286—291°; spec. Gew. = 0,9776 bei 0°/4°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Trennung von Methylstilbazol). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Salze sind meist ölig.

4. Basen $C_{15}H_{15}N$.

1. **Amidomethylanthracenhydrür** $CH_3.C_{14}H_{10}.NH_2$. *Bildung.* Bei zweistündigem Erhitzen von 5 g Amido-o-Methylanthrachinon mit 20 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und 8—10 g rothem Phosphor auf 150° (Römer, *B.* 16, 1633). Das ausgeschiedene Salz wird durch NH_3 zerlegt, die freie Base in verdünnter, kochender HCl aufgenommen und das gebildete Hydrochlorid durch NH_3 zerlegt. Man löst nun die freie Base in kochendem, überschüssigem Alkohol und fügt Wasser hinzu. — Hellgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 78—79°. Sublimirt bei 130—140° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Bleibt bei 230° unverändert. Unlöslich in Kalilauge; giebt beim Kochen mit Kalilauge und Zinkstaub keine gefärbte Lösung. Löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe; die Lösung wird bald grün. — $C_{15}H_{15}N.HCl$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 245°.

Acetylderivat $C_{17}H_{17}NO = C_{15}H_{14}N(C_2H_3O)$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 198° (Römer). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht verseift, wohl aber beim Erhitzen mit HCl auf 150°.

2. **β'-Aethyl-α-Stilbazol** $C_2H_5.C_5H_3N.CH:CH.C_6H_5$ (N : CH : C_2H_5 = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 220—222° von je 10 g Collidin mit 9 g Benzaldehyd und 0,4 g $ZnCl_2$ (PLATH, *B.* 21, 3087). Man reinigt die Base durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf. — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58,5°; Siedep.: 356,5° (i. D.) bei 768,2 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton. 1 ccm $CHCl_3$ löst 1 g. Schwer löslich in Ligroïn. Wird durch Kochen mit HJ zu Hydroäthylstilbazol $C_{15}H_{17}N$ reducirt; mit Natrium und Alkohol entsteht Aethylstilbazolin $C_{15}H_{23}N$. — $C_{15}H_{15}N.HCl$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 193°. — $C_{15}H_{15}N.HCl.HgCl_2$. Lange, glänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 196°. — $C_{15}H_{15}N.HCl.SnCl_2 + 3H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 245,5—246°. — $(C_{15}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln. Schmilzt bei 188° unter Gasentwickelung. Unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{15}H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Sehr feine, lange Nadeln. Schmelzp.: 168°. Unlöslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{15}H_{15}N.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°.

Bromid $C_{15}H_{15}Br_2N$. *Bildung.* Aus Aethystilbazol und Brom, beide gelöst in CS_2 (PLATH). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127,5—128°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Hydroäthylstilbazol $C_{15}H_{17}N = C_2H_5.C_5H_3N.CH_2.CH_2.C_6H_5$ (N : CH_2 : C_2H_5 = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 160—165° von je 1 g Aethylstilbazol mit 5 g koncentrirter Jodwasserstoffsäure (PLATH, *B.* 21, 3093). — Flüssig. Siedep.: 316,3° (kor.) bei 761 mm; spec. Gew. = 1,016 bei 0°/4°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $C_{15}H_{17}N.HCl.HgCl_2$. Lange, glänzende Nadeln (aus salzsäurehaltiger Wasser). Schmelzp.: 136,5°. — $(C_{15}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, sehr glänzende Nadeln (aus verdünnter HCl). Schmelzp.: 168°. — $C_{15}H_{17}N.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Oeliger Niederschlag, der nach langem Stehen im Exsiccator erstarrt.

β'-Aethyl-α-Stilbazolin $C_{15}H_{23}N = C_2H_5.C_5H_9N.CH_2.CH_2.C_6H_5$ (N : CH_2 : C_2H_5 = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 40 g Natrium in eine kochende Lösung von 10 g Aethylstilbazol in 60 g absoluten Alkohols (PLATH, *B.* 21, 3096). Man reinigt die Base durch Darstellung des Nitrosoderivates und zerlegt dieses durch HCl. — Flüssig. Siedep.: 314,2° (kor.) bei 761 mm; spec. Gew. = 0,9663 bei 0°/4°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

3. **Dimethyldihydro-β-Naphtochinolin** $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):C.CH_3\\ NH\ .\ CH_2\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pr2,3-Dimethyl-β-Naphtoindol $C_{10}H_6.C_4H_6.NH$ mit (2,5 Thln.) CH_3J auf 100° (E. FISCHER, STECHE, *A.* 242, 364). — $C_{15}H_{15}N.HJ$. Nadeln (aus Wasser).

4. **Tetrahydro-Py-2-Phenylchinolin.** *Bildung.* Bei 3stündigem Erwärmen von Py2-Phenylchinolin $C_{15}H_{11}N$ mit Zinn und Salzsäure (DÖBNER, MILLER, *B.* 19, 1198). — Zähflüssig. Siedep.: 341—344°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. — $C_{15}H_{15}N.HCl$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser.

Nitrosoderivat $C_{15}H_{14}N.NO$. *Bildung.* Beim Versetzen von salzsaurem Tetrahydrophenylchinolin mit (1 Mol.) $NaNO_2$ (DÖBNER, MILLER, *B.* 19, 1198). — Zähflüssig.

m-Nitrotetrahydrophenylchinolin $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_{15}H_{14}N(NO_2)$. *Bildung.* Entsteht, neben m-Nitrophenylchinolin, aus m-Nitrozimmtaldehyd, Anilin und H_2SO_4 (MILLER, KINKELIN, *B.* 18, 1905). — *Darstellung.* Das bei der Darstellung des Nitrophenylchinolins aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, gefällte Harz wird in Alkohol gelöst und die Lösung einige Monate stehen gelassen. Dann krystallisirt das Nitrotetrahydrophenylchinolin aus. — Hellgelbe Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—101°. Liefert mit salpetriger Säure ein bei 71° schmelzendes **Nitrosoderivat.**

m-Amidotetrahydrophenylchinolin $C_{15}H_{16}N_2 = C_{15}H_{14}N.NH_2$. *Bildung.* Aus m-Nitrotetrahydrophenylchinolin mit Sn und HCl (MILLER, KINKELIN, *B.* 18, 1907). — Dicker Syrup. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, reducirt aber ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Liefert mit HNO_2 einen Nitrosokörper. — $C_{15}H_{16}N_2.2HCl$. Röthliche, monokline Täfelchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

5. **Tetrahydrophenylisochinolin** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH.C_6H_5\\ CH_2.NH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylmono- oder Dichlorisochinolin mit Alkohol und Natriumamalgam (GABRIEL, *B.* 18, 3479). — Glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 45—48°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; zerfliefst in $CHCl_3$ und CS_2.

6. **Tetrahydrooxyphenylchinolin** $C_{15}H_{15}NO$ s. S. 852.

5. Base $C_{16}H_{17}NO$ s. Bd. II, S. 712.

6. Basen $C_{17}H_{19}N$.

1. **αα-Diphenylpiperidin** $NH\left\langle\begin{matrix}CH(C_6H_5).CH_2\\ CH(C_6H_5).CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$. *Bildung.* Beim Eintragen

von Natrium in eine alkoholische Lösung von 2,6-Diphenylpyridin $C_{17}H_{13}N$ (PAAL, STRASSER, *B.* 20, 2765). — Dickes Oel. Destillirt unter geringer Zersetzung.

2. **Hydroisobutylakridin** s. S. 848.

1. Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-15}N$.

1. Säuren $C_{13}H_9NO_2$.

1. **α-Naphtindolcarbonsäure** $C_{10}H_6\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei 2 Minuten langem Erwärmen von je 5—10 g Naphtylhydrazonbrenztraubensäureäthylester mit der gleichen Menge $ZnCl_2$ auf 195° (SCHLIEPER, *A.* 239, 232). $CH_3.C(N_2H.C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5 = C_{13}H_8NO_2.C_2H_5 + NH_3$. Man erschöpft die Schmelze mit verdünnter HCl, schüttelt das Ungelöste mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung und kocht den Rückstand ½ Stunde lang mit alkoholischer Kalilauge (von 10%). Man verdünnt die alkalische Lösung mit Wasser, neutralisirt nahezu mit HCl und verjagt den Alkohol. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und die wässerige Lösung durch HCl gefällt. — Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 202°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, schwer in Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Giebt nicht die Fichtenspahnreaktion.

Aethylester $C_{15}H_{13}NO_2 = C_{13}H_8NO_2.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° (SCHLIEPER). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in Benzol und Eisessig.

2. **β-Naphtindolcarbonsäure** $C_{10}H_6\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von je 1 g β-Naphtylhydrazonbrenztraubensäureäthylester mit 1—2 g $ZnCl_2$ auf 195° (SCHLIEPER, *A.* 236, 180). Man kocht das Produkt ½ Stunde lang mit alkoholischem Kali, verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Feine, glänzende Blättchen (aus Aether oder Essigsäure). Schmilzt bei 226° unter Entwickelung von CO_2. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Eisessig, viel leichter in Alkohol.

3. **Carbazolsäure** $C_{12}H_8N.CO_2H$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen von Carbazol mit Kali im Kohlensäurestrome auf 270° (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* 12, 272). Man löst die Schmelze in Wasser, fällt mit verdünnter H_2SO_4 und reinigt den Niederschlag durch Lösen in K_2CO_3 und Fällen mit verdünnter H_2SO_4. Man erwärmt dann die Säure wiederholt mit zur Lösung ungenügenden Mengen Alkohol und saugt jedesmal, nach dem Erkalten, die Mutterlauge ab. Endlich sublimirt man die Säure bei 150—160° und befreit sie von beigemengtem Carbazol durch Lösen in K_2CO_3. — Perlmutterglänzende Schuppen oder flache Prismen mit schwacher blauer Fluorescenz (aus Alkohol). Schmelzp.: 271—272°. Sublimirt in Blättchen. Zerfällt bei raschem Erhitzen, leichter beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Carbazol. Fast unlöslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 105°). Niederschlag aus perlmutterglänzenden Blättchen bestehend. Fast unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

2. Pr3,2-Methyl-β-Naphtindolessigsäure $C_{15}H_{13}NO_2 = C_{10}H_6\langle{}^{C.CH_2.CO_2H}_{NH.C.CH_3}$. *Bildung.* Bei ¼stündigem Erhitzen auf 130—135° von 1 Thl. β-Naphtylhydrazonlävulinsäureester mit 5 Thln. $ZnCl_2$ (E. FISCHER, *A.* 242, 368). — Krystallisirt aus Aceton mit ½ Mol. Aceton in kleinen Krystallen. Sehr schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig. Schmilzt bei 210°, dabei in CO_2 und Pr2,3-Dimethyl-β-Naphtindol zerfallend. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

3. 2,6-Diphenylpiperidin-4-Carbonsäure $C_{18}H_{19}NO_2 = NH\langle{}^{CH(C_6H_5).CH_2}_{CH(C_6H_5).CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben 2,6-Diphenylpyridin-4-Carbonsäure $C_{18}H_{13}NO_2$, bei ½stündigem Erhitzen auf 120° von Diphenacylmalonsäure $(C_6H_5.CO.CH_2)_2.C(CO_2H)_2$ oder von Diphenacylessigsäure $(C_6H_5.CO.CH_2)_2.CH.CO_2H$ mit alkoholischem NH_3 (PAAL, STRASSER, *B.* 20, 2762). Man macht das Filtrat von der Darstellung der Diphenylpyridincarbonsäure (s. d.) mit Soda schwach alkalisch und fällt dann durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Essigsäure. Der Niederschlag wird mit wenig $CHCl_3$ oder Alkohol ausgekocht und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. — Kleine Krystalle. Fast unlöslich in Wasser und neutralen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und in verdünnter Essigsäure.

Nitrosoderivat $C_{18}H_{18}N_2O_3 = NO.N:C_5H_7(C_6H_5)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Diphenylpiperidincarbonsäure in verdünnter HCl mit $NaNO_2$ (PAAL, STRASSER, *B.* 20, 2763). — Glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 159°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

2. Dicarbonsäure der Basen $C_nH_{2n-15}N$.

Benzylidencollidindicarbonsäure $C_{17}H_{15}NO_4 + 2H_2O = N\langle{C(CH_3).C(CO_2H) \atop C(CH_3).C(CO_2H)}\rangle C.CH:CH.C_6H_5 + 2H_2O$. *Bildung.* Siehe den Diäthylester. Man kocht 58.3 g des Diäthylesters mit 135 g alkoholischem Kali (enthaltend in 1 g Lösung 0,124 g K), verjagt einen Theil des Alkohols und fällt mit Aether. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst, mit koncentrirter Salzsäure versetzt und die gefällte freie Säure mit Wasser gewaschen und mit Wasser gekocht (EPSTEIN, *A.* 231, 8). — Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt im wasserhaltigen Zustande bei 218—219°; verliert, langsam über H_2SO_4, rasch bei 120° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 241°. Schwer löslich in Wasser und $CHCl_3$, noch schwerer in Aether, sehr leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Benzol. Wird von $KMnO_4$ zu Lutidintricarbonsäure $C_{10}H_9NO_6$ und Benzoësäure oxydirt. Liefert mit HClO die krystallisirte Verbindung $C_{17}H_{13}NO_4 + 2H_2O$ (MESSINGER, *B.* 19, 196). — $K_2.C_{17}H_{13}NO_4 + 3H_2O$. — $(C_{17}H_{15}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol).

Diäthylester $C_{21}H_{23}NO_4 = C_{17}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure (erst über Stücke von K_2CO_3 und dann) in ein Gemisch aus 1 Thl. Benzylidendihydrocollidindicarbonsäureester $C_{17}H_{15}NO_4(C_2H_5)_2$ und 5 Thln. Alkohol, verjagt vorsichtig den Alkohol, neutralisirt die Lösung mit verdünnter Sodalösung und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird, nach dem Entwässern über K_2CO_3, abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt (EPSTEIN, *A.* 231, 6). — Fettglänzende, lange Spieße. Schmelzp.: 39°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Mineralsäuren; das Nitrat ist in kaltem Alkohol schwer löslich und wird durch Wasser zersetzt. — $(C_{21}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellorangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 195°. Löst sich in heißem Alkohol.

3. Keton.

Diamidohydroakridinketon $C_{13}H_{11}N_3O = C_6H_4\langle{NH \atop CO}\rangle C_6H_2(NH_2)_2$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Dinitrophenylamidoanthranilsäure $C_6H_3(NO_2)_2[2,4].NH[1].C_6H_4.CO_2H$ in ein Gemisch von Zinn und alkoholischer Salzsäure (JOURDAN, *B.* 18, 1450). — Platte Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 222—223°. Leicht löslich in heißem Alkohol, kaum löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, etwas mehr in siedendem Wasser. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl; liefert beim Erhitzen damit Diamidooxyakridinsulfonsäure. — $C_{13}H_{11}N_3O.HCl$. Dünne Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlordiamidohydroakridinketon $C_{13}H_{10}ClN_3O = C_6H_3Cl\langle{NH \atop CO}\rangle C_6H_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Dinitrophenylamidochloranthranilsäure $C_6H_3(NO_2)_2[2,4].NH[1].C_6H_3Cl[4].CO_2H[2]$ mit $SnCl_2$ und alkoholischer Salzsäure (JOURDAN, *B.* 18, 1452). — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 230°. Kaum löslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn.

K. Basen $C_nH_{2n-17}N$.

Zu diesen Basen gehören das Akridin und seine Homologen. Diese Körper entstehen durch Erhitzen von Diphenylamin mit Säuren $C_nH_{2n}O_2$, unter Zusatz von $ZnCl_2$. $(C_6H_5)_2.NH + CH_2O_2 = C_{13}H_9N + 2H_2O$. Die erhaltenen Basen gehen durch Reduktion (mit Zinkstaub und HCl) in Hydrobasen $C_nH_{2n-15}N$ über, welche sich nicht mit Säuren verbinden und durch Oxydation sich sehr leicht wieder in Akridin umwandeln. Die verdünnten, sauren Lösungen der Akridine fluoresciren. Die Akridine verbinden sich sehr leicht mit Alkyljodiden zu Jodiden von Ammoniumbasen. Durch Natronlauge werden aus diesen Jodiden die freien Ammoniumbasen erhalten.

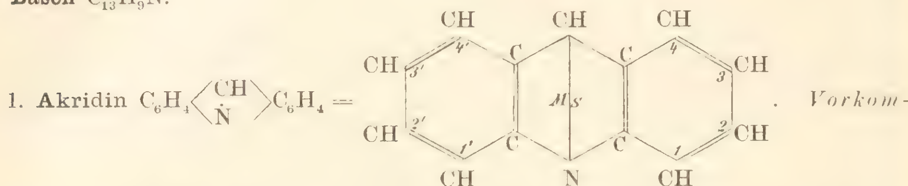
Auch andere Säuren, als die Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$, können zur Darstellung von Analogen des Akridins dienen. So erhält man aus Diphenylamin, Benzoësäure und $ZnCl_2$ das Phenylakridin $C_{19}H_{13}N$, welches sich ganz wie Akridin verhält. Aus Diphenylamin, Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ geht eine Akridylbenzoësäure $C_{20}H_{13}NO_2$ hervor, deren

Lösungen ebenfalls fluoresciren, und welche durch Reduktion ebenfalls in eine Hydrosäure umgewandelt wird. Beim Glühen zerfällt die Akridylbenzoësäure in CO_2 und Phenylakridin.

Ganz wie aus Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und Vitriolöl Chinolin hervorgeht, so erhält man aus einem Gemisch von Naphtylamin, Nitronaphtalin, Glycerin und Vitriolöl das analoge Naphtochinolin $C_{10}H_6.C_3H_3N$. Homologe des Naphtochinolins entstehen durch Behandeln eines Gemenges aus Naphtylamin und Paraldehyd (oder Paraldehyd und Aceton) mit Salzsäuregas. Ketonsäuren, wie z. B. Acetessigester, verbinden sich mit Naphtylamin, unter Wasseraustritt, zu Kondensationsprodukten, welche von koncentrirter Salzsäure in CO_2 und Oxynaphtochinoline [z. B. Oxynaphtochinaldin $C_{10}H_6.C_4H_4N(OH)$] gespalten werden.

1. Basen $C_{13}H_9N$.

1. **Akridin** $C_6H_4\langle{CH \atop N}\rangle C_6H_4$ =



. *Vorkommen.* Im Rohanthracen (GRAEBE, CARO, *A.* 158, 265). — *Bildung.* Durch Erhitzen von Diphenylamin mit Ameisensäure und $ZnCl_2$ (BERNTHSEN, *A.* 224, 3). $(C_6H_5)_2.NH + CH_2O_2 = C_{13}H_9N + 2H_2O$. Beim Erhitzen von Formyldiphenylamin $(C_6H_5)_2.N.CHO$ mit $ZnCl_2$ oder von Diphenylamin mit krystallisirter Oxalsäure und $ZnCl_2$ (BERNTHSEN). Beim Durchleiten von Phenyl-o-Toluidin (aber nicht von Phenyl-p-Toluidin oder Benzylidenanilin) durch ein glühendes Rohr (GRAEBE, *B.* 17, 1370). $C_6H_5.NH.C_7H_7 = C_{13}H_9N + H_4$. Aus Diphenylamin, Chloroform und Chloraluminium (O. FISCHER, G. KÖRNER, *B.* 17, 102). $NH(C_6H_5)_2 + CHCl_3 = C_{13}H_9N + 3HCl$. Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Benzaldehyd (Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd) mit Anilin und $ZnCl_2$ auf 260° (MÖHLAU, *B.* 19, 2452). — *Darstellung.* Die bei 300—360° siedenden Antheile des Steinkohlentheers werden mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die Lösung mit $K_2Cr_2O_7$ gefällt. Der Niederschlag wird aus heifsem Wasser umkrystallisi rt, das Salz mit NH_3 zerlegt und das freie Akridin in heifser, verdünnter Salzsäure gelöst. Man fällt die Lösung mit koncentrirter Salzsäure und zerlegt das gefällte Salz durch NH_3. — Blättchen oder breite Nadeln; rhombische Säulen (aus kaltem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 107°; destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Sublimirt in Nadeln. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2 und Kohlenwasserstoffen. Die Lösungen zeigen im reflektirten Lichte eine blaue Färbung. Der Staub und die Dämpfe reizen heftig zum Niefsen. Sehr beständig. Wird von Chamäleonlösung zu Akridinsäure oxydirt. CrO_3 und Eisessig wirken äufserst schwierig ein; mit $KMnO_4$ und Eisessig entstehen Nadeln $C_{12}H_7NO$ (?), die sich weder in verdünnten Säuren, noch Alkalien lösen und von Zinkstaub in Akridin zurück verwandelt werden (GRÄBE, CARO, *B.* 13, 103). Salpetersäure wirkt nitrirend auf Akridin; mit Natriumamalgam entsteht Hydroakridin, mit HJ: Oktohydroakridin $C_{13}H_{17}N$. Akridin wird von Kali oder koncentrirter Salzsäure bei 280° nicht angegriffen. Es destillirt unzersetzt über glühendem Natronkalk oder Zinkstaub. — Schwache Base; die Salze sind gelb. Sie verlieren beim Kochen mit Wasser Säure.

Nomenklatur. BERNTHSEN (*B.* 18, 690) schlägt vor, die durch Substitution des Wasserstoffes im mittleren Ringe (CH.N) entstehenden Derivate als Mesoverbindungen (Ms) zu bezeichnen.

Salze: GRÄBE, CARO; G. GRÄBE, *B.* 16, 2829. — $C_{13}H_9N.HCl + H_2O$. Säulen; leicht löslich in Wasser. — $(C_{13}H_9N.HCl)_2.HgCl_2$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $(C_{13}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, kaum löslich in Wasser. — $C_{13}H_9N.HCl.AuCl_3$. Gelbe, krystallinische Fällung; unlöslich in Wasser. — $C_{13}H_9N.HJ.J$. Braunrother, krystallinischer Niederschlag; leicht löslich in kochendem Alkohol und daraus in braunrothen Tafeln krystallisirend. — $C_{13}H_9N.HJ.J_2$ (?). — $(C_{13}H_9N)_2.HNO_2 + 3H_2O$. Lange, gelbe, seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in Aether und in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Verliert bei 70—80° $2H_2O$ (MEDICUS, *B.* 17, 196). — $(C_{13}H_9N)_2.SO_3H_2$. *Darstellung.* Man mischt Akridinhydrochlorid mit Na_2SO_3 und säuert mit HCl an (G.). — Gelblichrothe Nadeln. Bleibt bei 100° unverändert. — $C_{13}H_9N.NaHSO_3$. Scheidet sich beim Vermischen von salzsaurem Akridin mit Na_2SO_3 in farblosen Säulen aus (P.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{13}H_9N.H_2CrO_4$. Gelber Niederschlag; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem und daraus in

orangegelben Nadeln krystallisirend. — **Pikrat** $C_{13}H_9N.C_6H_3(NO_2)O$. Gelbe, mikroskopische Nadeln mit schwach grünlichem Schimmer. Schmilzt unter Zersetzung bei sehr hoher Temperatur. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; wird von kochendem partiell zerlegt. 10 ccm der Lösung in Alkohol bei 17,5° halten 0,004 g und 10 ccm der Lösung in Benzol bei 17,5° halten 0,001 mg Pikrat (ANSCHÜTZ, *B.* 17, 438). (Nachweis und quantitative Bestimmung von Akridin.)

Jodäthylat. Beim Kochen von Akridin mit C_2H_5J entstehen die Verbindungen $(C_{13}H_9N)_2.C_2H_5J$ und $C_{13}H_9N.C_2H_5J$ (GRÄBE, CARO). Die erstere ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in ziemlich grofsen, röthlichgelben Nadeln. Die andere Verbindung bildet kleine rothe Nadeln und löst sich leicht in Wasser. Sie geht nach und nach in die erstere Verbindung über. — Bei häufigem Umkrystallisiren scheiden beide Jodäthylate wieder Akridin ab.

Nitroakridine $C_{13}H_8N_2O_2 = C_{13}H_8(NO_2)N$. a. α-Nitroakridin. *Darstellung.* Man erwärmt Akridin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45), fällt aus der Lösung, durch Wasser, Dinitroakridin und dann durch NH_3 α- und β-Nitroakridin. Die beiden Mononitroderivate werden durch Alkohol getrennt (GRÄBE, CARO, *A.* 158, 275). — Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 214°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich reichlich in $CHCl_3$. — Die Salze sind gelb, zeigen aber in wässeriger Lösung keine blaue Fluorescenz.

b. β-Nitroakridin. *Darstellung.* Siehe α-Nitroakridin. — Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 154°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in kaltem. Verbindet sich mit Säuren.

Dinitroakridin $C_{13}H_7N_3O_4 = C_{13}H_7(NO_2)_2N$. *Darstellung.* Siehe α-Nitroakridin. — Röthlichgelbe Tafeln (aus Eisessig). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, reichlicher in siedendem Eisessig. Verbindet sich nicht mit Säuren.

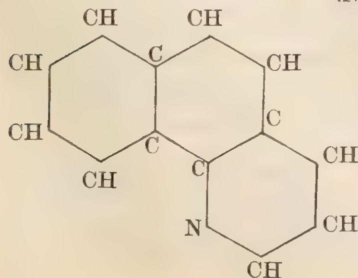
α-Amidoakridin $C_{13}H_{10}N_2 = C_{13}H_8N.NH_2$. *Bildung.* Aus α-Nitroakridin mit Sn + HCl (ANSCHÜTZ, *B.* 17, 437). — Feine prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 209°. Löslich in Alkohol und Aether mit grüner Fluorescenz.

Hydroakridin $C_{13}H_{11}N = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Akridinlösung mit Natriumamalgam (GRÄBE, CARO, *A.* 158, 278) oder beim Kochen von Akridin mit Salzsäure und Zinkstaub (BERNTHSEN, BENDER, *B.* 16, 1972). — *Darstellung.* Man destillirt den meisten Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, entfernt beigemengtes Akridin durch Zusatz von Säure und krystallisirt das Hydroakridin aus Alkohol um. — Farblose Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 169°. Sublimirt unzersetzt in Säulen. Zerfällt beim Erhitzen auf 300° in Wasserstoff und Akridin. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether. Wird, in alkoholischer Lösung, von $AgNO_3$ zu Akridin oxydirt. Verbindet sich nicht mit Säuren; löst sich in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt. Wird von Chromsäuregemisch sofort zu Akridin oxydirt

Unlösliches Hydroakridin $C_{13}H_{11}N$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln einer kochenden alkoholischen Lösung von Hydroakridin mit Natriumamalgam (GRÄBE, CARO). — Farblos; unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Zerfällt beim Sublimiren in Akridin und Hydroakridin $C_{13}H_{11}N$. Löst sich in kochendem Nitrobenzol und in warmem Vitriolöl, dabei aber stets in Akridin. übergehend.

Oktohydroakridin $C_{13}H_{17}N$. *Bildung.* Bei 6—7stündigem Erhitzen von 5 g Akridin mit 6—7 ccm Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 2 g amorphem Phosphor auf 220—230° (GRAEBE, *B.* 16, 2831). — Blättchen oder lange Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48°; Siedep.: 320°. Die Lösungen fluoresciren nicht. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. — $C_{13}H_{17}N.HCl$. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

2. **Naphtochinoline** $C_{10}H_6\langle{}^{CH:CH}_{N=CH}$. a. α-Naphtochinolin

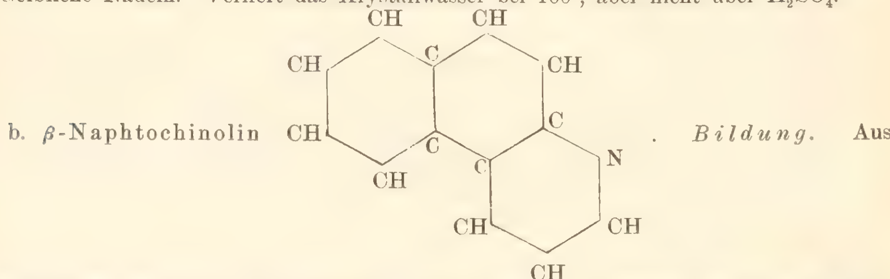


. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von

α-Nitronaphtalin, α-Naphtalidin, Glycerin und H_2SO_4 (SKRAUP, *M.* 2, 165). $C_{10}H_7.NH_2 + C_3H_5(OH)_3 + O = C_{13}H_9N + 4H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt je 28 g α-Naphtalidin mit 13 g Nitrobenzol, 50 g Glycerin und 40 g H_2SO_4 im Oelbade, bis die Reaktion eintritt, die man etwas mäfsigt, worauf man noch 5 Stunden lang auf 160° erhitzt. Man neutralisirt die Lösung, entfernt das meiste Naphtalidinsulfat durch Wasser und den Rest durch Fällen mit $K_2Cr_2O_7$. Das Filtrat vom Chromatniederschlage fällt man mit NH_3 und destillirt den erhaltenen Niederschlag für sich (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 460). — Krystalle (aus Aether); bleibt leicht lange flüssig. Schmelzp.: 50°; Siedep.: 251° bei 747 mm. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3, Naphtochinolinchinon $C_{13}H_7NO_2$ und mit $KMnO_4$: α-Phenylpyridindicarbonsäure $C_{11}H_7N(CO_2H)_2$. Beim Kochen mit Isoamylalkohol und Natrium entsteht das **Oktohydrür** $C_{13}H_{17}N$ (BAMBERGER, *B.* 22, 354).

Salze: SKRAUP. — $(C_{13}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Prismen, sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{13}H_9N.H_2SO_4$. Gelbliche Prismen; äufserst löslich in Wasser, schwer in kochendem Alkohol. — $C_{13}H_9N.H_2Cr_2O_7 + 6H_2O$. Lange, gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 460). — Pikrat $C_{13}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Mikroskopische Nadeln.

Jodmethylat $C_{13}H_9N.CH_3J + 2H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt α-Naphtochinolin mit (1½ Mol.) Methyljodid und Holzgeist 6 Stunden lang auf 100° (SKRAUP, COBENZL). — Gelbliche Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100°, aber nicht über H_2SO_4.

b. **β-Naphtochinolin** 

. *Bildung.* Aus β-Naphtalidin, Nitrobenzol, Glycerin und H_2SO_4 (SKRAUP, COBENZL, *M.* 4, 438). Beim Erhitzen von 1-Brom-β-Naphtylamin (oder von 1-Nitro-β-Naphtylamin) mit Glycerin und Vitriolöl (LELLMANN, SCHMIDT, *B.* 20, 3155). Beim Erhitzen von β-Naphtochinolincarbonsäure auf 190—200° (SEITZ, *B.* 22, 264). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemenge aus 28 g β-Naphtylamin, 13 g Nitrobenzol, 50 g Glycerin und 40 g H_2SO_4, am Kühler, auf 150°. Sobald die lebhafte Reaktion eintritt, kühlt man das Gemenge etwas ab und erhitzt es schliefslich (im Ganzen 5 Stunden lang) auf 150—160°. Dann übergiefst man das Produkt mit dem dreifachen Volumen Wasser, giebt eine koncentrirte Lösung von 20 g KOH hinzu und filtrirt. Das Filtrat wird mit Aether überschichtet, und unter Abkühlen mit KOH übersättigt. Die ätherische Schicht trocknet man über K_2CO_3 und destillirt sie, wobei zunächst Aether und dann β-Naphtochinolin übergeht, aus welchem man das in Alkohol schwer lösliche Sulfat bereitet (SKRAUP, COBENZL). — Kleine, glänzende Schuppen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 93,5° (LELLMANN, SCHMIDT). Destillirt fast unzersetzt oberhalb 360°. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ braun gefärbt. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, β-Phenylpyridindicarbonsäure $C_{11}H_8N(CO_2H)_2$. Beim Kochen mit Isoamylalkohol und Natrium entstehen zwei **Oktohydrüre** $C_{13}H_{17}N$, bei 60 und 91° schmelzend, doch wird von dem höher schmelzenden Hydrür nur sehr wenig gebildet (BAMBERGER, *B.* 22, 354).

Salze: SKRAUP, COBENZL. — $C_{13}H_9N.HCl + 2H_2O$. Lange Nadeln, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit HCl. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. $C_{13}H_9N.ClJ.HCl$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 148° (DITTMAR, *B.* 18, 1616). — $(C_{13}H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Salzsäure. — $(C_{13}H_9N)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Sulfates mit CrO_3. — Das Pikrat ist ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag, der unter Dunklerwerden bei 251—252° schmilzt.

Jodmethylat $C_{13}H_9N.CH_3J + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann unter Bräunung bei 200—205° (SKRAUP, COBENZL). Die wässerige Lösung fluorescirt schwach blau.

Sulfonsäure $C_{13}H_9NSO_3 + xH_2O = SO_3H.C_{10}H_5.C_3H_3N + xH_2O$. *Bildung.* Bei 12stündigem Kochen von β-Naphtylaminsulfonsäure mit Glycerin, Nitrobenzol und

Vitriolöl (GENTIL, *B.* 18, 201). — Nadeln. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Schwer löslich in Alkohol und in kaltem Wasser; die wässerige Lösung fluorescirt stark. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Phenylpyridindicarbonsulfonsäure $C_{13}H_9NSO_7$ und Pyridinphenylenketonsulfonsäure $C_{12}H_7NSO_4$. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Kleine Krystalle. — $Ag.\bar{A} + 3^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Feine Nadeln.

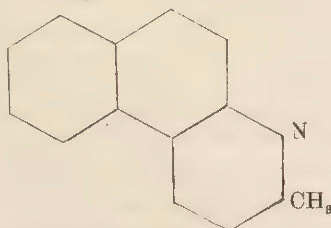
β-Oxynaphtochinolin $C_{13}H_9NO = OH.C_{10}H_5.C_3H_3N$. *Bildung.* Beim Schmelzen von β-Naphtochinolinsulfonsäure mit Kali (GENTIL, *B.* 18, 202). — Schmilzt nicht bei 250°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung.

3. **Py2-Furfurchinolin** $C_{13}H_9NO = C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{N:\dot{C}.C_4H_3O}$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von α-Furfurcinchoninsäure (DÖBNER, *A.* 242, 287). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 92°. Siedet oberhalb 300°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $(C_{13}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{13}H_9NO.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe, kleine Nadeln. — $(C_{13}H_9NO)_2.H_2Cr_2O_7$. Niederschlag, aus orangerothen Nadeln bestehend. — Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in grofsen, gelben Blättern, die bei 186° schmelzen.

2. Basen $C_{14}H_{11}N$.

1. **α-Naphtochinaldin** $C_{10}H_6\langle{}^{CH:CH}_{N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen eines Gemisches aus 1 Thl. α-Naphtylamin, 1 Thl. Paraldehyd und 2 Thln. roher Salzsäure auf 100—110° (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1711). Man reinigt das freie Naphtochinaldin durch Behandeln mit salpetriger Säure. — Flüssig. Siedet oberhalb 300°. — $(C_{14}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus heifsem Wasser). — $(C_{14}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelbe Krystalle.

α-Naphto-Py-4-Oxychinaldin $C_{14}H_{11}NO = C_{10}H_6\langle{}^{C(OH):CH}_{N\!=\!=\!\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Naphtyl-β-Amidocrotonsäureester $CH_3.C(NH.C_{10}H_7).CH.CO_2.C_2H_5$ (dargestellt aus Acetessigester und α-Naphtylamin) mit konc. HCl (KNORR, *B.* 17, 545). Beim Erhitzen von α-Naphtyl-β-Amidocrotonsäureester auf 240° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 531). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 292° (KN.). Schmilzt nicht bei 300° (C., L.). Wenig löslich in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol. — $(C_{14}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser.

2. **β-Naphtochinaldin** 

. *Bildung.* Aus β-Naphtylamin, Paraldehyd und Salzsäure (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1711). — Grofse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 82°. Siedet oberhalb 300°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen β-Naphtochinolincarbonsäure $C_{14}H_9NO_2$, Carboxyphenylpikolincarbonsäure $C_{14}H_{11}NO_4$ und etwas Phtalsäure.

Salze: SEITZ, *B.* 22, 255. — $C_{14}H_{11}N.HCl + 2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{14}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $C_{14}H_{11}N.HNO_3 + H_2O$. Feine Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $C_{14}H_{11}N.H_2SO_4 + 2H_2O$. Feine Nädelchen. — $(C_{14}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Kleine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{11}N.C_6H_3N_3O_7$. Mikroskopische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 220—221°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Eisessig.

Jodmethylat $C_{14}H_{11}N.CH_3J$. Strohgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 241—247° (SEITZ, *B.* 22, 256). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol.

Dinitronaphtochinaldin $C_{14}H_9N_3O_4 = C_{14}H_9(NO_2)_2N$. a. α-Derivat. *Bildung.* Entsteht, neben dem β-Derivat und Tetranitronaphtochinaldin, beim Behandeln von β-Naphtochinaldin mit Salpeterschwefelsäure (SEITZ, *B.* 22, 256). Alkohol zieht aus dem Gemenge das α-Dinitronaphtochinaldin aus. — Schmelzp.: 226—227°.

b. β-Derivat. *Bildung.* Siehe das α-Dinitroderivat (SEITZ). Das in Alkohol unlösliche Gemisch von β-Dinitronaphtochinaldin und Tetranitronaphtochinaldin löst man in heifsem Eisessig; beim Erkalten krystallisirt zunächst das Tetranitroderivat aus. — Lange, gelbrothe Nadeln, die an der Luft bald fast farblos werden. Schmelzp.: 230°.

c. γ-Derivat. *Bildung.* Beim Eintragen von trockenem β-Naphtochinaldinnitrat in Vitriolöl (SEITZ, *B.* 22, 257). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—212°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Tetranitronaphtochinaldin $C_{14}H_7N_5O_8 = C_{14}H_7(NO_2)_4N$. *Bildung.* Siehe α-Dinitronaphtochinaldin (SEITZ). — Graubraune, glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 277°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig.

Trichloroxyäthyliden-β-Naphtochinaldin $C_{16}H_{10}Cl_3N + H_2O = C_{13}H_8N.CH_2.CH(OH).CCl_3$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 100° von β-Naphtochinaldin mit 1 Mol. Chloral (SEITZ, *B.* 22, 266). — Rhomben (aus Benzol). Schmelzp.: 185°. Unlöslich lin Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

β-Naphto-Py-4-Oxychinaldin $C_{14}H_{11}NO = C_{10}H_6\langle{}^{C(OH):CH}_{N\,-\,\,C.CH_3}$. *Bildung.* Beim Aufkochen von β-Naphtylamidocrotonsäureester $CH_3.C(NH.C_{10}H_7):CH.CO_2.C_2H_5$ (dargestellt aus Acetessigester und β-Naphtylamin) mit konc. HCl. (KNORR, *B.* 17, 543). Beim Erhitzen jenes Esters auf 240° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 532). — Prismen (aus Alkohol. Schmelzp.: 286° (KN.), destillirt unzersetzt. Schmilzt nicht bei 300° (C., L.). Schwer löslich in Wasser, etwas mehr in Weingeist. — $(C_{14}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, äufserst schwer löslicher Niederschlag.

3. **Naphtochinaldin** $C_{10}H_6\langle{}^{CH:CH}_{N\,:\,C.CH_3}$. *Bildung.* Beim Glühen von β-Naphto-γ-Oxychinaldin $C_{14}H_{10}N.OH$ mit Zinkstaub (KNORR, *B.* 17, 544). — Krystalle. Schmelzp.: 91—92°. Destillirt unzersetzt. Die Lösungen in Säuren fluoresciren im koncentrirten Zustande grün, im verdünnten intensiv blau. — $(C_{14}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich in heifser, verdünnter Salzsäure.

Identisch mit β-Naphtochinaldin?

4. **Methyl-β-Naphtochinolin** $C_{10}H_6\langle{}^{C(CH_3)}_{N:CH}\rangle CH$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Naphtoakridin $C_{21}H_{13}N$ und einer Base $C_{24}H_{20}N_2$, aus Methylal, Aceton, β-Naphtylamin und HCl (REED, *J. pr.* [2] 35, 316). — *Darstellung.* Siehe β-Naphtoakridin. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 112°. — Pikrat $C_{14}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$.

5. **Pr-1-Phenylindol** $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N(C_6H_5)}\rangle CH$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen auf 200—210° von Phenylindolcarbonsäure (E. FISCHER, HESS, *B.* 17, 568; PFÜLF, *A.* 239, 221). — Gelbliches Oel. Siedep.: 326—327° (i. D.) bei 757 mm (PF.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Färbt einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn blauviolett. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

6. **Pr-2-Phenylindol** (Methylphenanthriden) $C_6H_4\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Acetophenonanilid in 1 Thl. siedendes Anilin (MÖHLAU, *B.* 15, 2480), bei wiederholtem Destilliren von Acetophenonanilid oder Behandeln von salzsaurem Acetophenonanilid mit PCl_5 (MÖHLAU, *B.* 18, 165). $C_{14}H_{13}NO = C_{14}H_{11}N + H_2O$. (Man krystallisirt das Destillat aus CS_2 um.) Beim Erhitzen der Verbindung von Acetophenon und Phenylhydrazin mit $ZnCl_2$ auf 180° (E. FISCHER, *A.* 236, 133). Beim Vermischen von Bromacetophenon mit Methylanilin (CULMANN, *B.* 21, 2596). Bei 5—10 Minuten langem Erhitzen von Phenylacetaldehydphenylhydrazin mit $ZnCl_2$ auf 180 bis 185° (E. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 21, 1072). $C_6H_5.CH_2.CH:N_2H.C_6H_5 = C_{14}H_{11}N + NH_3$. Beim Erhitzen von 1 Thl. Pr-3-Phenylindol mit 5 Thln. $ZnCl_2$ auf 170° (FISCHER, SCHMIDT, *B.* 21, 1811). Beim Durchleiten von o-Benzylidentoluidin $CH_3.C_6H_4.N:CH.C_6H_5$ durch ein schwach rothglühendes Rohr (ETARD, *Bl.* 39, 531). Beim Behandeln von o-Nitrodesoxybenzoïn $C_6H_4(NO_2).CH_2.CO.C_6H_5$ mit Zinkstaub und NH_3 (PICTET, *B.* 19, 1065). — Blättchen (aus CS_2). Schmelzp.: 186°; siedet oberhalb 360°. Destillirt unzersetzt bei 64 mm. Sublimirt leicht. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und CS_2. Die alkoholische Lösung färbt einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn intensiv violett. Verbindet sich nicht mit C_2H_5J bei 100°. Schwache Base. Wird aus der Lösung in Mineralsäuren durch Wasser gefällt. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt. Liefert bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) Benzoësäure. Wird von glühendem Kalk nicht angegriffen. Wird von Zinkstaub und HCl zu Hydrophenylindol $C_{14}H_{13}N$ reducirt. Verbindet sich nicht

mit HBr oder Brom. Verbindet sich mit Benzaldehyd. Verbindet sich mit Diazosalzen zu Farbstoffen. Liefert mit HNO_2 ein Nitrosoderivat. — Pikrat $C_{14}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Mennigrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127° (MÖHLAU). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Wasser in seine Komponenten zerlegt.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{10}N_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(NO)\\NH\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Man trägt allmählich 3,6 Thle. gepulvertes Natriumnitrit in eine Lösung von 10 Thln. Pr-2-Phenylindol in Eisessig ein und krystallisirt die ausgefällte Verbindung aus einem Gemisch von 1 Thl. Anilin und 2 Thln. Eisessig um (MÖHLAU, *B.* 15, 2487; E. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 21, 1073). — Gelbe, spitze, rhombische Blättchen. Schmilzt unter Bräunung gegen 258°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmittteln. Leicht löslich in warmer Kalilauge. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Zeigt nicht die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. Wird von Zinkstaub (und HCl) zu Amidophenylindol reducirt. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18) entsteht ein Mono- und ein Dinitroderivat (MÖHLAU, *B.* 18, 167). — $C_{14}H_{10}N_2O.HCl$. Mennig- bis zinnoberrothe Prismen, erhalten durch Uebergießen von Nitrosophenylindol mit rauchender Salzsäure. Wird durch Erwärmen mit Wasser gespalten. — $C_{14}H_{10}N_2O.HNO_3$. *Darstellung.* Aus Nitrosophenylindol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18). — $Na.C_{14}H_9N_2O$. Lange, goldgelbe, prismatische Nadeln (M., *B.* 18, 166).

Amidophenylindol $C_{14}H_{12}N_2$. *Bildung.* Man übergießt 1 Thl. Nitrosophenylindol mit 50 Thln. heißem Alkohol, fügt überschüssigen Zinstaub hinzu und dann allmählich konc. HCl (E. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 21, 1074). Man fällt die filtrirte Lösung durch Wasser und NH_3. — Feine, glänzende Schuppen (aus Benzol). Schmelzp.: 174°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und heißem Benzol. Färbt einen Fichtenspahn orange.

Pr-1,2-**Methylphenylindol** $C_{15}H_{13}N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 130° von 1 Thl. Acetophenonphenylhydrazon mit 5 Thln. $ZnCl_2$ (DEGEN, *A.* 236, 155). Beim Erhitzen von 1 Thl. Acetophenonmethylanilid $C_6H_5.CO.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$ mit 5 Thln. $ZnCl_2$ auf 180° (STÄDEL, *B.* 21, 2197; CULMANN, *B.* 21, 2596). — Zugespitzte Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—101°. Destillirt unzersetzt. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, in heißem Alkohol und Ligroïn. Die alkoholische Lösung färbt einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn dunkelroth.

Benzylidenphenylindol $C_{35}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH(C_{14}H_{10}N)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Benzaldehyd mit 2 Thln. Pr-2-Phenylindol auf dem Wasserbade (E. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 21, 1074). — Feine, glänzende Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.: 262—263°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

Verbindung mit Tribromdiazobenzol $C_{20}H_{13}ClBr_3N_3 = C_{14}H_{10}N.N_2.C_6H_2Br_3.HCl$. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von (1 Thl.) Pr2-Phenylindol mit 2 Thl. Tribromdiazobenzolchlorid (aus gewöhnlichen Tribromanilin bereitet) und lässt einige Zeit stehen. Das ausgefällte Hydrochlorid wird in Anilin gelöst, die Lösung mit Essigsäure versetzt und dann mit Alkohol (von 50%) gefällt (MÖHLAU, *B.* 15, 2491.) — Orangegelbe Prismen. Schmelzp.: 149—150°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers. — $C_{20}H_{12}Br_3N_3.HCl$. Gelbbraune Nädelchen. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Eisessig.

Verbindung mit p-Diazobenzolsulfonsäure $C_{20}H_{15}N_3SO_3$ (bei 150°) $= C_{14}H_{10}N.N_2.C_6H_4.SO_3H$. Man versetzt die alkoholische Lösung von 1 Thl. Pr-2-Phenylindol mit 1 Thl. p-Diazobenzolsulfonsäure, giebt etwas HCl hinzu und erwärmt gelinde. Die erhaltene Verbindung wird an Natron gebunden und die Lösung des Natriumsalzes in verdünntem Alkohol durch Salzsäuregas zerlegt (MÖHLAU). — Rothbraune, metallglänzende Schüppchen. Aeußerst schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Liefert, beim Behandeln mit Sn und HCl, p-Anilinsulfonsäure, Phenylindol und eine kleine Menge einer bei 48° schmelzenden Base $C_{14}H_{12}N_2$ (?), die aus Wasser in Prismen krystallisirt. — $Na.C_{20}H_{14}N_3SO_3 + xH_2O$. Gelbe Blättchen, die im Exsiccator das Krystallwasser abgeben und sich dabei roth färben.

Verbindung mit Isodibrom-p-Diazophenol $C_{20}H_{13}Br_2N_3O = C_{14}H_{10}N.N_2.C_6H_2Br_2.OH$. *Bildung.* Man versetzt die alkoholische Lösung von 1 Thl. Pr-2-Phenylindol mit $1^1/_2$ Thl. Dibrom-p-Diazophenol und erwärmt, nach Zusatz von etwas HCl, auf dem Wasserbade. Das ausgeschiedene salzsaure Salz wird durch Anilin u. s. w. zerlegt, wie bei der Verbindung mit Diazobenzolsulfonsäure (MÖHLAU). — Gelbgrüne Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 198°. Verbindet sich mit Basen und Mineralsäuren.

7. Pr-3-**Phenylindol** $C_6H_4\langle {C(C_6H_5) \atop NH} \rangle CH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Phenylacetaldehydphenylhydrazin mit 5 Thln. Alkohol und ($^1/_5$ Mol.) koncentrirter alkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 21, 1811). — Feine Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 88—89°. Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn. Geht, durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 170°, in Pr-2-Phenylindol über. Liefert ein Nitrosoderivat. Befeuchtet man einen Fichtenspahn mit einer alkoholischen Phenylindollösung und dann mit kalter, konc. HCl, so färbt er sich gelb und später blauviolett. — Das Pikrat bildet dunkelrothe Nadeln, die bei 107° schmelzen.

8. ms-**Methylakridin** $C_6H_4\langle {C(CH_3) \atop N} \rangle C_6H_4$. *Bildung.* Bei 14stündigem Erhitzen eines Gemenges von 50 g Diphenylamin und 30 ccm Eisessig mit 85 g $ZnCl_2$ auf 220° (O. FISCHER, BESTHORN, *B.* 16, 74; BERNTHSEN, *A.* 224, 34). $NH(C_6H_5)_2 + C_2H_4O_2 = C_{14}H_{11}N + 2H_2O$. Beim Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit Acetonitril auf 200° (BERNTHSEN, *A.* 192, 29). — Quadratische (OSANN, *B.* 19, 427) Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92—94° (F., B.); 114° (BERNTHSEN). Gleicht dem Akridin. Giebt mit $KMnO_4$ Chinolintricarbonsäure $C_9H_4N(CO_2H)_3$. Bei der Oxydation durch koncentrirte Salpetersäure entsteht Trinitroakridincarbonsäure $C_{13}H_5(NO_2)_3.CO_2H$. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Gelbe Blättchen. Die verdünnte, wässerige Lösung fluorescirt blaugrün (F., B.). — $(C_{14}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (BERNTHSEN).

Jodmethylat $C_{14}H_{11}N.CH_3J$. *Bildung.* Aus Methylakridin und CH_3J bei 100° (BERNTHSEN, *A.* 224, 36). — Seideglänzende, rothe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Bräunung bei 185°. Zerfällt in höherer Temperatur unter Rückbildung von Methylakridin. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether.

Natron scheidet aus dem Jodid die freie Base $C_{14}H_{11}N.CH_3(OH)$ als schmutziggraues Pulver ab, das sich leicht in warmem Alkohol löst.

9. **Methylakridin** $C_6H_4\langle {CH \atop N} \rangle C_6H_3.CH_3$ (N : CH : CH_3 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Phenyldiamido-p-Ditolylmethan $C_6H_5.CH[C_6H_3(NH_2).CH_3]_2$ (CH : NH_2 : CH_3 = 1 : 2 : 5) zerfällt, beim Glühen mit Zinkstaub, in p-Toluidin und Methylakridin (ULLMANN, *J. pr.* [2] 36, 265). Beim Destilliren des Produktes mit Wasser verflüchtigen sich erst das p-Toluidin und dann das Methylakridin. — Gelbliche, glänzende Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 131,5°. Die Dämpfe reizen zum Niesen. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt blaugrün. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in Ligroïn.

Methylakridinchloral $C_{14}H_{11}N.C_2HCl_3O = C_{13}H_8N.CH_2.CH(OH).CCl_3$. *Bildung.* In ein Gemisch von 60 g trockenem Methylakridin und 600 g Benzol werden 70 g wasserfreies Chloral eingetragen und das Ganze einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen (BERNTHSEN, MUHLERT, *B.* 20, 1543). — Derbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt. Wenig löslich in Alkohol u. s. w., fast gar nicht in verdünnten Mineralsäuren. Löst sich in warmem Vitriolöl mit grüngelber Fluorescenz. Zerfällt, beim Erhitzen, in Methylakridin und Chloral. Alkalien bewirken die gleiche Spaltung, daneben erfolgt aber Zerlegung in HCl und ms-Akridylsäure $C_{16}H_{11}NO_2$.

10. **Anthramin** $C_6H_4\langle {CH \atop CH} \rangle C_6H_3.NH_2$ s. Bd. II, S. 410.

11. **Amidophenanthren** s. Bd. II, S. 412.

3. Basen $C_{15}H_{13}N$.

1. Py2,4-**Dimethyl-(α-)Naphtochinolin** $C_{10}H_6\langle {C(CH_3) \atop N:C(CH_3)} \rangle CH$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemenges von Paraldehyd, Aceton und α-Naphtylamin mit HCl (REED, *J. pr.* [2] 35, 312). — *Darstellung.* Ein im Kältegemisch befindliches Gemisch von 1 Thl. Paraldehyd und 2 Thln. Aceton wird mit Salzsäuregas gesättigt, nach mehrstündigem Stehen mit salzsaurem α-Naphtylamin ($1^1/_4$ Thln. Naphtylamin, $2^1/_2$ Thln. kon. HCl) zusammengebracht und hierauf 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Man lässt erkalten, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung (A) wird einige Minuten lang mit alkoholischer Pikrinsäurelösung gekocht und das gefällte Pikrat mit Natron und Aether behandelt. Die freie Base wird im Vakuum destillirt und das Destillat aus Ligroïn umkrystallisirt. — Dicke Nadeln. Schmelzp.: 43—44°. Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Alkohol (von 90 %). Sehr leicht löslich in Aether und in kochendem Ligroïn. Die schwefelsaure

Lösung wird durch $K_2Cr_2O_7$ purpurroth gefärbt. — Pikrat $C_{15}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 223°.

2. Py2,4-**Dimethyl-β-Naphtochinolin** $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}C(CH_3) \\ N:C(CH_3)\end{matrix}\right\rangle CH$. *Bildung.* Aus Paraldehyd, Aceton, β-Naphtylamin und HCl (REED, *J. pr.* [2] 35, 299). — *Darstellung.* Wie bei Dimethyl-α-Naphtochinolin. Die ätherische Lösung (A) scheidet, im Kältegemisch, Dimethyl-β-Naphtochinolin aus. Den Rest gewinnt man durch Fällen mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung. Zur Reinigung stellt man das Nitrat dar. — Breite Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 126—127°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 300°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in $CHCl_3$. Wird von $KMnO_4$ zu Dimethylphenylpyridindicarbonsäure $C_{15}H_{11}N(CO_2H)_2$ oxydirt. Trockenes Brom erzeugt ein Additionsprodukt. Mit salpetriger Säure entsteht nur Dimethylnaphtochinolinnitrat. — $(C_{15}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2^1/_2 H_2O$. Dunkel fleischfarbene kleine Nadeln. — $C_{15}H_{13}N.HNO_3$. Dicke Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 181°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{13}N.H_2SO_4$. Feine Nadeln. Wenig löslich in kochendem Wasser. — $(C_{15}H_{13}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Röthlichgelbe Nadeln (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich bei 115°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in schwefelsäurehaltigem Wasser. — Pikrat $C_{15}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber Niederschlag. Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 215°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol und Aceton.

Superbromid $(C_{15}H_{13}N.Br)_2.HBr$. Rothgelber, krystallinischer Niederschlag, gebildet durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Dimethylnaphtochinolin in $CHCl_3$. Schmelzp.: 207° (REED). Ziemlich schwer löslich in kochendem $CHCl_3$. Bei längerem Kochen mit Alkohol (von 90%) erfolgt Zersetzung und Bildung des Salzes $C_{15}H_{13}N.HBr + 2H_2O$. Dasselbe krystallisirt in Nadeln, löst sich leicht in heifsem Wasser, aber nicht in Aether.

Jodmethylat $C_{15}H_{13}N.CH_3J$. Bräunliche Nadeln (REED).

Sulfonsäure $C_{15}H_{13}NSO_3 + 1^1/_2 H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Dimethyl-β-Naphtochinolin mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure (REED, *J. pr.* [2] 35, 306). Man fällt die Lösung durch die 200fache Menge kalten Wassers. — Kleine Nadeln. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Disulfonsäure $C_{15}H_{13}NS_2O_6 + 4^1/_2 H_2O$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen auf 150—160° von 1 Thl. Dimethylnaphtochinolin mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure (REED). Man giefst die Lösung in die 4—6fache Menge Wasser und bringt die Flüssigkeit in ein Kältegemisch, wobei die Disulfonsäure auskrystallisirt. — Feine Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Beim Erhitzen mit KOH wird Oxydimethylnaphtochinolinsulfonsäure gebildet. — $Ba.C_{15}H_{11}NS_2O_6 + 7H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A} + 5H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Bläulichweifse Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Verliert bei 130° $1H_2O$.

Oxydimethylnaphtochinolinsulfonsäure $C_{15}H_{13}NSO_4 + 1^1/_2 H_2O = OH.C_{15}H_{11}N.SO_3H + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen von Dimethylnaphtochinolindisulfonsäure mit KOH und etwas Wasser (REED, *J. pr.* [2] 35, 310). Sowie die Masse braun wird, zerlegt man sie durch HCl. — Kleine Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

3. **Dimethylakridin** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3).C.CH:C.CH_3 \\ N\text{———}C.CH:CH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei 18stündigem Erhitzen auf 220—230° von 12 g Phenyl-p-Toluidin $C_6H_5.NH(C_7H_7)$ mit 6,6 g Eisessig und 18—19 g $ZnCl_2$ (BONNA, *A.* 239, 63). Man löst die Masse in ziemlich starker Schwefelsäure, unter Erwärmen, und giefst die Lösung in Wasser. Der Niederschlag wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen und die Lösung durch NH_3 gefällt. — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122—123°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas weniger in Aether. — $C_{15}H_{13}N.HCl$. Nadeln. — $C_{15}H_{13}N.HJ$. Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). — Pikrat $C_{15}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braune Krystalle (aus Alkohol).

4. Pr-2,3-**Methylphenylindol.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylbenzylhydrazon $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.C_6H_5$ mit $^1/_4$ Vol. starker, alkoholischer Salzsäure (TRENKLER, *A.* 248, 111). — Schiefe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59—60°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — Das Pikrat bildet dunkelrothe Nadeln, schmilzt bei 141—142° und löst sich leicht in Benzol.

5. **Benzylindol** $C_{15}H_{13}N_3$ s. S. 726 (o-Indol C_8H_7N).

4. Phenylnaphtylcarbazolin $C_{16}H_{15}N$ s. Phenylnaphtylcarbazol $C_{16}H_{11}N$ S. 865.

5. Isobutylakridin $C_{17}H_{17}N = C_{13}H_8N.C_4H_9$. *Bildung.* Bei 20stündigem allmählichen Erhitzen eines Gemenges aus 30 g Diphenylamin, 30 g Isovaleriansäure und 50 g $ZnCl_2$ von

200 auf 220° (BERNTHSEN, *A.* 224, 41). Man kocht das Produkt wiederholt mit H_2SO_4 (von 70%) aus, verdünnt die Auszüge mit dem mehrfachen Volumen Wasser und filtrirt sie. Die Filtrate werden, nach dem Koncentriren, mit NaOH übersättigt, die gefällte Base in Salzsäure gelöst und die Lösung verdunstet. Es krystallisirt dann salzsaures Isobutylakridin aus; die Mutterlaugen geben, auf Zusatz von verdünnter HNO_3, einen Niederschlag von Isobutylakridinnitrat. — Wird aus der warmen Lösung der Salze, durch NH_3, als zähe Masse gefällt, die langsam krystallinisch erstarrt. — $C_{17}H_{17}N.HCl$. Glänzende, dunkelgelbe, längliche Säulen. Schmelzp.: 191°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Die stark verdünnte, wässerige Lösung fluorescirt blaugrün. — $C_{17}H_{17}N.HNO_3$. Lange, orangegelbe, glasglänzende Säulen. Schmelzp.: 139°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_{17}H_{17}N.H_2CrO_4$. Rothgelber, krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser.

Hydroisobutylakridin $C_{17}H_{19}N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isobutylakridin mit Zinkstaub und Salzsäure (BERNTHSEN, *A.* 224, 44). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—100°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-17}N$.

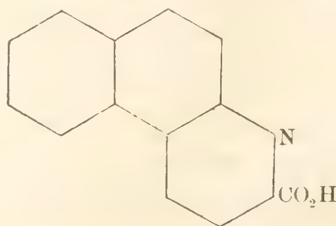
1. Säuren $C_{14}H_9NO_2$.

1. **ms-Akridincarbonsäure** $N\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen des entsprechenden Aldehyds $C_{14}H_9NO$ (s. u.) in (1½ Mol.) frisch gefällten Silberoxyds, vermischt mit 5procentiger Natronlauge (BERNTHSEN, MUHLERT, *B.* 20, 1549). Man erwärmt auf dem Wasserbade und fällt die filtrirte Lösung durch Essigsäure. — Wird aus der heifsen, alkoholischen Lösung des Natriumsalzes, durch Essigsäure, in gelben, atlasglänzenden Nadeln abgeschieden. Zersetzt sich oberhalb 300° in CO_2 und Akridin. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Die stark verdünnte Lösung des Natriumsalzes fluorescirt blau. — Verbindet sich nicht mit Säuren.

ms-Akridylaldehyd $C_{14}H_9NO = N\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle C.CHO$. *Bildung.* Man löst 15 g Akridylakrylsäure $C_{13}H_8N.C_2H_2.CO_2H$ in überschüssiger Soda, verdünnt mit Wasser bis auf 750 ccm, giefst 15 ccm Benzol hinzu, kühlt auf 0° ab und trägt allmählich die Lösung von 15 g $KMnO_4$ ein. Nach einigem Stehen wird abgesogen, die Benzolschicht abgehoben, die wässerige Lösung mit Aether geschüttelt und der abfiltrirte Braunstein mit Aether gewaschen. Die Benzol- und Aetherlösungen schüttelt man mit verdünnter HCl und fällt die saure Flüssigkeit durch NH_3 (BERNTHSEN, MUHLERT, *B.* 20, 1547). — Gelbe, feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—140°. Destillirt nicht unzersetzt. Sehr wenig löslich in Wasser mit blauer Fluorescenz. Leicht löslich in Aether, Benzol und in heifsem Alkohol. Reducirt Ag_2O. Liefert mit Phenylhydrazin eine charakteristische Verbindung (s. unten). — $C_{14}H_9NO.HCl$. Gelbrothbraune Säulen (aus verdünnter HCl). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, salzsäurehaltigem.

Phenylhydrazinderivat $C_{20}H_{15}N_3 = C_6H_5.N_2.CH_2.C_{13}H_8N$ (?). *Bildung.* Beim Zusammenbringen von Akridylaldehyd und Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung färbt sich die Lösung intensiv violett, und es scheiden sich feine, violette Nädelchen aus. Man erwärmt und zerlegt dann die abfiltrirten Krystalle durch NH_3 (BERNTHSEN, MUHLERT, *B.* 20, 1549). — Feine, längliche, sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Säuren. Die Salze bilden meistens feine, violette, metallglänzende Nadeln, die sich kaum in kaltem Wasser, etwas in Alkohol lösen. Die salzsaure Lösung färbt Seide violett. — $C_{20}H_{15}N_3.H_2SO_4$.

Trinitroakridincarbonsäure $C_{14}H_6N_4O_8 = C_{13}H_5(NO_2)_3N.CO_2H$. *Bildung.* Bei 6stündigem Kochen, am Kühler, von 6 g Methylakridin $C_{13}H_8N.CH_3$ mit 100 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) (BERNTHSEN, *A.* 224, 40). — Gelbe, glänzende, schwer lösliche Prismen.

2. **β-Naphtochinolincarbonsäure** 

. *Bildung.*

Beim allmählichen Eintragen von 30 g $KMnO_4$ (gelöst in $^1/_2$ l Wasser) in die kalte Lösung von 10 g β-Naphtochinaldin in 10 g H_2SO_4 und $1^1/_2$ l Wasser (SEITZ, *B.* 22, 261). Das gefällte MnO_2 wird abfiltrirt, zweimal mit ganz verdünnter Natronlauge ausgekocht und die alkalische Lösung eingeengt. Das auskrystallisirte Natronsalz zerlegt man durch HCl. — Krystallpulver; mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 187° und zerfällt, stärker erhitzt, völlig in CO_2 und β-Naphtochinolin $C_{13}H_9N$. — $Na.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$. Stark glänzende Schüppchen oder Nädelchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Natronlauge. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Flockiger Niederschlag, der durch Kochen allmählich krystallinisch wird. Unlöslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Grüner, amorpher Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird. Unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_9NO_2.HCl$. Gelbe, haarfeine Nadeln. — $(C_{14}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen, sehr schwer löslich in heifser, verdünnter Salzsäure.

2. α-Furfurcinchoninsäure $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H):CH\\N \text{———} C.C_4H_3O\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen einer alkoholischen Lösung von 50 g Anilin in eine Lösung von 50 g Furfurol und 45 g Brenztraubensäure in absolutem Alkohol (DÖBNER, *A.* 242, 285). Nach beendeter Reaktion erhitzt man 3 Stunden im Wasserbade, verjagt dann den Alkohol, kocht den Rückstand wiederholt mit verdünnter Kalilauge aus, übersättigt die alkalische Lösung stark mit HCl und neutralisirt die filtrirte Lösung genau mit Soda. Die gefällte Säure wird wiederholt aus einem Gemische von 1 Thl. Alkohol und 3 Thln. Wasser umkrystallisirt. — Grüngelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 210—215°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, bei starkem Erhitzen, in CO_2 und Furfurchinolin. — $(C_{14}H_9NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $(C_{14}H_9NO_3)_2.AuCl_3$. Citronengelber Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend.

3. Säure $C_{15}H_{11}NO_2$ s. Phenylindol C_8H_7N S. 734.

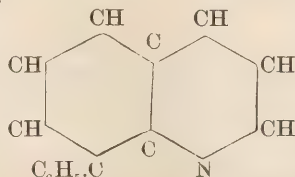
4. β-Dimethylphenylpyridindicarbonsäure $C_{15}H_{13}NO_4 = C_6H_5.C_5(CH_3)_2.N(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen einer kalten Lösung von 50 g $KMnO_4$ in ein, auf 60—70° erwärmtes, Gemisch von 20 g Dimethyl-β-Naphtochinolin $C_{15}H_{13}N$ und 1 l Wasser (REED, *J. pr.* [2] 35, 311). — Syrup. — $Ag_2.\bar{A}$.

5. Benzylindolcarbonsäure $C_{16}H_{13}NO_2$ s. S. 734.

L. Basen $C_nH_{2n-19}N$.

Zu den Basen $C_nH_{2n-19}N$ gehören die Phenylchinoline, und zwar giebt es Abkömmlinge des Chinolins, welche die Phenylgruppe im Pyridinkern und im Benzolkern enthalten. Py2-Phenylchinolin resultirt beim Behandeln eines Gemenges von Zimmtaldehyd und Anilin mit koncentrirter Salzsäure. $C_6H_5.CH:CH.CHO + C_6H_5.NH_2 = C_6H_4.C_3H_2N.C_6H_5 + H_2O + H_2$. Dasselbe Phenylchinolin resultirt beim Versetzen eines Gemenges aus o-Amidobenzaldehyd und Acetophenon mit etwas Natronlauge. Py3-Phenylchinolin entsteht aus o-Amidobenzaldehyd, Phenylacetaldehyd und Natronlauge. o-Amidobenzophenon verbindet sich, in Gegenwart von Natronlauge, mit Aceton zu Py3-Phenylchinaldin $C_6H_4.C_3H(CH_3)(C_6H_5)N$, das auch aus Acetophenon mit Anilin, Paraldehyd und HCl hervorgeht. Bz2- oder 4-Phenylchinolin entstehen aus o- oder p-Amidodiphenyl mit Nitrobenzol, Glycerin und Vitriolöl. Die Oxyphenylchinoline gehen, durch Glühen mit Zinkstaub, in Phenylchinoline über. Bei der Einwirkung von Sn und HCl nehmen die Phenylchinoline 4 Atome Wasserstoff auf.

1. Phenylchinoline $C_{15}H_{11}N$.

1. Bz1-(o-)**Phenylchinolin** 

. *Bildung.* Aus o-Amidodiphenyl, Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4, wie p-Phenylchinolin (LA COSTE, SORGER,

A. 230, 38). — Dickes Oel, fluorescirt gelblichgrün. Siedep.: 270—276° bei 80 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$. — $(C_{15}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag; krystallisirt aus heifser Lösung in kleinen Nadeln. — $(C_{15}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Röthlichgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 125—126°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und $CHCl_3$; unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol.

Jodmethylat $C_{15}H_{11}N.CH_3J$. Gelbes Krystallpulver oder Tafeln. Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Benzol, unlöslich in Aether (LA COSTE, SORGER, *A*. 230, 42). — $(C_{15}H_{11}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Kleine Warzen (aus heifsen Lösungen). Schmelzp.: 192—193°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

2. Bz-3-**Phenylchinolinamidophenylchinolin** $NH_2.C_6H_4.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\N:CH\end{matrix}\right.$ s. Basen $C_nH_{2n-18}N_2$.

3. Bz4-(p-)α-**Phenylchinolin** $C_6H_5.C_6H_3.C_3H_3N$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von 34 g p-Amidodiphenyl $NH_2.C_6H_4.C_6H_5$ mit 75 g Glycerin, 65 g Vitriolöl und 20 g Nitrobenzol (LA COSTE, SORGER, *A*. 230, 8). — *Darstellung.* Man destillirt das Produkt mit Wasser, übersättigt den Rückstand mit Natron und löst den gefällten Niederschlag, nach dem Trocknen, in Benzol. Die Benzollösung wird über KOH entwässert und dann, nach dem Filtriren, aus dem Wasserbade destillirt. Den Rückstand destillirt man im Vakuum. — Trimetrische Pyramiden (aus Aether) (OEBBEKE, *A*. 230, 12); Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—111°; Siedep.: 260° bei 77 mm. Spec. Gew. = 1,1945 bei 20°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwieriger in Aether und Ligroïn. — Die Salze sind meist löslich in Wasser. — $(C_{15}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Lange, rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ditartrat $C_{15}H_{11}N.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 153°.

Jodmethylat $C_{15}H_{11}N.CH_3J + 2H_2O$. Lange, gelbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 194°. 1 Thl. löst sich bei 20° in 306 Thln. Wasser und in 3—4 Thln. bei Siedehitze (LA COSTE, SORGER, *A*. 230, 18). Schwer löslich in Aether, reichlicher in Alkohol. — $(C_{15}H_{11}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelblicher Niederschlag, krystallisirt aus heifsen Lösungen in kleinen, gelben Nadeln.

Jodäthylat $C_{15}H_{11}N.C_2H_5J + H_2O$ oder $2H_2O$. Krystallisirt aus heifsem Wasser mit $2H_2O$ in feinen, hellgelben Nadeln, die sich beim Stehen in derbe, gelbe Prismen umwandeln, welche nur $1H_2O$ enthalten. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 169° (LA COSTE, SORGER, *A*. 230, 18).

Tetrahydrophenylchinolin $C_{15}H_{15}N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenylchinolin mit Zinn und Salzsäure (LA COSTE, SORGER, *A*. 230, 21). — Harzartig, unbeständig. — $C_{15}H_{15}N.HCl + 1^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Erweicht bei 190° und schmilzt bei 204°. — Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{15}H_{15}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe, feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 165°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in CS_2.

Nitrosotetrahydrophenylchinolin $C_{15}H_{14}N(NO)$. *Bildung.* Aus salzsaurem Tetrahydrophenylchinolin, (1 Mol.) $NaNO_2$ und verdünnter H_2SO_4 (LA COSTE, SORGER, *A*. 230, 22). — Gelbe Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp: 111—112°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwieriger in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Methyltetrahydrophenylchinolin $C_{16}H_{17}N = C_{15}H_{14}N.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenylchinolinchlormethylat $C_{15}H_{11}N.CH_3Cl$ mit Zinn und Salzsäure (LA COSTE, SORGER, *A*. 230, 24). Man befreit die Lösung durch H_2S vom Zinn, übersättigt mit Alkali und schüttelt mit Aether aus. — Amorphes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser, CS_2 und Benzol; schwer löslich in $CHCl_3$. — $C_{16}H_{17}N.HCl$. Feine Nädelchen (aus Alkohol). Unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol; löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Wird durch Wasser zerlegt. — $C_{16}H_{17}N.HJ$. — Pikrat $C_{16}H_{17}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Kurze, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in CS_2.

Jodmethylat $C_{16}H_{17}N.CH_3J + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 194—195° (LA COSTE, SORGER, *A*. 230, 27). Löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

Acetyltetrahydrophenylchinolin $C_{17}H_{17}NO = C_{15}H_{14}N.C_2H_3O$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von salzsaurem Tetrahydrophenylchinolin mit Essigsäureanhydrid (LA COSTE, SORGER, *A*. 230, 22). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, schwieriger in Wasser und Aether.

Benzoyltetrahydrophenylchinolin $C_{22}H_{19}NO = C_{15}H_{14}N.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus salzsaurem Tetrahydrophenylchinolin und Benzoylchlorid (LA COSTE, SORGER, *A*. 230, 23).

— Glänzende Tafeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 137°. Sehr leicht löslich in starkem Alkohol.

Nitrophenylchinolin $C_{15}H_{10}N_2O_2 = C_{15}H_{10}(NO_2)N$. *Bildung.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von p-Phenylchinolin mit (2 Mol.) rauchender Salpetersäure, erwärmt einige Zeit, fällt dann mit Wasser, erhitzt das Gemisch zum Sieden und filtrirt (LA COSTE, SORGER, *A.* 230, 28). — Undeutliche, hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 173°. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. — $(C_{15}H_{10}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Undeutliche, gelbe Nädelchen (aus heifsem Wasser).

Dinitrophenylchinolin $C_{15}H_9N_3O_4 = C_{15}H_9(NO_2)_2N$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Phenylchinolin in kalte, rauchende Salpetersäure (LA COSTE, SORGER, *A.* 230, 30). — Gelblichweifse Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 208°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und Benzol.

p-Phenylchinolinsulfonsäuren $C_{15}H_{11}NSO_3$. a. α-(p-)Säure $C_{15}H_{10}N.SO_3H + 2H_2O = SO_3H.C_6H_4.C_6H_3.C_3H_3N + 2H_2O$. *Bildung.* Man löst p-Phenylchinolin in rauchender Schwefelsäure und verdünnt die Lösung in Wasser, sobald sie durch Natronlauge nicht mehr getrübt wird. Dann neutralisirt man mit NH_3 und verdampft; beim Erkalten krystallisirt zunächst das Salz der α-Säure (LA COSTE, SORGER, *A.* 230, 30). — Lange Nadeln. Bräunt sich bei 300°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Benzol und CS_2. Wird durch $CrO_3 + H_2SO_4$ nicht verändert. Mit $KMnO_4$ entsteht p-Sulfobenzoësäure. — $NH_4.C_{15}H_{10}NSO_3$. Glänzende Blättchen. Schmilzt oberhalb 310°. Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Silberglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

b. β-Säure $C_{15}H_{11}NSO_3 + H_2O$. *Bildung.* Siehe die α-Säure. Die eingedampfte Mutterlauge vom Ammoniaksalz der α-Sulfonsäure giebt Krystalle des Ammoniaksalzes der β-Säure. Man behandelt diese mit kaltem Wasser, wobei meist etwas α-Salz ungelöst bleibt (LA COSTE, SORGER, *A.* 230, 37). — Blättchen. Schmilzt nicht bei 300°. Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Alkohol. — $NH_4.C_{15}H_{10}NSO_3$. Kleine Schuppen.

3. Py2-(α-)**Phenylchinolin** $C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{N:C.C_6H_5}$. Bei 2stündigem Erhitzen eines Gemenges von 20 Thln. Anilin, 30 Thln. Zimmtaldehyd und 20 Thln. roher (rauchender) Salzsäure auf 200—220° (DÖBNER, MILLER, *B.* 16, 1665). $C_9H_8O + C_6H_5.NH_2 = C_{15}H_{11}N + H_2O + H_2$. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Natron übersättigt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, destillirt den Rückstand und krystallisirt das Destillat aus verdünntem Alkohol um. Entsteht auch beim Versetzen einer Lösung von o-Amidobenzaldehyd und Acetophenon in verdünntem Alkohol mit etwas Natronlauge und Erwärmen (FRIEDLÄNDER, GOHRING, *B.* 16, 1835). $NH_2.C_6H_4.CHO + CH_3.CO.C_6H_5 = C_{15}H_{11}N + 2H_2O$. Beim Glühen von Oxyphenylchinolin (s. u.) mit Zinkstaub (JUST, *B.* 19, 1466). Beim Glühen von Py2-Phenylchinolin-Py4-Carbonsäure mit Natronkalk (DÖBNER, GIESECKE, *A.* 242, 294). Beim Glühen von Dioxyphenylchinolin $OH.C_6H_4.C_9H_5N.OH$ (Schmelzp.: 247°) mit Zinkstaub (WEIDEL, GEORGIEVICS, *M.* 9, 151). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 83° (D., M.); 86° (KNORR, *A.* 245, 379). Destillirt unzersetzt oberhalb 300°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether und in siedendem Alkohol. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Wird von Sn + HCl zu Tetrahydrophenylchinolin $C_{15}H_{15}N$ reducirt. Wird von $KMnO_4$, in saurer Lösung, zu Benzoylanthranilsäure $NH(C_7H_5O).C_6H_4.CO_2H$ oxydirt. — $(C_{15}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (KNORR). Gekrümmte, gelbe Nadeln; wenig löslich in warmem Wasser (D., M.). — $C_{15}H_{11}N.Cr_2H_2O_7$. Schwerlösliche, goldgelbe Blättchen (D., M.). Schmilzt gegen 145—150° (KNORR). — $(C_{15}H_{11}N.HCl)_2.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 204° (KNORR). — $C_{15}H_{11}NH.Cl.AuCl_3$. Schmelzp.: 160° (K.). — Pikrat $C_{15}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol) (D., M., *B.* 19, 1197). Schmelzp.: 187—188° (KNORR).

Jodmethylat $C_{15}H_{11}N.CH_3J$. Orangefarbene, derbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 197° (DÖBNER, MILLER, *B.* 19, 1198). Unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser.

Jodäthylat $C_{15}H_{11}N.C_2H_5J$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 195° (D., M., *B.* 19, 1200). Unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{15}H_{11}N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 227—234°. Schwer löslich.

Bei der Darstellung des Phenylchinolins aus Zimmtaldehyd, Anilin und HCl entsteht zugleich das **Chlorid einer Ammoniumbase** $C_{17}H_{16}NCl + 2H_2O$, das wahrscheinlich identisch mit Phenylchinolinchloräthylat $C_{15}H_{11}N.C_2H_5Cl$ ist. Jenes Chlorid wird durch Natron nicht zerlegt und aus der wässerigen Lösung durch NaCl gefällt. Das **Chlorid** $C_{17}H_{16}NCl + 2H_2O$ krystallisirt aus Aetheralkohol in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{17}H_{16}NCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch. Schwer löslich. Schmelzp.: 227—234°.

m-Nitrophenylchinolin $C_{15}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\langle{CH:CH \atop N:\dot{C}.C_6H_4(NO_2)}$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen von 50 g m-Nitrozimmtaldehyd mit 30 g Anilin und 100 g Vitriolöl allmählich bis auf 140° (MILLER, KINKELIN, *B.* 18, 1902). Man kocht das Produkt wiederholt mit gröfseren Mengen salzsäurehaltigen Alkohols aus, engt die alkoholischen Lösungen auf $^1/_3$ Vol. ein und fällt, durch Zusatz von Wasser, Harze aus. Die abfiltrirte Lösung wird nahezu mit NH_3 neutralisirt und dann mit Natriumacetat gefällt. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heifsem Benzol. — Schwache Base. — $(C_{15}H_{10}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Täfelchen; schwer löslich in heifser Salzsäure.

m-Amidophenylchinolin $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_4\langle{CH:CH \atop N:\dot{C}.C_6H_4.NH_2}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von m-Nitrophenylchinolin mit Sn und HCl (MILLER, KINKELIN, *B.* 18, 1904). — Lange, glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 120°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Zweisäurige Base; die neutralen Salze sind farblos, die basischen intensiv gelb. — $C_{15}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Beim Versetzen einer heifsen, salzsauren Lösung der Base mit $PtCl_4$ fällt das Salz als ein Harz aus, das sich, bei weiterem Erhitzen, in ein dunkelgelbes Krystallpulver umwandelt. — $C_{15}H_{12}N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Dicke Prismen.

Oxyphenylchinolin $C_{15}H_{11}NO$. a. o-Oxyphenylchinolin $C_6H_4\langle{CH:CH \atop N:\dot{C}.C_6H_4.OH}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Oxy-α-Phenylcinchoninsäure $C_{16}H_{11}NO_3$ über den Schmelzpunkt (DÖBNER, *A.* 249, 101). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Siedet oberhalb 360°. — $(C_{15}N_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. — Pikrat $C_{15}H_{11}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 184°.

b. m-Oxyphenylchinolin $C_6H_4\langle{CH:CH \atop N:\dot{C}H_6H_4.OH}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer verdünnten wässerigen Lösung von m-Amidophenylchinolin mit $NaNO_2$ (MILLER, KINKELIN, *B.* 18, 1908). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenylchinolin.

c. p-Oxyphenylchinolin $C_6H_4\langle{CH:CH \atop N:\dot{C}.C.C_6H_4.OH}$. *Bildung.* Beim allmählichen Versetzen einer salzsauren Lösung von p-Amido-Py2-Phenylchinolin mit KNO_2 (WEIDEL, *M.* 8, 127). Man entfernt die überschüssige salpetrige Säure durch Einleiten von CO_2, giebt etwas konc. HCl hinzu, kocht rasch auf und filtrirt heifs. Das Filtrat versetzt man mit Wasser und dann mit Kalilauge, bis sich der gebildete Niederschlag wieder gelöst hat, und schüttelt mit Aether aus. Durch den Aether wird Dioxychinylchinolin entfernt. Die alkalische Lösung sättigt man, bei Siedehitze, mit CO_2 und filtrirt das gefällte Oxyphenylchinolin, nach dem Erkalten, ab. Das Filtrat wird eingedampft und mit Essigsäure neutralisirt, wodurch Nitrooxyphenylchinolin ausfällt. — Monokline Nadeln. Schmelzp.: 237—238°. Zersetzt sich beim Sieden an der Luft. Destillirt unzersetzt im Vakuum. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in siedendem Alkohol, in Kalilauge und HCl. Wird von CrO_3 (und verdünnter H_2SO_4) zu Chinaldinsäure oxydirt. Wird durch Glühen mit Zinkstaub in p-Amido-Py-2-Phenylchinolin umgewandelt. Wird von Sn + HCl in Tetrahydrooxyphenylchinolin übergeführt. — $C_{15}H_{11}NO.HCl + 2H_2O$. Kleine, citronengelbe, haarförmige Krystalle. — $(C_{15}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen.

Acetylderivat $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{15}H_{10}NO.C_2H_3O$. Perlmutterglänzende, dünne, rhombische Tafeln (aus alkoholischem Alkohol) Schmelzp.: 123° (WEIDEL, *M.* 8, 131). Leicht löslich in Aether und Benzol.

Tetrahydrooxyphenylchinolin $C_{15}H_{15}NO$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Oxyphenylchinolin mit Sn und HCl (WEIDEL, *M.* 8, 135). Das ausgeschiedene Hydrochlorid zerlegt man durch $MgCO_3$ und schüttelt mit Aether aus. — Langsam krystallinisch erstarrender Syrup. Kaum löslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Kalilauge. Liefert, beim Schmelzen mit (20 Thln.) KOH (und etwas H_2O), p-Oxybenzoësäure. Die wässerige Lösung des Hydrochlorids wird durch $FeCl_3$ intensiv blutroth gefärbt. — $C_{15}H_{15}NO.HCl$ (bei 100°). Glasglänzende Prismen. Schwer löslich in Wasser.

Nitrooxyphenylchinolin $C_{15}H_{10}N_2O_3 = C_{15}H_9(NO_2)N.OH$. *Bildung.* Siehe p-Oxyphenylchinolin (WEIDEL, *M.* 8, 138). — Citronengelbe, mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Nicht destillirbar. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

d. Py4-Oxyphenylchinolin $C_{15}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{C(OH):CH}_{N\quad\dot{C}.C_6H_5}$. *Bildung.* Bei der Destillation der Py4-Oxyphenylchinolin-Py3-Carbonsäure oder beim Erhitzen derselben mit Salzsäure auf 150°; beim Erhitzen des Silbersalzes dieser Säure im Wasserstoffstrome (JUST, *B.* 19, 1464). $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{15}H_{11}NO + CO_2$. Entsteht leichter durch rasches und kurzes Erhitzen auf 250° von β-Phenylamidophenylakrylsäureester (dargestellt aus Benzoylessigsäureester und Anilin) (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 521). — $C_6H_5.C(NH.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5 = C_2H_5.OH + C_{15}H_{11}NO$. Bei mehrstündigem Erwärmen von Benzoylessiganilid $C_6H_5.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_5$ mit Vitriolöl (KNORR, *A.* 245, 376). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 253°. Destillirbar. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Wird beim Glühen mit Zinkstaub zu Py2-Phenylchinolin reducirt. — $C_{15}H_{11}NO.HCl + \frac{1}{2}H_2O$ (J.). Nadeln. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 234°. Das im Vakuum getrocknete Salz ist wasserfrei (C., L.).

α-Phenylmethoxylchinolin $C_{16}H_{13}NO = CH_3O.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{N:\dot{C}.C_6H_5}$. a. o-Derivat. *Bildung.* Beim Erhitzen der entsprechenden Carbonsäure $C_{17}H_{13}NO_3$ über den Schmelzpunkt (DÖBNER, *A.* 249, 108). — Dickflüssig. — $(C_{16}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser).

b. p-Derivat. *Bildung.* Beim Erhitzen der entsprechenden Carbonsäure $C_{17}H_{13}NO_3$ (DÖBNER, *A.* 249, 106). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 133°. — $C_{16}H_{13}NO.HCl$. Lange Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $(C_{16}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr kleine, hellgelbe Nadeln. — Das Pikrat schmilzt bei 205°.

Dioxyphenylchinolin $C_{15}H_{11}NO_2 = C_{15}H_9N(OH)_2$. a. α-Derivat. *Bildung.* Siehe p-Oxyphenylchinolin (WEIDEL, *M.* 8, 127). Man verdunstet die ätherische Lösung, destillirt den Rückstand, behandelt das Destillat mit Benzol und etwas Ligroïn, verdunstet die filtrirte Benzollösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und Benzol. Unzersetzt flüchtig. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Py2-Phenylchinolin.

b. p-Oxyphenyl-Bz3-Oxychinolin $OH.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{N:\dot{C}.C_6H_4.OH}$ ($OH.C_6H_4:N:OH = 2:1:3'$). *Bildung.* Man trägt allmählich (1 Mol.) KNO_2 in die eiskalte Lösung von p-Amido-Py2-Phenyl-Bz3-Oxychinolin $OH.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{N:\dot{C}.C_6H_4.NH_2}$ in überschüssiger konc. HCl ein, verjagt dann die salpetrige Säure durch CO_2 und kocht auf (WEIDEL, GEORGIEVICS, *M.* 9, 150). Das ausgeschiedene Hydrochlorid wird durch Natriumacetat zerlegt. — Haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 247°. Nicht unzersetzt flüchtig. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Geht durch Glühen mit Zinkstaub in Py2-Phenylchinolin über. Wird von Sn und HCl in ein Reduktionsprodukt umgewandelt, das beim Schmelzen mit KOH p-Oxybenzoësäure liefert.

p-Methoxy-m-Nitrophenylchinolin $C_{16}H_{12}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{N:\dot{C}.C_6H_4(NO_2)}$. *Bildung.* Man erhitzt 100 g m-Nitrozimmtaldehyd mit 80 g p-Anisidin $NH_2.C_6H_4.OCH_3$ und 15 g konc. HCl 3—4 Stunden lang auf 160° (MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1919). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 130°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Die Salze werden durch Wasser zersetzt.

Bz3-Oxy-p-Amidophenylchinolin $OH.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{N:\dot{C}.C_6H_4.NH_2}$ s. Basen $C_nH_{2n-18}N_2$.

p-Methoxy-m-Amidophenylchinolin $C_{16}H_{14}N_2O = CH_3O.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{N:\dot{C}.C_6H_4.NH_2}$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Methoxy-m-Nitrophenylchinolin mit salzsaurem Zinnchlorür (MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1920). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in starkem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol. — $C_{16}H_{14}N_2O.2HCl + H_2O$. Glänzende, gelbe Prismen. — $C_{16}H_{14}N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Dünne, glänzende Prismen. — $C_{16}H_{14}N_2O.H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser.

Tetrahydro-p-Methoxy-m-Amidophenylchinolin $C_{16}H_{18}N_2O = CH_3O.C_{15}H_{15}N_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Methoxy-m-Amidophenylchinolin mit Sn und HCl (MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1921). — Harziger Niederschlag, der bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Schmelzp.: 87°. Eisenchlorid erzeugt in der starksauren Lösung eine rothbraune, dann dunkelgrüne Färbung.

p-Methoxy-m-Oxyphenylchinolin $C_{16}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{N:\dot{C}.C_6H_4.OH}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer verdünnten schwefelsauren Lösung von p-Methoxy-m-Amidophenylchinolin mit (1 Mol.) $NaNO_2$ und Aufkochen der Lösung (MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1922). Man fällt die heifsfiltrirte Lösung durch NH_3. — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 188°. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 die Chininreaktion.

Tetrahydro-p-Methoxy-m-Oxyphenylchinolin $C_{16}H_{17}NO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Methoxy-m-Oxyphenylchinolin mit Zinn und alkoholischer Salzsäure (MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1923). — Schiefe Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. — $C_{16}H_{17}NO_2.HCl$. Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4. **Py-3-Phenylchinolin** $C_6H_4\langle{}^{CH:C.C_6H_5}_{N:\dot{C}H}$. *Bildung.* Aus α-Toluylsäurealdehyd, o-Amidobenzaldehyd und etwas Natronlauge (FRIEDLÄNDER, GOHRING, *B.* 16, 1836). Man bindet das Produkt an HCl und krystallisirt das Hydrochlorid aus verdünnter Salzsäure um. — Oel. Erstarrt in der Kälte krystallinisch. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht veränderlich. — $C_{15}H_{11}N.HCl$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 93°. Ziemlich schwer löslich in verdünnter HCl. Wird durch viel Wasser theilweise zerlegt. — $(C_{15}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, gelbe Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

5. **Py4-Phenylchinolin** $C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)}_{N:\dot{C}H}\rangle CH$. *Bildung.* Bei ¼ stündigem Erhitzen von je 1 g Py4-Phenylchinaldinsäure $C_{16}H_{11}NO_2$ auf 180—190° (KÖNIGS, NEF, *B.* 19, 2430). Man löst das Produkt in verdünnter H_2SO_4, schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus und übersättigt sie dann mit NH_3. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 61—62°. Unzersetzt flüchtig. Aeufserst leicht löslich in neutralen Lösungsmitteln, aufser in Wasser. Die stark verdünnte Lösung des salzsauren oder schwefelsauren Salzes fluorescirt blauviolett. — $(C_{15}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 120°). Gelbe, vierseitige Tafeln. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Nitrophenylchinolin $C_{15}H_{10}N_2O_2$. Beim allmählichen Eintragen von je 10 g Py4-Phenylchinolin in 150 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) von 0° entstehen drei Nitroderivate (KÖNIGS, NEF, *B.* 20, 624). Man lässt über Nacht stehen und giefst dann in Wasser, wobei die Nitrate der drei Nitrophenylchinoline ausfallen. Man filtrirt nach 2—5 Stunden ab und versetzt das Filtrat mit NaOH, wodurch noch β- und γ-Nitrophenylchinolin gefällt werden.

a. α-Nitrophenylchinolin $C_9H_6N.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Die ausgeschiedenen Nitrate werden noch feucht in Alkohol gelöst und mit wenig NH_3 versetzt. Hierbei fällt nur das α-Nitroderivat aus (KÖNIGS, NEF). — Krystallinische Flocken (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 187°. Wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol; kaum löslich in Aether. Die Salze sind meist schwer löslich und werden durch Wasser nicht zersetzt. — Das Nitrat bildet haarfeine Nadeln, die unlöslich in Wasser und in verdünnter Salpetersäure sind.

b. β-Nitrophenylchinolin $C_9H_6N.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des α-Nitroderivates wird verdunstet und der Rückstand mit wenig Alkohol behandelt, wobei etwas α-Derivat ungelöst bleibt. Das Gemisch von β- und γ-Nitroderivat wird in wenig heifser, verdünnter H_2SO_4 gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Sulfat des β-Derivates aus, das man durch NH_3 zerlegt (KÖNIGS, NEF). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — Das Nitrat bildet amorphe Flocken, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. — Das Sulfat krystallisirt in Tafeln, die sich ziemlich schwer in kaltem Wasser lösen.

c. γ-Nitroderivat. Entsteht in viel kleinerer Menge als das α- und β-Derivat. Man fällt die Mutterlauge des β-Sulfates mit Natron, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn aus absolutem Alkohol um (KÖNIGS, NEF). — Tafeln. Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — Das Sulfat ist zerfliefslich; leicht löslich.

Amidophenylchinoline $C_{15}H_{12}N_2$. a. α-Derivat. *Bildung.* Beim Versetzen von α-Nitrophenylchinolin mit salzsaurem $SnCl_2$ (KÖNIGS, NEF, *B.* 20, 627). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr schwer in Aether; die Lösung fluorescirt blauviolett. Die einfach-sauren Salze sind intensiv gelb, die zweifach-sauren farblos.

b. β-Derivat. *Bildung.* Aus β-Nitrophenylchinolin mit salzsaurem $SnCl_2$ (KÖNIGS, NEF). — Vierseitige Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 198° Unzersetzt flüchtig.

Spurenweise löslich in Aether mit blauvioletter Fluorescenz. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in $CHCl_3$.

Phenolchinolin $C_{15}H_{11}NO = C_9H_6N.C_6H_4.OH$. a. α-Derivat. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von α-Amidophenylchinolin in viel verdünnter H_2SO_4, unter Abkühlung, mit ($1^1/_4$ Mol.) $NaNO_2$, kocht und bindet das ausgefällte Phenolchinolin an H_2SO_4, zerlegt das Sulfat durch NaOH und fällt die Natronlösung durch CO_2 (KÖNIGS, NEF, *B.* 20, 629). — Platte Nadeln oder Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 243°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer in Benzol, kaum in Aether. Wird von CrO_3 (und verdünnter H_2SO_4) zu Cinchoninsäure oxydirt. Beim Schmelzen mit KOH entsteht Phenoloxychinolin $C_{15}H_{11}NO_2$ (?). — Das Sulfat bildet gelbe Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

b. β-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Amidophenylchinolin mit salpetriger Säure (KÖNIGS, NEF). — Körner. Schmelzp.: 235°. Unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$, kaum in Aether. Wird von CrO_3 (und verdünnter H_2SO_4) zu Cinchoninsäure oxydirt. Beim Schmelzen mit KOH entsteht Phenoloxychinolin $C_{15}H_{11}NO_2$. — Das Sulfat krystallisirt in glänzenden, gelben Nadeln.

β-Phenoloxychinolin $C_{15}H_{11}NO_2 = C_9H_6NO.C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. β-Phenolchinolin mit 10 Thln. KOH und etwas Wasser (KÖNIGS, NEF, *B.* 20, 632). — Nadeln. Schmelzp.: 305°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Essigäther. Verbindet sich nicht mit Säuren.

6. Py 3-**Phenylisochinolin** $C_6H_4\langle{}^{CH:C.C_6H_5}_{CH:N}$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 170° von 6 Thln. Phenyl-1-Chlorisochinolin mit 24 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 Thl. rothem Phosphor (GABRIEL, *B.* 18, 3477). Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von Phtalimid über Zinkstaub (GABRIEL, *B.* 13, 1684; 18, 3478). — Rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—105°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — $(C_{15}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangeröthliche, feine Nädelchen.

Py 3-**Phenylchlorisochinolin** $C_{15}H_{10}ClN$. a. Py 1-Derivat $C_6H_4\langle{}^{CH:C.C_6H_5}_{CCl:N}$ *Bildung.* Bei $^1/_4$—$^1/_2$stündigem Erwärmen von 1 Thl. Isobenzalphtalimidin $C_{15}H_{11}NO$ (s. Bd. II, S. 1099) mit 2 Thln. $POCl_3$ (GABRIEL, *B.* 18, 3473). Man löst das Produkt in Alkohol und fällt mit Wasser. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 77 bis 78°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol, etwas schwerer in Alkohol.

b. Py 4-Derivat $C_6H_4\langle{}^{CCl:C.C_6H_5}_{CH:N}$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von 1 Thl. Phenyldichlorisochinolin mit 8 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 Thl. rothem Phosphor (GABRIEL, *B.* 18, 3475). Die gebildeten Krystalle werden abgesogen, mit wenig Wasser gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und durch verdünnte Natronlauge zerlegt. — Diamantglänzende Säulchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 68 bis 70°. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Benzoësäure und Phtalsäure. Schwache Base. — $C_{15}H_{10}NCl.HCl$. Kleine Krystalle. Verliert bei 100° Salzsäure. — $(C_{15}H_{10}NCl.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Py 3-**Phenyl-1,4-Dichlorisochinolin** $C_{15}H_9Cl_2N = C_6H_4\langle{}^{CCl:C.C_6H_5}_{CCl:N}$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erwärmen von 1 Thl. Isobenzalphtalimidin oder von Phenyl-1-Chlorisochinolin mit 2 Thln. PCl_5 auf 100° (GABRIEL, *B.* 18, 2450, 3473). Man versetzt das Produkt mit Alkohol. — Schmelzp.: 162—163°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Wird durch HJ erst zu Phenyl-4-Chlorisochinolin und dann zu Phenylisochinolin reducirt. Liefert, mit Natriummethylat, den Methyläther des Chloroxyphenylisochinolins.

Py 3-**Phenyl-1-Chlor-4-Nitroisochinolin** $C_{15}H_9ClN_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(NO_2):C.C_6H_5}_{CCl\ :\ N}$. *Bildung.* Bei einviertelstündigem Kochen von 1 Thl. Nitroisobenzalphtalimidin $C_6H_4\langle{}^{C(NO_2):C.C_6H_5}_{CO\ —NH}$ (Bd. II, S. 1099) mit 3 Thl. $POCl_3$ und etwas PCl_5 (GABRIEL, *B.* 19, 834). Man tröpfelt die erhaltene Lösung in abgekühlten Alkohol. — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 155—156°. Riecht in der Wärme moschusähnlich. Leicht löslich in heißem Eisessig, Benzol und $CHCl_3$, ziemlich leicht in CS_2 und Aether, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Geht durch Kochen mit HJ in Phenylamidoisochinolin über.

Phenylamidoisochinolin $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_4\langle{}^{C(NH_2):C.C_6H_5}_{CH\ :\ CN}$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylchlornitroisochinolin mit (5 Thln.) Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.*

19, 834). — Gelbe Blättchen und Nadelbüschel (aus Ligroïn). Schmilzt etwas oberhalb 100°. Mäfsig löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. — $C_{15}H_{12}N_2.HJ$. Gelbe, glänzende Krystalle (aus Alkohol).

Oxyphenylisochinolin $C_6H_4\langle{}^{CH\ :\ C.C_6H_5}_{C(OH):N}$. **Aethyläther** $C_{17}H_{15}NO = C_6H_4\langle{}^{CH——C.C_6H_5}_{C(OC_2H_5):N}$. *Bildung.* Bei $1\frac{1}{2}$stündigem Erhitzen auf 100° von 1,5 g Py3-Phenyl-1-Chlorisochinolin (Schmelzp.: 77—78°) mit der Lösung von 0,2 g Natrium in 10 ccm Alkohol (GABRIEL, *B.* 19, 835). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 45—46°. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Wird von rauchender HCl bei 100° zerlegt in C_2H_5Cl und Isobenzalphtalimidin (G., *B.* 19, 2358). — $(C_{17}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Schwach röthliche Körner.

Chloroxyphenylisochinolin (Chlorisobenzalphtalimidin) $C_{15}H_{10}ClNO = C_6H_4\langle{}^{CCl:C.C_6H_5}_{CO.NH}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. des Methyläthers $C_{15}H_9ClNO.CH_3$ (s. u.) mit 10 Thln. rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 100° (GABRIEL, *B.* 19, 2358). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 211—212°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig; unlöslich in Alkalien.

Methyläther $C_{16}H_{12}ClNO = C_6H_4\langle{}^{CCl:C.C_6H_5}_{CO.N.CH_3}$ (?). *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 100° von 1 g Phenyldichlorisochinolin mit der Lösung von 0,3 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol (GABRIEL, *B.* 19, 2357). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Wird aus der Lösung in rauchender HCl durch Wasser gefällt. Wird von rauchendem HCl bei 100° in CH_3Cl und Chloroxyphenylisochinolin zerlegt.

Phenyloxynitroisochinolin $C_6H_4\langle{}^{C(NO_2):C.C_6H_5}_{C(OH):N}$ s. Bd. II, S. 1099.

7. **Base** $C_{15}H_{11}NO = C_9H_6N.CH:CH.C_4H_3O$. Bei 2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Mol. Furfurol mit 1 Mol Chinaldin und etwas $ZnCl_2$ (SRPEK, *B.* 20, 2044). — Nadeln oder Tafeln (aus Ligroïn). — $C_{15}H_{11}NO.HCl$. Kleine, gelbe Nadeln. — $(C_{15}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{11}NO.HNO_3$. Kleine Nadeln. — $C_{15}H_{11}NO.H_2SO_4 + H_2O$. Morgenrothe, kleine Tafeln. — Pikrat $C_{15}H_{11}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine, gelbe Nadeln.

8. 2,5-**Diphenylselenazol** $C_{15}H_{11}NSe = N\langle{}^{C(C_6H_5).Se}_{C(CH_3):CH}$. *Bildung.* Aus ω-Bromacetophenon und Selenbenzamid, in Gegenwart von etwas Alkohol (G. HOFMANN, *A.* 250, 317). Man fällt das Produkt durch Wasser. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Sehr schwache Base. — $(C_{15}H_{11}NSe.HCl)_2.PtCl_4$. Undeutlich krystallinischer, blassgelber Niederschlag.

2. Basen $C_{16}H_{13}N$.

1. **Phenylnaphtylamine** s. Bd. II, S. 396, 397.

2. Bz1-o-**Methyl**-Py2-**Phenylchinolin** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{N:C.C_6H_5}$. *Bildung.* Bei der Destillation der o-Methyl-α-Phenylcinchoninsäure mit Natronkalk (DÖBNER, GIESECKE, *A.* 242, 299). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 49—50°. — $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Ziegelrothe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

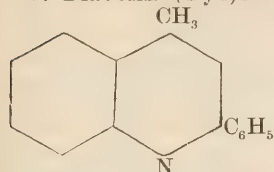
3. Bz3-p-**Methyl**-Py2-**Phenylchinolin** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{N:C.C_6H_5}$. *Bildung.* Bei der Destillation der p-Methyl-α-Phenylcinchoninsäure mit Natronkalk (DÖBNER, GIESECKE, *A.* 242, 298). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 68°. — $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Wenig löslich in heifsem Wasser.

Bz3-**Methyl**-Py2-**Phenyl-4-Oxychinolin** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{C(OH):CH}_{N\quad C.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Schmelzen der zugehörigen Carbonsäure $CH_3.C_6H_3\langle{}^{C(OH):C.CO_2H}_{N——C.C_6H_5}$ oder beim Erhitzen des Aethylesters dieser Säure mit mäfsig koncentrirter Salzsäure auf 150° (JUST, *B.* 19, 1544). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 291°.

4. **Benzylchloroxyisochinolin** $C_{16}H_{12}ClNO = C_6H_4\langle{}^{C(CH_2.C_6H_5)}_{CO——NH}\rangle CCl =$

$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(CH_2.C_6H_5)\\CCl\text{———}N\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Bei 5—6stündigem Erhitzen auf 200° von 5 g Benzylhomophtalimid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(CH_2.C_6H_5)\\CO\text{ — }NH\end{matrix}\right\rangle CO$ mit 15 g $POCl_3$ entstehen 2 Körper $C_{16}H_{12}ClNO$, von denen der eine in verdünnter Kalilauge löslich ist, aus Eisessig in kleinen Nadeln krystallisirt, bei 234° schmilzt und unzersetzt sublimirt. Der andere Körper ist in verdünnter Kalilauge unlöslich und schmilzt bei 195° (EICHELBAUM, *B.* 21, 2682).

5. **Flavolin** (Py4,2-Methylphenylchinolin) $C_6H_4.C_3H(CH_3).C_6H_5$ =



. *Bildung.* Beim Glühen von 1 Thl. Flavenol $C_{16}H_{13}NO$ (s. S. 858) mit 10 Thln. Zinkstaub (O. FISCHER, RUDOLPH, *B.* 15, 1503). Beim Erhitzen einer Lösung gleicher Moleküle o-Amidoacetophenon und Acetophenon in verdünntem Alkohol mit einigen Kubikcentimetern Natronlauge (von 10%) (O. FISCHER, *B.* 19, 1037). — *Darstellung.* Das Destillat des Flavenols mit Zinkstaub wird mit Natronlauge gewaschen, die freie Base in Aether gelöst, die ätherische Lösung über KOH entwässert und destillirt. — Dicke, glänzende, viereckige Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 64—65°. Siedep.: 373 bis 375° (BERNTHSEN, HESS, *B.* 18, 34). Dampfdichte = 7,4 (ber. = 7,6) (FISCHER, BESTHORN, *B.* 16, 68). Riecht chinolinähnlich. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Wird von Chromsäuregemisch kaum angegriffen, von alkalischer Chamäleonlösung aber leicht oxydirt. — $C_{16}H_{13}N.HCl + 2H_2O$. Lange, farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelbe Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser. — Das Chromat ist ein gelbrother, aus Büscheln bestehender, sehr schwer löslicher Niederschlag. — Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen. Wenig löslich in siedendem Alkohol.

Jodmethylat $C_{16}H_{13}N.CH_3J$. *Bildung.* Aus Flavolin und CH_3J bei 100° (BERNTHSEN, HESS, *B.* 18, 34). — Dunkelgelbe, glänzende, vierseitige Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 185°. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Aus dem Jodid kann, durch Schütteln mit Kalilauge und Aether, die sehr unbeständige, freie Base $C_{16}H_{13}N(CH_3).OH$ dargestellt werden. — $(C_{16}H_{13}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Derbe, gelbliche Kryställchen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

Nitroflavolin. *Bildung.* Man digerirt 1 Thl. Flavolin mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure bei 50—60°, bis die Lösung durch Alkali gelb gefällt wird. Man verdünnt dann mit Wasser, fällt mit NaOH und entzieht dem Niederschlage, durch kalte Salzsäure, das Nitroflavolin (FISCHER, BESTHORN, *B.* 16, 68). — Kleine, gelbe Nadeln. Riecht stark moschusartig. Liefert bei der Reduktion Flavanilin.

Flavanilin (p-Amidoflavolin, p-Amido-Py2-Phenyl-Py4-Methylchinolin) $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):CH\\N\text{——}C.C_6H_4.NH_2\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 2 Thln. Acetanilid mit 1 Thl. $ZnCl_2$ auf 250—270° (O. FISCHER, RUDOLPH, *B.* 15, 1500). $2C_6H_5.NH.C_2H_3O = C_{16}H_{14}N_2 + 2H_2O$. Beim Erhitzen von o-Amidoacetophenon mit $ZnCl_2$ auf 230° (BESTHORN, O. FISCHER, *B.* 16, 73). $2NH_2.C_6H_4.CO.CH_3 = C_{16}H_{14}N_2 + 2H_2O$. Beim Erhitzen eines Gemisches von o- und p-Amidoacetophenon mit $ZnCl_2$ auf 90° (O. FISCHER, *B.* 19, 1038). Das Produkt wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und, durch Zusatz von Kochsalz und etwas Natriumacetat, das einfach-salzsaure Salz abgeschieden. — Die freie Base, aus dem salzsauren Salze durch NH_3 abgeschieden, wird als milchiger Niederschlag erhalten, der sich bald in lange Nadeln umwandelt. Zolllange Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 97°. Unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Reduktionsmitteln (Zn oder Sn und HCl) nicht angegriffen. Das einfach-salzsaure Salz giebt mit Kaliumnitrit einen gelbrothen, krystallinischen Niederschlag (Diazoamidoderivat?). Versetzt man aber die Lösung des Flavanilins in überschüssiger Säure mit Nitrit und kocht, so entweicht Stickstoff und es entsteht Flavenol $C_{16}H_{13}NO$. — Starke, zweisäurige Base. — $C_{16}H_{14}N_2.HCl + 1^1/_2 H_2O$ (O. FISCHER, *Bayer. Akad.* 1885, 331). Wird durch Versetzen der Lösung des zweifachsauren Salzes mit NaCl und etwas Natriumacetat in gelbrothen Prismen abgeschieden. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe; die Lösung zeigt eine moosgrüne Fluorescenz. — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl$. Farblose Nadeln oder Warzen. Schwer löslich in konc. HCl, leicht

in Wasser, dabei in das einfach-saure Salz übergehend. — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Schwer löslicher, gelblicher, krystallinischer Niederschlag.

Aethylflavanilin. Das Jodür $C_{16}H_{14}N_2.C_2H_5J = C_{16}H_{13}N_2(C_2H_5).HJ$ entsteht aus Flavanilin C_2H_5J und Alkohol bei 110° (F., R.). — Es krystallisirt in langen, rubinrothen Nadeln. — Die freie Base, aus dem Jodür durch NH_3 abgeschieden, ist ein farbloses Harz.

Acetylderivat $C_{18}H_{16}N_2O = C_{16}H_{12}N.NH.C_2H_3O$. Glänzende, kurze Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 162—163° (O. FISCHER, *Bayer. Akad.* 1885, 332).

p-Flavenol (Oxyflavolin) $C_{16}H_{13}NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3){:}CH\\ N\text{———}\dot{C}.C_6H_4.OH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Flavanilin in überschüssiger, verdünnter Säure (HCl oder H_2SO_4), bei 0°, mit einem geringen Ueberschuss an Natriumnitrit (FISCHER, RUDOLPH, *B.* 15, 1502). — *Darstellung.* Man entfernt die überschüssige salpetrige Säure durch Einblasen von Luft oder CO_2, kocht auf und fällt mit NH_3, sobald die Stickstoffentwickelung aufgehört hat. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt. Oder man fällt mit konc. HCl (statt mit NH_3), entfärbt das gefällte Salz durch Thierkohle und zerlegt es durch NH_3 (FISCHER, BESTHORN, *B.* 16, 69). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 238°. Sublimirt theilweise unzersetzt in Blättchen. Unlöslich in NH_3, sehr löslich in verdünnter Natronlauge. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Wird von alkalischer Chamäleonlösung erst in eine Lepidincarbonsäure $C_{11}H_9NO_2$, dann in Pikolintricarbonsäure $C_9H_7NO_6$ und schliefslich in Pyridintetracarbonsäure $C_9H_5NO_8$ umgewandelt. Giebt mit Essigsäureanhydrid ein **Acetylderivat.** Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Flavolin $C_{16}H_{13}N$. Verbindet sich mit Säuren und Basen. — $C_{16}H_{13}NO.HCl$ (bei 100°). Lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — Das Platinsalz bildet in Wasser sehr schwer lösliche, gelbe Nädelchen.

6. **Pseudoflavolin** (Py2-Tolylchinolin) $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{:}CH\\ N:\dot{C}.C_6H_4.CH_3\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Destillation von 1 Thl. Pseudoflavenol (s. u.) mit 30 Thln. Zinkstaub (WEIDEL, BAMBERGER, *M.* 9, 108). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 77°. Unzersetzt flüchtig. Wird von CrO_3 (und H_2SO_4) zu Chinaldinsäure oxydirt. — $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 105°). Kleine, orangegelbe, glänzende Tafeln.

Pseudoflavanilin (Py2-Amidotolylchinolin) $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH{:}CH\\ N:\dot{C}.C_6H_3(NH_2).CH_3\end{matrix}\right.$ *Bildung.* Beim Einleiten von Sauerstoff in ein auf 180—190° erhitztes Gemisch aus gleichen Theilen Chinolin und salzsaurem o-Toluidin (WEIDEL, BAMBERGER, *M.* 9, 99). Man erhitzt schiefslich einige Stunden lang auf 200—205° und verarbeitet die dunkelrothe, zähflüssige Masse wie bei p-Amido-α-Phenylchinolin $C_{15}H_{12}N_2$. — Haarförmige Kryställchen (aus Wasser). Schmelzp.: 112°. Lässt sich nur im Vakuum überdestilliren. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit HNO_2 Pseudoflavenol $C_{16}H_{13}NO$. — $C_{16}H_{14}N_2.HCl + 2H_2O$. Kleine, röthlichgelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl$. Lange, seideglänzende Nadeln. Wird durch Wasser in das Monohydrochlorid übergeführt. — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Hellorangerothe, feine Nadeln.

Acetylderivat $C_{18}H_{16}N_2O = NH(C_2H_3O).C_{16}H_{12}N$. Dünne Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 176—177° (WEIDEL, BAMBERGER, *M.* 9, 104). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in siedendem, absolutem Alkohol.

Pseudoflavenol (p-Oxy-m-Methyl-α-Phenylchinolin) $C_{16}H_{13}NO = OH.C_6H_3(CH_3).C_9H_6N$. *Bildung.* Man trägt in eine eiskalte Lösung von Pseudoflavanilin in konc. HCl 1 Mol. $NaNO_2$ ein und erhitzt dann längere Zeit zum Kochen (WEIDEL, BAMBERGER, *M.* 9, 104). Man übersättigt, in der Hitze, mit Kalilauge und schüttelt mit Aether aus, wodurch Oxypseudoflavenol ausgezogen wird. Aus der alkalischen Lösung wird durch CO_2 Pseudoflavenol gefällt; aus dem Filtrat von diesem fällt man durch Essigsäure Nitropseudoflavenol. — Kleine, glänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwerer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in verdünnten Säuren und Alkalien, aber nicht in Soda. Wird von CrO_3 (und verdünnter H_2SO_4) zu Chinaldinsäure oxydirt. Beim Kochen mit Sn + HCl entsteht ein Reduktionsprodukt, welches, beim Schmelzen mit Kali, α-Oxyisophtalsäure, p-Oxybenzoësäure und wenig Salicylsäure liefert. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Pseudoflavolin $C_{16}H_{13}N$, o-Kresol und Chinolin. — $C_{16}H_{13}NO.HCl + 2H_2O$. Hellcitronengelbe, feine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $(C_{16}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 105°). Hellgelbe feine Nadeln.

Acetylderivat $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{16}H_{12}NO.C_2H_3O$. Glasglänzende, monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106° (WEIDEL, BAMBERGER, *M.* 9, 106).

Nitropseudoflavenol $C_{16}H_{12}N_2O_3 = C_{16}H_{11}(NO_2).OH$. *Bildung.* Siehe Pseudo-

flavenol (WEIDEL, BAMBERGER, *M.* 9, 107). — Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Löslich in Soda.

Oxypseudoflavenol $C_{16}H_{13}NO_2 = C_{16}H_{11}N(OH)_2$. *Bildung.* Siehe Pseudoflavenol (WEIDEL, BAMBERGER, *M.* 9, 107). Man löst das Rohprodukt in kaltem Benzol, verdunstet die Lösung und destillirt den Rückstand. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°. Leicht flüchtig.

7. Py4-**Phenylchinaldin** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5)\\N:C(CH_3)\end{matrix}\right\rangle CH$. *Bildung.* Bei 5—6 stündigem Kochen von 5 g o-Amidobenzophenon mit 40 ccm absolutem Alkohol, 15 ccm reinem Aceton und 12 ccm Kalilauge (1 : 2) (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2406). Man destillirt den Alkohol ab, schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus und fällt dann mit Alkali. Entsteht auch, wenn man ein Gemenge von Paraldehyd und Acetophenon mit Salzsäuregas sättigt und das Produkt mit salzsaurem Anilin erwärmt (C. BEYER, *J. pr.* [2] 33, 420). Beim Erwärmen von 1 Thl. Benzoylacetonanilid $C_{16}H_{15}NO$ mit 10 Thln. Vitriolöl auf 100° (BEYER, *B.* 20, 1771). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 98—99°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Die Lösung in verdünnten Säuren fluorescirt blau. — $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrothes Krystallpulver. Schmelzp.: 225° (B.). Schwer löslich in siedendem, salzsäurehaltigem Wasser. — Das Sulfat schmilzt bei 235°.

8. Py3,2-**Methylphenylchinolin** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:C.CH_3\\N:\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei 4 stündigem Erhitzen, im offenen Kolben, auf 200°, von 40 g α-Methylzimmtaldehyd mit 25 g Anilin und 25 g koncentrirter Salzsäure (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 527). $C_6H_5.CH:C(CH_3).CHO + C_6H_5.NH_2 = C_{16}H_{13}N + H_2O + H_2$. Man löst das Produkt in wenig salzsäurehaltigem Alkohol, fällt durch H_2O ein Harz aus, übersättigt die filtrirte wässerige Lösung mit Natron und schüttelt mit Aether aus. (In der wässerigen Schicht bleibt eine Base $C_{19}H_{17}N$ gelöst.) Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand fraktionnirt und der oberhalb 250° siedende Antheil durch $KNO_2 + H_2SO_4$ von Beimengungen befreit. Man bindet die freie Base an Pikrinsäure und zerlegt das Pikrat durch Natron. — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52—53°. Siedet oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. — $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag; scheidet sich aus heifser, salzsaurer Lösung in rothgelben Blättchen aus. — Pikrat $C_{16}H_{13}N.C_6H_3N_3O_7$. Grofse, gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol.

Py-3,2-**Methyl-m-Nitrophenylchinolin** $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH.C.CH_3\\N\ .\ \dot{C}.C_6H_4(NO_2)\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei 4—5 stündigem Erhitzen im offenen Kolben auf 170—180° von 40 g Anilin mit 50 g koncentrirter Salzsäure und 50 g m-Nitromethylzimmtaldehyd (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 531). Man löst das Produkt in salzsäurehaltigem Alkohol, fällt die Lösung mit Wasser, übersättigt die filtrirte Lösung mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird an der Luft verdunstet und die auskrystallisirte Base mit Aether gewaschen. Den Rest an Base gewinnt man durch Lösen der (vom Aether befreiten) Mutterlauge in verdünnter H_2SO_4, Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Natriumacetat. — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Benzol und in heifsem Alkohol, schwer in Aether und Ligroïn. — $(C_{16}H_{12}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln.

Py-3,2-**Methyl-m-Amidophenylchinolin** $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:C.CH_3\\N=\dot{C}.C_6H_4.NH_2\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus Methyl-m-Nitrophenylchinolin mit Sn und HCl (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 533). — Prismen (aus wässerigem Alkohol). Krystallisirt schwer. Schmelzp.: 115°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Aether. Wird durch HCl + Sn in die Base $C_{16}H_{18}N_2$ umgewandelt (s. u.). — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag, der sich nach einigen Stunden in orangefarbene Täfelchen umwandelt. Wendet man keine eiskalte, sondern heifse, verdünnte Lösungen an, so erhält man allmählich hellgelbe Blättchen des wasserfreien Salzes.

Py3,2-**Methyl-m-Amidophenylhydrochinolin** $C_{16}H_{18}N_2$. *Bildung.* Bei 2 stündigem Erhitzen von Methylamidophenylchinolin mit Sn + HCl (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 535). — Dicke Masse. Die Salze sind amorph.

Diacetylderivat $C_{20}H_{22}N_2O_2 = C_{16}H_{16}N_2(C_2H_3O)_2$. Dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178° (MILLER, KINKELIN). Unlöslich in Säuren.

9. α-**Diphenylpyrrol** $NH\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5):CH\\C(C_6H_5):\dot{C}H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Glühen von Pyrroldibenzoësäure $NH:C_4H_2(C_6H_4.CO_2H)_2$ mit Kalk, unter vermindertem Druck (BAUMANN,

B. 20, 1490). Aus Diphenacyldinitrosacyl $C_6H_5.CO.C(NO):C(NO).CO.C_6H_5$ (s. Bd. III, S. 150) und Phenylhydrazin (HOLLEMANN, *B.* 20, 3361; 21, 2837). Beim Erhitzen von Diphenacyl $C_2H_4(CO.C_6H_5)_2$ mit alkoholischem NH_3 auf 150—160°; beim Kochen von αα-Diphenylpyrrolcarbonsäureester mit alkoholischem Kali (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3061). — Atlasglänzende Blätter (aus Eisessig). Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen rothviolett und fluorescirt dann blau. Schmelzp.: 143,5°. Verflüchtigt sich in hoher Temperatur unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in Vitriolöl. Der Dampf färbt einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn schmutzig dunkelroth.

Triphenylpyrrol $C_{22}H_{17}N = N(C_6H_5).C_{16}H_{12}$. *Bildung.* Beim Glühen von Phenylpyrroldibenzoësäure mit CaO oder BaO (BAUMANN, *B.* 20, 1491). Entsteht, neben einem isomeren, bei 140—142° schmelzenden Körper, beim Glühen von Triphenylpyrrolcarbonsäure mit Kalk (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3062). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 231°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, leichter in $CHCl_3$.

p-Tolyldiphenylpyrrol $C_{23}H_{19}N = CH_3.C_6H_4.N.C_{16}H_{12}$. *Bildung.* Beim Glühen von p-Tolylpyrroldibenzoësäure mit BaO (BAUMANN, *B.* 20, 1492). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 201°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, mehr in Aether, Benzol und CS_2, leicht in $CHCl_3$ und Nitrobenzol.

3. Basen $C_{17}H_{15}N$.

1. **Tolylnaphtylamin, Benzylnaphtylamin** $C_{17}H_{15}N$. Bd. II, S. 396, 397, 398.

2. **Base** $C_6H_5.CH_2.C_9H_5N(CH_3)$ (?). *Bildung.* Beim Glühen von Isochinolinroth mit Zinkstaub (HOFMANN, *B.* 20, 16). $C_{26}H_{19}ClN_2 + H_2 = C_{17}H_{15}N + C_9H_7N + HCl$. — Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 86—86,5°. — $(C_{17}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch, schwer löslich.

3. **Py2-Benzylchinaldin** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\N:C.CH_2.CH_2.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Man kocht je 1 g Benzylidenchinaldin $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_5$ mit 7 ccm Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt), 4 ccm Eisessig und 0,2 g rothen Phosphor 10 Stunden lang (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 21, 1426). — Krystalle. Schmilzt gegen 30°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. — Das Pikrat bildet hellgelbe Prismen, die gegen 130° schmelzen und sich schwer in heifsem Alkohol lösen.

4. **Py4-Benzyllepidin** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_2.C_6H_5)\\N:CH\end{matrix}\right\rangle CH$. *Bildung.* Bei 10stündigem Kochen von je 1 g Benzylidenlepidin mit 7 ccm HJ (bei 0° gesättigt), 4 ccm Eisessig und 0,2 g rothem Phosphor (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 21, 1427, 2171). Krystalle. Schmelzp.: 100—101°.

Oxybenzyllepidin $C_{17}H_{15}NO = C_6H_4.C_3H_2N.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH$. a. o-Derivat. *Bildung.* Beim Kochen von o-Oxybenzylidenlepidin $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4.OH$ mit HJ, Eisessig und etwas Phosphor (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 21, 2168). Man fällt mit NH_3, löst den Niederschlag in Natronlauge und fällt die Lösung durch CO_2. — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180—181°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, schwer in verdünnter Natronlauge. Beim Schmelzen mit Kali wird Salicylsäure gebildet.

b. m-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Oxybenzylidenlepidin mit HJ, Eisessig und Phosphor (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 21, 2171). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 209°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in verdünnter Kalilauge. Beim Schmelzen mit Kali wird m-Oxybenzoësäure gebildet.

c. p-Derivat. *Bildung.* Beim Kochen von p-Oxybenzylidenlepidin $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4.OH$ mit KJ, Eisessig und Phosphor (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 21, 1428, 2171). — Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 175—177°. Schwer löslich in verdünntem Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in Essigäther. Löst sich mit gelber Farbe in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. — Das Hydrobromid schmilzt gegen 250°.

5. **Base** $C_{17}H_{14}(NO_2)NO$ s. S. 866.
Base $C_{17}H_{12}Br_2(NO_2)N$ s. S. 866.

4. Basen $C_{18}H_{17}N$.

1. **p-Ditolylpyrrol** $(CH_3.C_6H_4)_2.C_4H_3N$. *Bildung.* Beim Kochen einer Eisessiglösung von p-Ditoluyläthan $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$ mit Ammoniumacetat (HOLLEMAN, *R.* 6, 73). — Bläulich schillernde Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 197°. Scheidet, beim Kochen mit HCl, ein kirschrothes Harz ab.

2. **p-Isopropyl-α-Phenylchinolin** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\N:C.C_6H_4.CH(CH_3)_2\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen der entsprechenden Carbonsäure $C_{19}H_{17}NO_2$ (DÖBNER, *A.* 249, 103). — Grofse

Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 60°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $(C_{18}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Heligelbe, kleine Nadeln. — $(C_{18}H_{17}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe, lange Nadeln (aus heifsem Wasser). — Das Pikrat schmilzt bei 195°.

3. **Xylylnaphtylamin** s. Bd. II, S. 397.

5. **Apocinchen** $C_{19}H_{19}NO$ s. S. 513.

1. Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-19}N$.

1. Säuren $C_{16}H_{11}NO_2$.

1. **Py4-Phenylchinaldinsäure** $C_6H_4\langle{C(C_6H_5) \atop N:C(CO_2H)}\rangle CH$. *Bildung.* Man übergiefst langsam ein Gemisch aus 1 Thl. Py4-Phenylchinaldinphtalon $C_{24}H_{15}NO_3$ und 10 ccm H_2O mit der Lösung von $2\frac{1}{2}$ Thln. CrO_3 in 25 ccm H_2O und 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), bis eine Probe des gewaschenen Niederschlages sich klar in wenig verdünnter, heifser Natronlauge löst. Dann wird filtrirt, der mit Wasser gewaschene Niederschlag in wenig Natronlauge gelöst und die heifs filtrirte Lösung durch Natronlauge gefällt. Das erhaltene Natronsalz wäscht man mit verdünnter Natronlauge, zerlegt es durch verdünnte H_2SO_4, kocht die freie Säure mit Wasser aus und krystallisirt sie aus verdünntem Alkohol um (KÖNIGS, NEF, *B.* 19, 2429). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 171°. Schwer löslich in neutralen Lösungsmitteln. Zerfällt bei 180° in CO_2 und Py4-Phenylchinolin. — Verbindet sich mit Basen und Säuren. Das Natrium- und Kaliumsalz krystallisiren in Nadeln; sie werden aus der wässerigen Lösung, durch NaOH, resp. KOH, vollständig ausgefällt.

2. **Py2-Phenylchinolin-Py4-Carbonsäure** $C_6H_4\langle{C(CO_2H):CH \atop N = C.C_6H_5}$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Mol. Brenztraubensäure und 1 Mol. Benzaldehyd, gelöst in absolutem Alkohol, mit der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Anilin (DÖBNER, GIESECKE, *A.* 242, 291). Arbeitet man in ätherischer Lösung, so entsteht die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$. Aus Acetophenon, Isatinsäure und alkoholischem Kali (PFITZINGER, *J. pr.* [2] 38, 583). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 207°. Fast unlöslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Aether, schwerer in kaltem Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Flockiger Niederschlag. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Flockiger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grüne Flocken. Unlöslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O = C_6H_5.CH:CH.C(N.C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer ätherischen Lösung von 1 Mol. Anilin in eine gut gekühlte, ätherische Lösung von 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Brenztraubensäure (DÖBNER, GIESECKE, *A.* 242, 290). Man lässt 12 Stunden stehen und filtrirt dann. — Grofse, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 225°. Unlöslich in Wasser und Alkalien (Trennung von Phenylchinolincarbonsäure), wenig löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl unter Abspaltung von Anilin.

3. **Phenylchinolincarbonsäure** $C_{16}H_{11}NO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenylchinolindicarbonsäure, beim Behandeln von Phenylakridin mit $KMnO_4$, in, durch H_2SO_4, sauer gehaltener Lösung (CLAUS, NICOLAYSEN, *B.* 18, 2706). Man zieht die gefällten Säuren durch Soda aus und bindet sie an Baryt. Erst krystallisirt das Salz der Dicarbonsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nadeln.

4. ms-**Akridylakrylsäure** $N\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle C.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von ms-Methylakridinchloral in einen grofsen Ueberschuss von 2 Vol. Natronlauge (von 20%) und 1 Vol. Alkohol (BERNTHSEN, MUHLERT, *B.* 20, 1544). Man erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade und giefst dann in das 8—10fache Volumen Wasser. Der erhaltene Niederschlag wird in heifsem Wasser gelöst, die (erkaltete) Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann durch Essigsäure gefällt. — Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich von etwa 208° an, unter Verlust von CO_2. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch Zinkstaub (und HCl) reducirt. $KMnO_4$ oxydirt zu ms-Akridylaldehyd $C_{13}H_8N.CHO$. — $Ag.\bar{A}$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $C_{16}H_{11}NO_2.HCl$. Flache Nadeln. Die Lösung fluorescirt nicht. Die verdünnte, wässerige Lösung des Natriumsalzes fluorescirt grün.

5. **Py4-Oxy-Py2-Phenylchinolin-Py3-Carbonsäure** $C_{16}H_{11}NO_3 + H_2O = C_6H_4\langle{C(OH).C.CO_2H \atop N — C.C_6H_5} + H_2O$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von

Anilbenzenylmalonsäurediäthylester auf 150° (JUST, *B.* 18, 2633; 19, 1462). $(CO_2.C_2H_5)_2.CH.C(C_6H_5):N.C_6H_5 = C_{16}H_{10}NO_3.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Man verseift den Ester durch verdünnte Kalilauge. — Schmelzp.: 232°. Zerfällt bei starkem Erhitzen in CO_2 und Oxyphenylchinolin. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 145°). Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Aethylester $C_{18}H_{15}NO_3 = C_{16}H_{10}NO_3.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 262° (JUST). Aeufserst schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Leicht löslich in starker Salzsäure. Liefert ein Platinsalz.

6. **o-Oxy-Py2-Phenylcinchoninsäure** $C_{16}H_{11}NO_3 = C_6H_4\langle{C(CO_2H).CH \atop N\text{ — }C.C_6H_4.OH}$. *Bildung.* Man vermischt, unter Abkühlen, die alkoholischen Lösungen von Brenztraubensäure, Salicylaldehyd und Anilin und erhitzt schliefslich einige Stunden auf dem Wasserbade (DÖBNER, *A.* 249, 100). Man verjagt den Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um. — Braungelbe Nadeln. Schmelzp.: 238°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, weniger leicht in Aether und Ligroïn. Fast unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Hellgelber Niederschlag. — $(C_{16}H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln.

α-Phenylmethoxylcinchoninsäure $C_{17}H_{13}NO_3 = CH_3O.C_6H_3\langle{C(CO_2H):CH \atop N\text{ — }C.C_6H_5}$.

a. o-Derivat. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von Benzaldehyd mit Brenztraubensäure, o-Anisidin $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ und absolutem Alkohol (DÖBNER, *A.* 249, 107). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 216°. Unlöslich in Wasser und Aether. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Schwer löslicher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Pulver.

b. p-Derivat (α-Phenylchininsäure). *Bildung.* Aus Benzaldehyd, p-Anisidin, Brenztraubensäure und absolutem Alkohol (DÖBNER, *A.* 249, 105). — Nadeln. Schmelzp.: 237°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau; HCl hebt die Fluorescenz auf, Alkalien stellen sie wieder her. — $Ag.\bar{A}$. Schwer löslicher Niederschlag. — $(C_{17}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle.

2. Säuren $C_{17}H_{13}NO_2$.

1. **o-Methyl-α-Phenylcinchoninsäure** $CH_3.C_6H_3\langle{C(CO_2H):CH \atop N\text{ — }C.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer Lösung gleicher Moleküle Brenztraubensäure, Benzaldehyd und o-Toluidin in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade (DÖBNER, GIESECKE, *A.* 242, 298). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 245°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grüne Flocken, unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser).

2. **p-Methyl-α-Phenylcinchoninsäure** $CH_3.C_6H_3\langle{C(CO_2H):CH \atop N\text{ — }C.C_6H_5}$. *Bildung.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{24}H_{22}N_2O$, bei 3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 33 g Brenztraubensäure und 28 g Benzaldehyd, gelöst in absolutem Alkohol, mit der alkoholischen Lösung von 28 g p-Toluidin (DÖBNER, GIESECKE, *A.* 242, 296). Man trennt die beiden gebildeten Verbindungen durch wiederholtes Krystallisiren aus verdünntem Alkohol, in welchem die Verbindung $C_{24}H_{22}N_2O$ schwerer löslich ist. — Derbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 238°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Pb.\bar{A}_2$. Gelbe, schwer lösliche Flocken. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüne Flocken, unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Flocken, unlöslich in Wasser. — $(C_{17}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Wenig löslich in siedendem Wasser.

Verbindung $C_{24}H_{22}N_2O = C_6H_5.CH:CH.C(N.C_7H_7).CO.NH.C_7H_7$. *Bildung.* Beim Vermischen der ätherischen Lösungen gleicher Moleküle Brenztraubensäure, Benzaldehyd und p-Toluidin, unter Abkühlen (DÖBNER, GIESECKE, *A.* 242, 295). — Grofse Nadeln (aus Eisessig). Bräunt sich bei 195° und schmilzt bei 204—205°. Unlöslich in Alkalien und in verdünnten Säuren.

3. Bz1 - **Methyl** - Py2 - **Phenyl** - 4 - **Oxychinolincarbonsäure** $C_{17}H_{13}NO_3 = CH_3.C_6H_3\langle{C(OH):C.CO_2H \atop N\text{ — }C.C_6H_5}$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht, wenn man das Einwirkungsprodukt von o-Benzoyltoluidimidchlorid auf Natriummalonsäurediäthylester auf 170° erhitzt (JUST, *B.* 19, 1545). $CH_3.C_6H_4.N:CCl.C_6H_5 + Na.CH(CO_2.C_2H_5)_2 = CH_3.C_6H_4.N:C(C_6H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl$ und $CH_3.C_6H_4.N:C(C_6H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2 = C_2H_5.OH + C_{17}H_{12}NO_3.C_2H_5$. — Der **Aethylester** schmilzt bei 208,5°.

4. Bz3 - **Methyl** - Py2 - **Phenyl** - 4 - **Oxy** - 3 - **Chinolincarbonsäure** $C_{17}H_{13}NO_3 = CH_3.$

$C_6H_3\langle{}^{C(OH):C.CO_2H}_{N\qquad\dot{C}.C_6H_5}$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Erhitzen auf 160° des Einwirkungsproduktes von Benzoyl-p-Toluidimidchlorid $CH_3.C_6H_4.N:CCl.C_6H_5$ auf Natriummalonsäurediäthylester (JUST, *B.* 19, 1542). Man verseift den Aethylester durch längeres Kochen mit verdünnter Kalilauge. — Feine Nadeln. Zerfällt bei 250° in CO_2 und Methylphenyloxychinolin. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in in Salzsäure und Eisessig.

Aethylester $C_{19}H_{17}NO_3 = C_{17}H_{12}NO_3.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 236° (JUST).

5. **αα-Diphenylpyrrol-β-Carbonsäure** $NH\langle{}^{C(C_6H_5):CH}_{C(C_6H_5):\dot{C}.CO_2H}$. *Bildung.* Das Amid entsteht bei mehrtägigem Stehen von Phenacylbenzoylessigester mit alkoholischem NH_3 (KAPF, PAAL, *B.* 21, 1491). $C_6H_5.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO.C_6H_5 + NH_3 = C_{17}H_{12}NO_2.C_2H_5 + 2H_2O$. Der Aethylester entsteht bei 2—3stündigem Kochen von Phenacylbenzoylessigester mit überschüssigem Ammoniumacetat und Eisessig (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3060). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 216°. Sehr beständig gegen Mineralsäuren.

Aethylester $C_{19}H_{17}NO_2 = C_{17}H_{12}NO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 159°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit alkoholischem Kali erfolgt hauptsächlich Spaltung in CO_2 und Diphenylpyrrol.

Amid $C_{17}H_{14}N_2O = C_{17}H_{12}NO.NH_2$. Lange, gelbe, glänzende Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 217° (KAPF, PAAL). Schwer löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. Leicht zersetzbar.

Triphenylpyrrolcarbonsäure $C_{23}H_{17}NO_2 = C_6H_5N\langle{}^{C(C_6H_5):CH}_{C(C_6H_5):\dot{C}.CO_2H}$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei ½stündigem Kochen von Phenacylbenzoylessigester mit Anilin und Eisessig (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3061). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 273°. Sublimirt fast unzersetzt. Ziemlich schwer löslich.

Aethylester $C_{25}H_{21}NO_2 = C_{23}H_{16}NO_2.C_2H_5$. Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 169—170° (KAPF, PAAL). Ziemlich schwer löslich.

3. **αα-Diphenyldihydropyridin-γ-Carbonsäure** $C_{18}H_{15}NO_2$ s. Bd. II, S. 1207.

4. **p-Isopropyl-α-Phenylcinchoninsäure** $C_{19}H_{17}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{C(CO_2H):CH}_{N\text{———}\dot{C}.C_6H_4.CH(CH_3)_2}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Cuminol mit Brenztraubensäure, Anilin und absolutem Alkohol (DÖBNER, *A.* 249, 102). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 201°. Schwer löslich in Wasser. — Ag.Ā. Schwer lösliches Pulver.

Verbindung $C_{25}H_{24}N_2O$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen von Cuminol mit Brenztraubensäure und Anilin, in der Kälte (DÖBNER, *A.* 249, 102). $C_{10}H_{12}O + C_3H_4O_3 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{25}H_{24}N_2O + 3H_2O$. — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 216°.

5. **Py4-Phenylchinaldinphtalon** $C_{24}H_{15}NO_3$. *Bildung.* Man erhitzt 5 Thle. Py4-Phenylchinaldin mit 5 Thln. Phtalsäureanhydrid und 1 Thl. $ZnCl_2$ 6—8 Stunden lang auf 160—180° (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2407; KÖNIGS, NEF, *B.* 19, 2428). Man erwärmt dann das Produkt mit reiner, koncentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, giefst die Lösung in Eiswasser und kocht den erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Sodalösung. — Goldgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 270°. Kaum löslich in verdünnten Säuren, Alkalien und Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol und Eisessig. Wird von CrO_3 (und H_2SO_4) zu Py4-Phenylchinaldinsäure $C_{15}H_{11}NO_2$ oxydirt.

2. Dicarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-19}N$.

1. **Phenylchinaldindicarbonsäure** $C_{17}H_{11}NO_4$. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe Phenylchinolincarbonsäure (CLAUS, NICOLAYSEN, *B.* 18, 2708). — Ba.Ā + $4H_2O$. Glänzende Nadeln.

2. **Pyrroldibenzoësäure** $C_{18}H_{13}NO_4 = {}^{C_6H_4.C:CH.CH:C.C_6H_4}_{CO_2H\ \diagdown NH \diagup\ CO_2H}$. *Bildung.* Bei 7stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Aethylendibenzoyl-o-Carbonsäure $C_2H_4(CO.C_6H_4.CO_2H)_2$ mit 5 Thln. alkoholischem NH_3 (GABRIEL, *B.* 19, 840). Man verdunstet die Flüssigkeit und zerlegt den Rückstand durch HCl. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 230 bis 232°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in heifsem Eisessig, sehr wenig in

$CHCl_3$, fast unlöslich in Benzol, Ligroïn und CS_2. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Diphenylpyrrol. — Zweibasische Säure.

Nitrosoderivat $C_{18}H_{12}N_2O_5 = N(NO).C_4H_2(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein erkaltetes, vorher erhitztes Gemisch aus 1 Thl. Pyrroldibenzoësäure und 15 Thln. Eisessig (GABRIEL, *B.* 19, 842). — Kleine, rhombische Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 210° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in heifsem Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, kaum löslich in Aether und CS_2, unlöslich in Ligroïn und in kalten, wässerigen Alkalien. Giebt mit Phenol und H_2SO_4 die Nitrosoreaktion.

Methylpyrroldibenzoësäure $C_{19}H_{15}NO_4 = N(CH_3).C_4H_2(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Wie Aethylpyrroldibenzoësäure (BAUMANN, *B.* 20, 1487). — Tiefgelbe Blättchen. Schmelzpunkt: 231°.

Aethylpyrroldibenzoësäure $C_{20}H_{17}NO_4 = N(C_2H_5).C_4H_2(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von Aethylendibenzoyl-o-Carbonsäure mit einer wässerigen, 33procentigen Lösung von Aethylamin und etwas Alkohol (BAUMANN, *B.* 20, 1488). $C_2H_4(CO.C_6H_4.CO_2H)_2 + NH_2(C_2H_5) = C_{20}H_{17}NO_4 + 2H_2O$. — Hellgelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, wenig löslich in Aether, CS_2 und Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig. — $Ag_2.\bar{A}$.

Phenylpyrroldibenzoësäure $C_{24}H_{17}NO_4 = N(C_6H_5).C_4H_2(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Man erhitzt 5 g Aethylendibenzoylcarbonsäure mit 15 g Anilin ½ Stunde lang auf dem Wasserbade und fällt dann mit HCl (BAUMANN, *B.* 20, 1487). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 295°. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, etwas leichter in siedendem Nitrobenzol. — $Ag_2.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag.

Diäthylester $C_{28}H_{25}NO_4 = C_{24}H_{15}NO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (BAUMANN). — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

p-Tolylpyrroldibenzoësäure $C_{25}H_{19}NO_4 = CH_3.C_6H_4.N.C_4H_2(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Aethylendibenzoylcarbonsäure und p-Toluidin (BAUMANN, *B.* 20, 1489). — Nadeln. Schmelzp.: 253°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

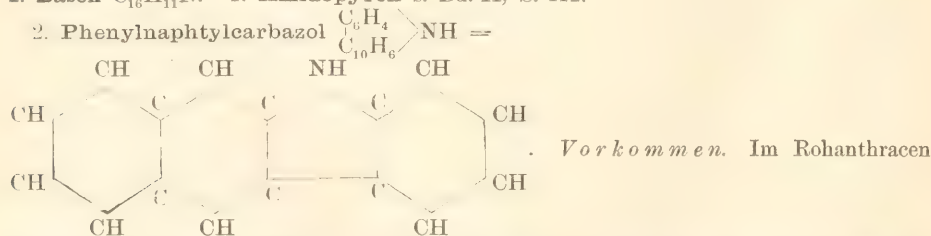
3. **m-Benzoësäure-α-Methylphenylpyrrol-β-Carbonsäure** $C_{19}H_{15}NO_4$ = $\begin{matrix} CO_2H.C:C(CH_3) \\ CH:C(C_6H_5) \end{matrix}\Big\rangle N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei mehrtägigem Stehen der eisessigsauren Lösung von m-Amidobenzoësäure und Acetophenonacetessigester (PAAL, SCHNEIDER, *B.* 19, 3162). $NH_2.C_6H_4.CO_2H + C_{12}H_{11}O_4.C_2H_5 = C_{21}H_{19}NO_4 + 2H_2O$. Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali. — Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 210°. Verliert, bei starkem Erhitzen, CO_2. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., nicht in Wasser.

Aethylester $C_{21}H_{19}NO_4 = C_{19}H_{14}NO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Siehe die Säure (PAAL, SCHNEIDER). Reinigung wie beim Ester der analogen Säure $C_{14}H_{15}N(CO_2H)_2$. — Gelbe, feine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 160°.

M. Basen $C_nH_{2n-21}N$.

1. Basen $C_{16}H_{11}N$. 1. **Amidopyren** s. Bd. II, S. 412.

2. **Phenylnaphtylcarbazol** $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\Big\rangle NH$ =



. *Vorkommen.* Im Rohanthracen (GRAEBE, KNECHT, *A.* 202, 1). — *Bildung.* Beim Durchleiten von β-Phenylnaphtylamin durch ein glühendes Rohr. $C_6H_5.NH(C_{10}H_7) = C_{16}H_{11}N + H_2$. — *Darstellung.* Die Destillationsrückstände des Rohanthracens werden sublimirt, das Sublimat zweimal mit 10—12 Thln. Toluol ausgekocht und das Ungelöste aus Anilin umkrystallisirt. Der anhaftende Farbstoff lässt sich durch kurzes Schmelzen des Carbazols mit Aetzkali entfernen oder man führt es in das Acetylderivat über, reinigt dieses durch Umkrystallisiren und

zerlegt es dann mit Kali; oder man setzt eine fortwährend heifs erhaltene Lösung des Carbazols der Sonne aus. — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 330°; Siedep.: 440—450°. Dampfdichte = 7,42 (ber. = 7,52). 100 Thle. absoluter Alkohol lösen fast nichts bei 16° und 0,25 Thle. bei Siedehitze; 100 Thle. Toluol lösen fast nichts bei 16° und 0,5 Thle. bei Siedehitze (BECHI, *B.* 12, 1978). Sehr wenig löslich in Eisessig, wenig in kaltem Anilin, ziemlich reichlich in siedendem. Die Lösungen haben eine blaue Fluorescenz. Beim Schmelzen mit Kali entsteht eine Verbindung, welche durch Wasser zerlegt wird. Oxydationsmittel erzeugen das Chinon $C_{16}H_9NO_2$. Chlor und Salpetersäure wirken substituirend. Mit Vitriolöl entsteht, bei 100°, eine Sulfonsäure. Salpetrige Säure erzeugt ein Nitrosoderivat. Jodwasserstoff wirkt reducirend. — Verbindet sich nicht mit Säuren. Giebt mit Pikrinsäure eine unbeständige Verbindung.

Nitrosoderivat $C_{16}H_{10}N(NO)$. *Darstellung.* Man übergiefst 2 g Phenylnaphtylcarbazol mit 60 g Aether und 60 g Essigsäure von (50%), giebt 6—8 g KNO_2 hinzu, lässt einige Tage stehen, bis sich alles gelöst hat, giebt dann 20 g Essigsäure und 2 g KNO_2 hinzu, lässt 1 Tag stehen und verdunstet die ätherische Lösung (GRAEBE, KNECHT). — Lange, röthliche Prismen. Schmelzp.: 240°. Leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich löslich in heifsem Alkohol. Wird von Natriumamalgam wieder in Phenylnaphtylcarbazol übergeführt. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz von Kali, rothviolett, aber nicht beim Erwärmen mit Salzsäure [Unterschied von Nitrosocarbazol $C_{12}H_8N(NO)$]. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe.

Acetylderivat $C_{18}H_{13}NO = C_{16}H_{10}N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. des Carbazols mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid 6—8 Stunden lang auf 230—240° (GR., K.). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Aether, Benzol und in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig. Die Lösungen haben eine blaue Fluorescenz. Wird von alkoholischer Natronlauge, schon in der Kälte, verseift.

Phenylnaphtylcarbazolin $C_{16}H_{15}N$. *Darstellung.* Man erhitzt je 64 g Phenylnaphtylcarbazol mit 6—7 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und $^3/_4$ g rothem Phosphor 5—6 Stunden lang auf 200—220°. Das gebildete Salz wird durch NH_3 zerlegt (GRAEBE, KNECHT, *A.* 202, 9). — Dicker Syrup, aus dem sich, nach mehrtägigem Stehen, Nadeln ausscheiden. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Phtalsäure. — Das salzsaure Salz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Auch das Platindoppelsalz ist ein unbeständiger, orangegelber Niederschlag. — $C_{16}H_{15}N.HJ$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

Phenylnaphtylcarbazolchinon $C_{16}H_9NO_2 = C_6H_4\!\left\langle\overset{NH}{\longrightarrow}\right\rangle\!C_{10}H_4O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Phtalsäure und dem Körper $C_{16}H_8O_3$, bei der Oxydation von Phenylnaphtylcarbazol (GRAEBE, KNECHT, *A.* 202, 13). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Phenylnaphtylcarbazol in 8—10 Thln. kaltem Vitriolöl, fügt 125 Thle. Wasser hinzu und giefst in die 60—70° warme Flüssigkeit eine Lösung von 4—5 Thln. $K_2Cr_2O_7$ in heifsem Wasser. Nach beendeter Reaktion kocht man noch 1 Stunde lang und behandelt dann den Niederschlag mit Soda. Hierbei bleibt das Chinon ungelöst, während der Körper $C_{16}H_8O_3$ in Lösung geht und aus der Lösung, durch Einleiten von CO_2, gefällt werden kann. Das Chinon reinigt man durch Sublimation und darauffolgende Krystallisation aus Eisessig. — Gelbrothe, spiefsige Nadeln. Schmelzp.: 307°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig, in Essigäther und Benzol, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in CS_2. Löslich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Löst sich, beim Erwärmen, in verdünnten, ätzenden Alkalien. Wird von alkalischer Chamäleonlösung leicht und vollständig zu Phtalsäure oxydirt. Giebt, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenylnaphtylcarbazol.

Phenylennaphtylenoxychinon $C_{16}H_8O_3 = \begin{matrix}C_6H_4\text{—}\\ \vert \\ C_{10}H_6O_2\text{—}\end{matrix}\!\!>\!O$. *Darstellung:* siehe das Chinon $C_{16}H_9NO_2$ (GRAEBE, KNECHT, *A.* 202, 14). — Rothgelbe Prismen (aus Benzol). Schmilzt sehr hoch und sublimirt schlecht. Ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol. Löst sich mit dunkelrother Farbe in ätzenden und kohlensauren Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt. Giebt, beim Glühen mit Zinkstaub, β-Phenylennaphtylenoxyd $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert \\ C_{10}H_6\end{matrix}\!\!>\!O$ (s. Bd. II, S. 640).

2. Basen $C_{17}H_{13}N$.

1. **Benzylidenchinaldin** $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Chinaldin $C_9H_6N.CH_3$ und Bittermandelöl, unter Zusatz von etwas $ZnCl_2$, auf 120° (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 2008; JACOBSEN, REIMER, *B.* 16, 2606). — Krystalle. Schmelzp.: 100°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, CS_2 und $CHCl_3$. Nimmt direkt Brom auf. Liefert, bei der Oxydation

mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure. Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser. — Das Hydrochlorid löst sich in 200 Thln. kalten Wassers. — $(C_{17}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Krystalle (aus alkoholischer Salzsäure) (W., W.). — $C_{17}H_{13}N.H_2Cr_2O_7 + 2^1/_2 H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Feine, röthlichgelbe Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser (J., R.).

Bromid $C_{17}H_{13}Br_2N$. Irisirende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174° (W., W.).

Nitrobenzylidenchinaldin $C_{17}H_{12}N_2O_2 = C_9H_6.N.CH:CH.C_6H_4(NO_2)$. a. m-Verbindung. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzaldehyd und Chinaldin (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 2009). — Nadeln. Schmelzp.: 154—155°.

b. p-Verbindung. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen der Verbindung $C_{14}H_{14}N_2O_3$ (s. u.) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BULACH, *B.* 20, 2047). — Nadeln. Schmelzp.: 164—165° (B.). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und in heifsem Alkohol.

Bromid $C_{17}H_{12}Br_2N_2O_2 = C_9H_6N.CHBr.CHBr.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzylidenchinaldin und Brom (BULACH, *B.* 22, 285). — Goldgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich bei 230° und schmilzt bei 276°.

Verbindung $C_{17}H_{14}N_2O_3 = C_9H_6N.CH_2.CH(OH).C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 120° von gleicher Moleküle Chinaldin und p-Nitrobenzaldehyd (BULACH, *B.* 20, 2046). Man wäscht das Produkt mit kaltem Alkohol. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Geht, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, in p-Nitrobenzylidenchinaldin über. — $(C_{17}H_{14}N_2O_3 . HCl)_2 . PtCl_4$. Ziegelrother, krystallinischer Niederschlag. — $C_{17}H_{14}N_2O_3.HNO_3$. Nadeln.

p-Amidobenzylidenchinaldin $C_{17}H_{14}N_2 = C_9H_6N.CH : CH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrobenzylidenchinaldin oder der Verbindung $C_{17}H_{14}N_2O_3$ (s. o.) mit Sn und HCl (BULACH, *B.* 22, 285). — Goldgelbe, lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 171—173°.

Acetylderivat $C_{19}H_{16}N_2O = C_{17}H_{13}N_2.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzylidenchinaldin und Essigsäureanhydrid (BULACH). — Grofse, monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Alkohol und Ligroïn.

p-Oxybenzylidenchinaldin $C_{17}H_{13}NO = C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzylidenchinaldin und salpetriger Säure (BULACH, *B.* 22, 286). Aus p-Oxybenzaldehyd, Chinaldin und $ZnCl_2$ (BULACH; WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 2009). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 254—255° (B.).

2. Py4-**Benzylidenlepidin** $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Theilen Lepidin (aus Cinchonin), Benzaldehyd und $ZnCl_2$ auf 180° (DÖBNER, MILLER, *B.* 18, 1646). — Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether. Bei längerem Kochen mit CrO_3 (und Eisessig) entsteht Cinchoninsäure (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 21, 2172).

m-Nitrobenzyliden-Py4-Lepidin $C_{17}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4 . C_3H_2N . CH : CH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 150—160° von 2 g Lepidin mit 2,1 g m-Nitrobenzaldehyd und 5 g $KHSO_4$ (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 21, 1429). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

m-Amidobenzyliden-Py4-Lepidin $C_{17}H_{14}N_2 = C_9H_6N . OH : CH.C_6H_4 . NH_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von 1 g m-Nitrobenzylidenlepidin, gelöst in wenig Alkohol, in die siedende Lösung von 2,7 g $SnCl_2.2H_2O$ in 40 ccm konc. HCl (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 21, 2169). — Goldglänzende Nadeln oder Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in warmem absoluten Alkohol.

Oxybenzyliden-Py4-Lepidin $C_{17}H_{13}NO = C_9H_6N.CH : CH.C_6H_4.OH$. a. o-Oxyderivat. *Bildung.* Aus Salicylaldehyd, Lepidin und $KHSO_4$ (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 21, 1429, 2172). — Feine, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 215°.

b. m-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Amidobenzylidenlepidin $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4.NH_2$ ($CH : NH_2 = 1 : 3$) mit HNO_2 (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 21, 2170). — Bräunlichgelbe, lanzettförmige Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 254 bis 255°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Wird von HJ zu Oxybenzyllepidin reducirt.

c. p-Oxyderivat. *Bildung.* Aus p-Oxybenzaldehyd, Lepidin und $KHSO_4$ (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 21, 1427). — Gelbe Nädelchen oder Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 248—249°. Schwer löslich in absolutem Alkohol und in verdünnter Natronlauge.

3. Py2,6-(αα-)**Diphenylpyridin** $N\langle{}^{C(C_6H_5):CH}_{C(C_6H_5):CH}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Destilliren von 1 Thl. $\alpha\alpha_1$-diphenylpyridin-γ-carbonsaurem Calcium mit 4—5 Thln. CaO (PAAL, STRASSER, *B.* 20, 2764). Beim Destilliren von 1 Thl. $\alpha\alpha_1$-Diphenylpyridintricarbonsäure $CO_2H.C_6H_4$.

$C\langle{}^{C(CO_2H).C.CO_2H}_{N:C(C_6H_5).CH}$ mit 4 Thln. Natronkalk (DÖBNER, KUNTZE, *A.* 249, 122). — Lange, glänzende Nadeln oder Spiefse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 81—82° (P., STR.); 71—73° (D., K.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Destillirt unzersetzt. — $(C_{17}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung in langen, glänzenden, orangefarbenen Nadeln ab, die Krystallalkohol enthalten, und nach dem Trocknen bei 205° schmelzen. — $C_{17}H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 201—202°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_{17}H_{13}N)_2.H_2Cr_2O_7 + (C_{17}H_{13}N)_2.H_2CrO_4$. Orangerothe Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser (D., K.).

Jodmethylat $C_{17}H_{13}N.CH_3J$. Grofse, gefiederte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 203° (PAAL, STRASSER). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Wasser.

3. **Triphenylamin** $C_{18}H_{15}N$ s. Bd. II, S. 255.

4. **Basen** $C_{19}H_{17}N$.

1. **Amidotriphenylmethan** s. Bd. II, S. 412.

2. **Triphenylmethylamin** $(C_6H_5)_3.C.NH_2$ s. Bd. II, S. 412.

3. **Base** $C_{19}H_{17}N$. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Py2,1-Methylphenylchinolin aus α-Methylzimmtaldehyd, Anilin und HCl (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 529). — *Darstellung.* Siehe Py2,1-Methylphenylchinolin. Man befreit die wässerige, alkalische Lösung durch Erwärmen vom Aether und fällt dann durch NaCl. — Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. — $(C_{19}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Federförmige Kryställchen.

4. **Tetrahydro-α-Phenyl-α-Naphtochinolin** $C_{10}H_6\langle{}^{CH_2.CH_2}_{NH.CH.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Eingiefsen einer siedenden Lösung von 1 Thl. α-Phenyl-α-Naphtochinolin $C_{19}H_{13}N$ in 15 Thln. Fuselöl auf 1 Thl. Natrium (DÖBNER, KUNTZE, *A.* 249, 127). — Honiggelber, zäher Syrup. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Die Lösung in salzsäurehaltigem Alkohol wird durch $FeCl_3$ violett bis blutroth gefärbt. Die Lösung in Vitriolöl wird durch $H_2Cr_2O_7$ tiefblau gefällt.

5. **Triphenylamidoäthan** $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_3.C.CH_2.NH_2$ s. Bd. II, S. 414.

6. **Tribenzylamin** $C_{21}H_{21}N$ s. Bd. II, S. 355.

7. **Basen** $C_{24}H_{27}N$.

1. **Tritolylmethylamin** s. Bd. II, S. 366.

2. **Triphenyläthylamin** s. Bd. II, S. 365.

8. **Tricumylamin** $C_{30}H_{39}N$ s. Bd. II, S. 373.

9. **Cholesterylnaphtylamin** $C_{36}H_{51}N$ s. Bd. II, S. 397.

1. Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-21}N$.

1. Py2,6-(αα-)**Diphenylpyridin**-Py4-(γ-)**Carbonsäure** $C_{18}H_{13}NO_2 = N\langle{}^{C(C_6H_5):CH}_{C(C_6H_5):CH}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von αα-diphenyldihydropyridin-γ-carbonsaurem Ammoniak auf 270° (PAAL, STRASSER, *B.* 20, 2761). $NH\langle{}^{C(C_6H_5).CH}_{C(C_6H_5).CH}\rangle CH.CO_2.NH_4 = C_{18}H_{13}NO_2 + NH_3 + H_2$. Wird leichter dargestellt durch ½stündiges Erhitzen von Diphenacylmalonsäure $(C_6H_5.CO.CH_2)_2.C(CO_2H)_2$ oder von Diphenacylessigsäure $(C_6H_5.CO.CH_2)_2.CH.CO_2H$ mit alkoholischem NH_3 auf 120° (PAAL, STRASSER). Man verjagt den Alkohol durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade und fällt durch verdünnte H_2SO_4. Im Filtrate bleibt Diphenylpiperidincarbonsäure. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 275°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, etwas leichter in kochendem Alkohol oder Eisessig, leicht in koncentrirten Mineralsäuren. Wird von salpetriger Säure und von Acetylchlorid nicht angegriffen. Chromsäure (+ Essigsäure) und alkalische Chamäleonlösung wirken kaum ein. — Ag.Ā. Niederschlag, etwas löslich in heifsem Wasser.

2. Py2,6-($\alpha\alpha_1$-)**Diphenylpyridintricarbonsäure** $C_{20}H_{13}NO_6 = CO_2H.C_6H_4.C\langle{C(CO_2H).C.CO_2H \atop N:C(C_6H_5).CH}$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure und α-Phenylpyridinphenylenketoncarbonsäure, beim allmählichen Versetzen einer Lösung von α-Phenyl-α-Naphtocinchoninsäure $C_{10}H_6\langle{C(CO_2H):CH \atop N—\ —C.C_6H_5}$ in verdünnter Kalilauge mit $KMnO_4$ bei höchstens 50° (DÖBNER, KUNTZE, *A.* 249, 119). Man filtrirt, kocht das Ungelöste wiederholt mit Wasser aus, koncentrirt die wässerigen Lösungen und fällt mit HCl. Die gefällten Säuren kocht man mit sehr verdünnter Essigsäure, wobei die Phenylpyridinphenylenketoncarbonsäure ungelöst bleibt. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 250° unter Verlust von CO_2. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, sehr leicht in Aceton. — $Ag_3.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

α-Phenylpyridinphenylenketoncarbonsäure $C_{19}H_{11}NO_3 = {CO—C.C(CO_2H) \atop C_6H_4.C.N:C(C_6H_5)}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Behandeln einer koncentrirten, alkalischen, kochenden Lösung von α-Phenyl-α-Naphtocinchoninsäure $C_{20}H_{13}NO_2$ mit $KMnO_4$ (DÖBNER, KUNTZE, *A.* 249, 123). — *Darstellung.* Siehe $\alpha\alpha_1$-Diphenylpyridintricarbonsäure. — Lange, orangerothe, seidenglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 226°. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren. Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, einen Körper $C_{18}H_{11}NO$. — $Ag.\bar{A}$. Hellgelber, flockiger Niederschlag.

Verbindung $C_{18}H_{11}NO = C_6H_4.\overset{—CO—}{C_5H_2N}.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von 1 Thl. α-Phenylpyridinphenylenketoncarbonsäure $C_{19}H_{11}NO_3$ mit 3 Thln. Natronkalk (DÖBNER, KUNTZE, *A.* 249, 124). — Feine schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 68°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Hydroxylamin ein bei 84° schmelzendes Derivat. — $(C_{18}H_{11}NO)_2.CrO_3$. Orangerother Niederschlag.

N. Basen $C_nH_{2n-23}N$.

1. **Anthrachinolin** $C_{17}H_{11}N$ = [Formelbild: Benzolring —CH— / —CH— verbunden mit Ring, N : CH, CH:CH]. *Bildung.* Bei raschem Erhitzen eines Gemenges von 1 Thle. Alizarinblau und 10 Thln. Zinkstaub (GRAEBE, *A.* 201, 344). Beim Erhitzen eines Gemenges von Anthramin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure auf 170° (GRAEBE, *B.* 17, 170). $C_{14}H_{11}N + C_3H_4O + O = C_{17}H_{11}N + 2H_2O$. — Farblose Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 170°; Siedep.: 446°. Dampfdichte bei 530° = 8,18 (ber. = 7,93). Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; die Lösungen besitzen eine intensiv blaue Fluorescenz. Essigsäureanhydrid wirkt bei 200° nicht ein. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Anthrachinon oxydirt. — Kräftige Base. Die Salze sind gelb; ihre verdünnten alkoholischen Lösungen fluoresciren intensiv grün. — $C_{17}H_{11}N.HCl$. Kleine gelbe Säulen (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser und sehr wenig in Alkohol. — $(C_{17}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{11}N.HJ$. Dunkelgelbe Nadeln. Schwerer löslich als das salzsaure Salz. — $C_{17}H_{11}N.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln; kaum löslich in Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol.

Jodäthylat $C_{17}H_{11}N.C_2H_5J$. *Darstellung.* Aus Anthrachinolin und Aethyljodid bei 100° (GRAEBE). — Goldgelbe Nadeln; löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen sind gelb und fluoresciren grün. Wird von Kali nicht angegriffen. Mit Silberoxyd entsteht die freie Base; diese bildet gelbe, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle.

Anthrachinolinchinon $C_{17}H_9NO_2 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2\langle{CH:CH \atop N:CH}$. *Darstellung.* Durch Kochen von 1 Thl. Anthrachinolin mit Eisessig und 2—3 Thln. CrO_3 (GRAEBE, *A.* 201, 349). Die Lösung wird in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Benzol umkrystallisirt. — Krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 158°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol; unlöslich in Alkalien. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthrachinolin. Schwache Base. — $C_{17}H_9NO_2.HCl$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser; wird beim Waschen mit Wasser

nach und nach zerlegt. — $(C_{17}H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_{17}H_9NO_2.C_6H_3(NO_2)_3.O$. Gelbe Nadeln; schwer löslich in Alkohol und Benzol.

2. **Benzenylamidonaphtole** $C_{17}H_{11}NO = C_6H_5.C\langle{}^{O}_{N}\rangle C_{10}H_6$. a. Benzenyl-β-Amido-α-Naphtol (O : N = 1 : 2). *Bildung.* Beim Behandeln von β-Nitroso-α-Naphtolbenzoat mit Zinn und Salzsäure (WORMS, *B.* 15, 1816). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 122°. Sublimirt in Nadeln. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser und Ligroïn.

b. Benzenyl-α-Amido-β-Naphtol (N : O = 1 : 2). *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroso-β-Naphtolbenzoat mit Zinn und Salzsäure (WORMS). — Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol. Im Allgemeinen leichter löslich als Benzenyl-β-Amido-α-Naphtol.

c. Benzenylamidonaphtol. *Bildung.* Beim Sublimiren von (je 1 g) α-Benzoylamido-β-Naphtol $NH(C_7H_5O).C_{10}H_6.OH$ in einem grofsen Tiegel (BÖTTCHER, *B.* 16, 1937). Das Sublimat wird mit Natronlauge gewaschen und aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Die Lösungen fluoresciren blau. Löst sich in starken Mineralsäuren und wird daraus durch viel Wasser gefällt. Bleibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 145° unverändert, zersetzt sich aber beim Erhitzen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure auf 190° unter Abspaltung von Benzoësäure. — $(C_{17}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Scheidet, mit Wasser oder Alkohol in Berührung, sofort Benzenylamidonaphtol ab.

Identisch mit Benzenyl-α-Amido-β-Naphtol?

2. Basen $C_{19}H_{15}N$.

1. **Hydrophenylakridin** s. S. 870.

2. **Diphenylmethylenanilin** s. S. 96.

3. Diphenylmethylentoluidin $C_{20}H_{17}N$ s. S. 96.

O. Basen $C_nH_{2n-25}N$.

1. Basen $C_{19}H_{13}N$.

1. **α-Phenyl-α-Naphtochinolin** $C_{10}H_6\langle{}^{CH:CH}_{N:C.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Destilliren von 1 Thl. α-Phenyl-α-Naphtocinchoninsäure $C_{20}H_{13}NO_2$ mit 3 Thln. Natronkalk (DÖBNER, KUNTZE, *A.* 249, 115). — Hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 68°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in heifsem Fuselöle ist im durchfallenden Lichte orangegelb, im reflektirten intensiv blaugrün. Wird von Natrium (und Fuselöl) in Tetrahydrophenylnaphtochinolin übergeführt. Wird aus der Lösung in koncentrirten Säuren durch Wasser gefällt. Verbindet sich nicht mit Methyljodid. — $(C_{19}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber, flockiger Niederschlag. — $(C_{19}H_{13}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangerother Niederschlag. — Pikrat $C_{19}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 167°.

2. **α-Phenyl-β-Naphtochinolin** $C_{10}H_6\langle{}^{CH:CH}_{N:C.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Destilliren von 1 Thl. α-Phenyl-β-Naphtocinchoninsäure $C_{20}H_{13}NO_2$ mit 2 Thln. Natronkalk (DÖBNER, KUNTZE, *A.* 249, 133). — Seideglänzende Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 188°. Sublimirt in Nadeln. Die Lösungen in warmen, koncentrirten Mineralsäuren fluoresciren blaugrün. — $(C_{19}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser. — $(C_{19}H_{13}N)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln, wenig löslich in Wasser. — Pikrat $C_{19}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 250°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Jodmethylat. Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 232° (DÖBNER, KUNTZE).

3. **Phenylakridin** $C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_5)}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Diphenylamin auf 230—250° (BERNTHSEN, *A.* 192, 19). $NH(C_6H_5)_2.HCl + C_6H_5.CN = C_{19}H_{13}N + NH_4Cl$. Entsteht auch in kleiner Menge bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf ein Gemenge von Benzotrichlorid und Diphenylamin (BERNTHSEN, *A.* 224, 28). Salzsaures Isodiphenylbenzenylamidin zerfällt bei 240—250° in NH_4Cl und die Base

$C_{19}H_{13}N$ (BERNTHSEN, *B.* 15, 3012). $C_6H_5.C(NH).N(C_6H_5).HCl = C_{19}H_{13}N + NH_4Cl$. Entsteht in gröfserer Menge bei mehrstündigem Erhitzen von Diphenylbenzamid mit dem gleichen Gewicht $ZnCl_2$ auf 210—230° und dann 40 Stunden lang auf 260—280° (BERNTHSEN). $C_7H_5O.N(C_6H_5)_2 = C_{19}H_{13}N + H_2O$. Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Zimmtsäure mit Diphenylamin und $ZnCl_2$ auf 240—250° (BERNTHSEN, *B.* 20, 1552). Aus Chrysanilin $C_{19}H_{15}N_3$ durch Austausch von zwei Amidgruppen gegen Wasserstoff (O. FISCHER, G. KÖRNER, *A.* 226, 184). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 70 g Diphenylamin und 50 g Benzoësäure mit 150 g $ZnCl_2$ 10 Stunden lang auf 260° (BERNTHSEN, *A.* 224, 13). Man löst das Produkt in heifsem Alkohol, fällt mit NH_3, giebt Wasser hinzu und filtrirt. Die gefällte Base wird mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. — Dicke, benzolhaltige Prismen (aus kalten, verdünnten Benzollösungen). Krystallisirt, beim Erkalten koncentrirter Benzollösungen, in benzolfreien, gelben, monoklinen Tafeln. Schmelzp.: 181° (B.); Siedep.: 403—404°. Leicht löslich in Benzol, mäfsig leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol; die Lösungen reagiren neutral. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen und auch nicht bei der Destillation von Natronkalk. Wird von $KMnO_4$, in wässeriger oder alkalischer Lösung, kaum angegriffen; in saurer Lösung entstehen durch $KMnO_4$ Phenylchinolinmono- und -dicarbonsäure. Bei der Oxydation von Phenylakridinmethyljodid durch $KMnO_4$ entsteht Anilidobenzoësäure $NH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. Eine Lösung von CrO_3 in Eisessig wirkt langsam oxydirend. Wird von HNO_3 nicht angegriffen. Schmelzendes Kali ist bei 250° und rauchende Salzsäure bei 260° ohne Wirkung. Mit Zinkstaub und Salzsäure erfolgt Reduktion zu Hydrophenylakridin. Beim Erhitzen mit Benzylchlorid auf 200° entsteht kein Additionsprodukt, sondern salzsaures Phenylakridin (CLAUS, RICHTER, *B.* 17, 1596). Verbindet sich nicht mit schwachen Säuren; aus der Lösung des salzsauren Salzes wird durch $NaNO_2$ die freie Base gefällt. Die verdünnten, wässerigen Lösungen der Salze fluoresciren wie Fluoresceïn. — $C_{19}H_{13}N.HCl$. Goldgelbe, nadelförmige Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmilzt über 220°. Schwer löslich in reinem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem, salzsäurehaltigem; diese Lösung fluorescirt dunkelgrün. Krystallisirt aus reinem Wasser mit $3H_2O$ in rothen, oktaëderförmigen Krystallen (CLAUS, NICOLAYSEN, *B.* 18, 2712). — $(C_{19}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Citronengelb; kaum löslich in Wasser. — Das Nitrat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — Verbindet sich nicht mit Essigsäure.

Verbindung mit Benzol $C_{19}H_{13}N + C_6H_6$. Die aus Benzollösungen der Base anschiefsenden Prismen der Base halten 1 Mol. Benzol. Diese Krystalle trüben sich rasch an der Luft und werden undurchsichtig und zerreibbar.

Jodmethylat $C_{19}H_{13}N.CH_3J$. *Darstellung.* Durch Erhitzen der Komponenten (ohne Zusatz von Holzgeist) auf 70—100° (BERNTHSEN, *A.* 224, 20). — Braunschwarze, glänzende, monokline (OSANN, *B.* 19, 426) Prismen (aus heifsem Alkohol). Wenig löslich in kaltem Alkohol und in kochendem Wasser, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in seine Bestandtheile. Die aus dem Jodid durch Ag_2O oder Natronlauge abgeschiedene, freie Base $C_{19}H_{13}N.CH_3(OH)$ krystallisirt aus Alkohol in triklinen (OSANN, *B.* 19, 427) Prismen, die bei 108°, unter Rothfärbung, schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen auf 100° schmilzt sie bald unter Abscheidung eines rothbraunen Harzes; in höherer Temperatur erfolgt theilweise Spaltung in Phenylakridin und Holzgeist. Beim Behandeln des salzsauren Salzes mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht Methylhydrophenylakridin. Ziemlich starke Base, die Salze werden nicht durch Wasser zerlegt. Die wässerige Lösung derselben (aufser jener des Jodids) fluoresciren stark grün. — $(C_{19}H_{13}N.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Niederschlag. Zersetzt sich schon bei 60—70°, dabei ein Salz des Phenylakridins hinterlassend.

Hydrophenylakridin $C_{19}H_{15}N = C_6H_4\left\langle{CH(C_6H_5) \atop NH}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer salzsauren Phenylakridinlösung mit Zinkstaub (BERNTHSEN, *A.* 224, 25). Man filtrirt das Gemisch ab und entzieht dem Niederschlage, durch Auskochen mit Alkohol, das Hydrophenylakridin. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 163—164°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether. Wandelt sich sehr leicht in Phenylakridin um: durch Kochen an der Luft für sich oder mit Schwefelsäure, durch HNO_2, HNO_3 oder Ag_2O. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Methylhydrophenylakridin $C_{20}H_{17}N = C_6H_4\left\langle{CH(C_6H_5) \atop N(CH_3)}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrophenylakridin mit CH_3J auf 130—140°; beim Behandeln von Phenylakridinmethylchlorid $C_9H_{13}N.CH_3Cl$ mit Zinkstaub und Salzsäure (BERNTHSEN, BENDER, *B.* 16, 1815). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Wird beim Behandeln mit salpetriger Säure, in alkoholischer Lösung, in Methylphenylakridin $C_{19}H_{13}N.CH_3(OH)$ zurück verwandelt.

Acetylhydrophenylakridin $C_{21}H_{17}NO = C_{19}H_{14}N(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Hydro-

phenylakridin und Essigsäureanhydrid (B., B., *B.* 16, 1815). — Krystallwarzen (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 128°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Aceton, schwer in Ligroïn.

Dinitrophenylakridin $C_{19}H_{11}N_3O_4 = C_{19}H_{11}(NO_2)_2N$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 2,5 g Phenylakridin in 7,5 ccm Vitriolöl mit einem Gemisch aus 5 ccm Vitriolöl und 1,45 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (BERNTHSEN, *A.* 224, 29). Nach einigem Stehen fällt man die Lösung mit Wasser. — Hellgelb. Löslich in heifser Salzsäure.

Trinitrophenylakridin $C_{19}H_{10}N_4O_6 = C_{19}H_{10}(NO_2)_3N$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen einer Lösung von Phenylakridin in wenig Vitriolöl in das gleiche Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (BERNTHSEN, *A.* 224, 29). Man fällt die klare Lösung mit Wasser und kocht den Niederschlag mit angesäuertem Wasser aus. — Gelbe, mikroskopische Nadeln (aus Toluol + Alkohol). Leicht löslich in Anilin und Eisessig.

Ms-Phenyl-Bz3-Amidoakridin $C_{19}H_{14}N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(C_6H_5)C.CH:CH \\ \dot{N} \text{———} \dot{C}.CH:\dot{C}.NH_2 \end{matrix}\right.$. *Bildung.* Man erhitzt (1 Mol.) p-Amidodiphenylamin mit (2 Mol.) Benzoësäure und der doppelten Menge $ZnCl_2$ 8 Stunden lang auf 220—230° und dann 2—3 Stunden auf 240—250° (W. HESS, BERNTHSEN, *B.* 18, 692). Das gepulverte Produkt bleibt einige Stunden mit überschüssigem Ammoniak stehen, dann wird das Ungelöste mit ziemlich starker Salzsäure ausgekocht und die saure Lösung durch NH_3 gefällt. — Amorph, gelb. Löst sich leicht in Alkohol u. s. w. und scheidet sich daraus als braunes Harz ab. Die Lösung in Benzol ist gelb und fluorescirt grün. Liefert mit Zinkstaub und Salzsäure zwei Reduktionsprodukte, von denen das eine sich in HCl löst, das andere nicht. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200°, in NH_3 und Phenyloxyakridin. — $(C_{19}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rother, amorpher Niederschlag. Die Salze sind amorph, ihre Lösungen sind roth und fluoresciren nicht. Färbt Seide gelbbräunlich.

Diamidophenylakridin $C_{19}H_{15}N_3$ s. Chrysanilin (Basen $C_nH_{2n-23}N_3$).

Ms-Phenyl-Bz3-Oxyakridin $C_{19}H_{13}NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(C_6H_5).C.CH:CH \\ \dot{N} \text{——} \dot{C}.CH:\dot{C}.OH \end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei eintägigem Erhitzen von 1 Mol. p-Oxydiphenylamin mit 1 Mol. Benzoësäure und der gleichen Gewichtsmenge $ZnCl_2$ auf 220—240° (W. HESS, BERNTHSEN, *B.* 18, 695). Bei 3—4 stündigem Erhitzen von Ms-Phenyl-Bz3-Amidoakridin mit viel koncentrirter Salzsäure auf 200 bis 220° (HESS, BERNTHSEN). Man erwärmt das Produkt mit Wasser, übersättigt die filtrirte Lösung mit Natron und fällt mit CO_2. Der Niederschlag wird in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Dünne, gelbe Täfelchen oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Bräunt sich gegen 260° und schmilzt oberhalb 275°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas weniger in Aether, ziemlich schwierig in Benzol und Ligroïn. Die Lösung in Alkohol oder Aether fluorescirt schwach blauviolett. Löst sich in Säuren und Natronlauge; die Lösungen sind gelb und fluoresciren nicht. — Die Verbindungen mit Säuren sind ziemlich schwer löslich.

Acetylderivat $C_{21}H_{15}NO_2 = C_2H_3O_2.C_{19}H_{12}N$. *Bildung.* Aus Phenyloxyakridin und Essigsäureanhydrid bei 170—180° (HESS, BERNTHSEN, *B.* 18, 697). Man destillirt das überschüssige Anhydrid ab, kocht den Rückstand mit wenig Wasser und fällt die erhaltene Lösung mit überschüssiger kalter Sodalösung. Der Niederschlag wird aus Aether umkrystallisirt. — Stark glänzende, schiefe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 173 bis 174°. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. Wird durch Säuren oder Alkalien leicht verseift.

Phenylakridindisulfonsäure $C_{19}H_{13}NS_2O_6 = C_{19}H_{11}N(SO_3H)_2$. *Bildung.* Bei 12stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phenylakridin mit 3 Thln. mäfsig rauchender Schwefelsäure auf 140—160° (BERNTHSEN, *A.* 224, 32). Man giefst das Produkt in das 9fache Volumen Wasser und neutralisirt die Lösung mit 30procentiger Natronlauge. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz der Disulfonsäure. — $Na_2.C_{19}H_{11}NS_2O_6$ (bei 100°). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Die sehr verdünnte wässerige Lösung des Salzes fluorescirt blau, jene der freien Säure grün.

2. Basen $C_{20}H_{15}N$.

1. **Pr1,2-Diphenylindol** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH \\ N(C_6H_5) \end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 3—5 Minuten langem Erhitzen auf 170—180° von 1 Thl. Acetophenondiphenylhydrazin $(C_6H_5)_2.N.N:C(CH_3).C_6H_5$ mit 5 Thln. $ZnCl_2$ (PFÜLF, *A.* 239, 223). Man wäscht das Produkt mit salzsäurehaltigem Wasser, destillirt den Rückstand mit Wasserdämpfen, um flüchtige Beimengungen zu entfernen, und behandelt ihn dann mit Aether, welcher das Diphenylindol aufnimmt. — Gelbes Oel. Siedet oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol,

Aether und Benzol. Färbt, in Gegenwart von HCl, einen Fichtenspahn tief blauviolett. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

2. Pr2,3-**Diphenylindol** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5)\\NH\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Verbindung von Desoxybenzoïn und Phenylhydrazin mit $ZnCl_2$ auf 180° oder beim Versetzen einer heifsen, alkoholischen Lösung desselben mit $^1/_5$ Vol. starker alkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, *A.* 236, 136). — Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 122 bis 123°. Destillirt unzersetzt. Geruchlos. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Giebt nicht die Fichtenholzreaktion.

3. **Methylphenylakridin** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5).C.CH:C.CH_3\\N\text{———}\dot{C}.CH:\dot{C}H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei 15stündigem Erhitzen auf 260° von 10 g Phenyl-p-Toluidin $C_6H_5.NH.C_7H_7$ mit 14 g Benzoësäure und 30 g $ZnCl_2$ (BONNA, *A.* 239, 60). Man kocht die Masse mit Alkohol aus und fällt die Lösung durch konc. NH_3 und Wasser. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, getroknet und mit kaltem Alkohol ausgezogen. Das Ungelöste krystallisirt man aus absolutem Alkohol oder Benzol um. — Nadeln. Schmelzp.: 135—136°. Sehr wenig löslich in Wasser, die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt grünlich blau. Wird von Chromsäuregemisch zu Phenylakridincarbonsäure $C_{19}H_{11}N.CO_2H$ oxydirt. — $C_{20}H_{15}N.HJ$. Gelblichrother Niederschlag. — $(C_{20}H_{15}N)_2.H_2SO_3$. Orangegelber Niederschlag, kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{20}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3O$. Rothe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

4. **Dinaphtylamine** s. Bd. II, S. 397, 398.

3. Pr2,3-Phenylbenzylindol $C_{21}H_{17}N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\cdot CH_2.C_6H_5\\NH\!>\!C.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibenzylketonhydrazon $C_6H_5.CH_2.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.C_6H_5$ mit alkoholischer Salzsäure, auf dem Wasserbade (TRENKLER, *A.* 248, 113). — Sechsseitige Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 100—101°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-25}N$.

Säuren $C_{20}H_{13}NO_2$.

1. **Akridylbenzoësäure** $N\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei 10—14stündigem Erhitzen von je 30 g Phtalsäureanhydrid mit 45 g Diphenylamin und 75 g $ZnCl_2$ auf 180—200° (BERNTHSEN, *A.* 224, 45). $C_8H_4O_3 + (C_6H_5)_2.NH = C_{20}H_{13}NO_2 + H_2O$. Man behandelt das Produkt mit Alkohol und fällt die alkoholische Lösung mit Wasser. Der Niederschlag und der vom Alkohol nicht gelöste Antheil werden zusammen in wenig Natronlauge gelöst, die Lösung stark verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit HCl übersättigt. Durch Eindampfen der sauren Lösung erhält man salzsaure Akridylbenzoësäure, die man aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und durch (1 Mol.) Natron zerlegt. — Gelbes Krystallpulver. Fast unlöslich in kochendem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Leicht löslich in verdünnten Säuren (auch Essigsäure) und Alkalien. Die verdünnten alkalischen Lösungen fluoresciren blau, die sauren Lösungen grün. Das Natriumsalz zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und Phenylakridin. Liefert, mit Zinkstaub und Natronlauge, eine bei 160—165° unter Zersetzung schmelzende Hydroakridylbenzoësäure, welche sehr leicht wieder in Akridylbenzoësäure übergeht. — Na.Ā (bei 130°). Glänzende Blätter oder lange Nadeln. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{13}NO_2.HCl$. Dunkelgelbe, kleine Nadeln oder Tafeln. Zersetzt sich bei 163° unter theilweisem Schmelzen. Wenig löslich in heifsem Wasser, leichter in heifser Salzsäure. Etwas löslich in heifsem Alkohol und Aether.

2. **Phenylakridincarbonsäure** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5)\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Methylphenylakridin $C_{20}H_{15}N$ mit 4 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 5,5 Thln. H_2SO_4 und 11 Thln. H_2O (BONNA, *A.* 239, 62). — Krystallisirt schwer aus Alkohol. Schmilzt unter beginnender Verkohlung bei 252—255°. — Ba.Ā$_2$. Niederschlag. Krystallpulver (aus heifsem Wasser). — Ag.Ā (bei 110°). Gelbe Lamellen.

3. **α-Phenyl-a-Naphtocinchoninsäure** $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H):CH\\N\text{——}\dot{C}.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 60 g Brenztraubensäure und 73 g Benzaldehyd in absolutem Alkohol allmählich mit der kalten, alkoholischen Lösung von 100 g α-Naphtylamin und kocht

dann 5 Stunden lang (DÖBNER, KUNTZE, *A.* 249, 110). Die ausgeschiedene Säure wird in heifser, verdünnter Natronlauge gelöst, und die Lösung filtrirt, sobald die Temperatur auf 50° gefallen ist. Das auskrystallisirte Natriumsalz wird wiederholt aus heifsem Wasser umkrystallisirt und dann durch eine Säure zerlegt. Die freie Säure krystallisirt man aus Alkohol + Aceton um. — Citronengelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 300° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Diphenylpyridintricarbonsäure $C_{20}H_{13}NO_6$, Phenylpyridinphenylenketoncarbonsäure $C_{19}H_{11}NO_3$ und Benzoësäure. — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Seideglänzende, lange Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Citronengelber Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Orangegelber, flockiger Niederschlag. — $Ca.\bar{A}_2$. Grüne, unlösliche Flocken. — $Ag.\bar{A}$. Unlösliches Pulver.

Aethylester $C_{22}H_{17}NO_2 = C_{20}H_{12}NO_2.C_2H_5$. Lange, gelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 103° (DÖBNER).

4. α-**Phenyl-β-Naphtocinchoninsäure** $C_{10}H_6\Big\langle{C(CO_2H):CH \atop N\text{———}\dot{C}.C_6H_5}$. *Bildung.* Aus Brenztraubensäure, Benzaldehyd, β-Naphtylamin und absolutem Alkohol (DÖBNER, *A.* 249, 129). — Citronengelbe Nadeln (aus alkoholhaltiger Salzsäure). Schmilzt bei 296° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol u. s. w. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A} + 5H_2O$. Gleicht dem Natriumsalze. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kurze Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Niederschlag aus citronengelben Flocken bestehend. — $Cu_2(C_{20}H_{12}NO_2)_3 + H_2O$. Hellgrüner, flockiger Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

P. Basen $C_nH_{2n-27}N$.

1. Pyrenolin $C_{19}H_{11}N$. *Bildung.* Bei zweistündigem Sieden von 10 g salzsaurem Amidopyren mit 4 g Nitrobenzol, 40 g Glycerin und 10 g Vitriolöl (JAHODA, *M.* 8, 443). Man verdünnt mit Wasser, destillirt das Nitrobenzol ab, überschichtet den Rückstand mit Aether, übersättigt mit doppeltkohlensaurem Natron und schüttelt um. — Goldgelbe, glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die verdünnten Lösungen fluoresciren grün; auch die Lösung in warmem Vitriolöl fluorescirt äufserst stark grün. — $C_{19}H_{11}N.HCl$. Gelbrothe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 270°. — $(C_{19}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rother Niederschlag. Schmilzt nicht bei 290°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser. — $C_{19}H_{11}N.H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 246°. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — Pikrat $C_{19}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 260°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

Jodmethylat $C_{19}H_{11}N.CH_3J$. Dunkelrothe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 212° (JAHODA, *M.* 8, 447).

2. Basen $C_{20}H_{13}N$.

1. **Dinaphtylenamin** (β-**Dinaphtylcarbazol**) ${C_{10}H_6 \atop \dot{C}_{10}H_6}\Big\rangle NH$ (?). *Bildung.* Bei 60stündigem Erhitzen von 1 Thl. β-Dinaphtol $C_{20}H_{16}(OH)_2$ mit 4 Thln. Chlorzinkammoniak auf 320—330° (WALDER, *B.* 15, 2173). Das Produkt wird nach einander mit verdünnter HCl und mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Das Ungelöste wird durch wiederholtes Lösen in Aether und Fällen mit Alkohol gereinigt. — Glasglänzende, rhombische Blättchen (aus Aceton + Ligroïn). Schmelzp.: 157° (kor. 159°). Reichlich löslich in Aether, Benzol und Aceton, krystallisirt aber nicht aus diesen Lösungen. Verbindet sich nicht mit Säuren. Unlöslich in verdünnter HCl; löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. — Pikrat $C_{20}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Schwarze, violettblauglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 217° (kor. 219°) (W.).

Phenyldinaphtylenamin $C_{26}H_{17}N = {C_{10}H_6 \atop \dot{C}_{10}H_6}\Big\rangle N.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 10—20stündigem Erhitzen von 1 Thl. β-Dinaphtol mit 4 Thln. Chlorzinkanilin auf 280—330° (WALDER, *B.* 15, 2175). Das Produkt wird erst mit verdünnter HCl und dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Das Ungelöste wird wiederholt aus Aceton umkrystallisirt, dann in heifsem Benzol gelöst und mit Alkohol gefällt. — Nädelchen (aus Aetheralkohol). Schmilzt bei 144° und erstarrt glasartig. Reichlich löslich in Benzol und Aether, mäfsig in Aceton, Alkohol und Eisessig; unlöslich in verdünnten Mineralsäuren. Löst sich in

Vitriolöl mit violetter Farbe. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. — **Pikrat** $C_{26}H_{17}N.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Rothbraune, glänzende Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 169° (W.).

Acetdinaphtylenamin $C_{22}H_{15}NO = \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ \dot{C}_{10}H_6 \end{matrix} \rangle N.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Dinaphtylenamin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WALDER). — Atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 144°. Sehr reichlich löslich in Aether, schwieriger in Alkohol.

2. **Dinaphtylcarbazol** $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ \dot{C}_{10}H_6 \end{matrix} \rangle NH$. *Bildung.* Bei 1stündigem Kochen von Dinaphtylin mit Salzsäure (NIETZKI, GOLL, *B.* 18, 3259). $NH_2.C_{10}H_6.C_{10}H_6.NH_2 = C_{20}H_{13}N + NH_3$. — Lange Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). Schmelzp.: 216°. Sublimirt unzersetzt in Nadeln. Indifferent. Giebt mit HNO_2 ein Nitrosoderivat und mit Essigsäureanhydrid (bei 200°) ein Acetylderivat. Die Lösung in Vitriolöl wird auf Zusatz einer Spur HNO_3 dunkelgrün gefärbt. — **Pikrat** $C_{20}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226°.

3. β-**Dinaphtylcarbazol** $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ \dot{C}_{10}H_6 \end{matrix} \rangle NH$. *Bildung.* Beim Destilliren von β-Thiodinaphtylamin $S\langle \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \rangle NH$ über Kupferpulver (RIS, *B.* 19, 2242). — Nadeln oder Prismen (aus Aceton + Ligroïn). Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in Aether, Aceton und Benzol, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn. Die Lösungen fluoresciren intensiv blauviolett. Die Lösung in Vitriolöl ist farblos. — **Pikrat** $C_{20}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Fast schwarze Nadeln. Schmelzp.: 221°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Wasser zersetzt.

Acetylderivat $C_{22}H_{15}NO = (C_{10}H_6)_2.N.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus β-Dinaphtylcarbazol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (RIS, *B.* 19, 2243). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 143°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in warmem Benzol.

3. αγ-**Diphenylchinolin** $C_{21}H_{15}N$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Anilids des Dibenzoylmethans $CH_2(CO.C_6H_5)_2$ (1 Thl.) mit 10 Thln. Vitriolöl (C. BEYER, *B.* 20, 1772). — Krystalle. Schmelzp.: 112°. — $(C_{21}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Schwer löslich.

4. **Chinolyldiphenylmethan** $C_{22}H_{17}N$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Amidotriphenylmethansulfat mit 4 Thln. Glycerin, 4 Thln. Vitriolöl und 1 Thl. Nitrobenzol (O. FISCHER, FRÄNKEL, *B.* 19, 749). — Prismen. Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn. Verhalten: F., F., *A.* 241, 364. — $(C_{22}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Blättchen.

Carbonsäure der Basen $C_nH_{2n-27}N$.

Py 2,3-αβ-**Diphenylcinchoninsäure** $C_{22}H_{15}NO_2 = C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(CO_2H):C.C_6H_5 \\ N \quad\quad - \quad \dot{C}.C_6H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Isatinsäure, Desoxybenzoïn und alkoholischem Kali (PFITZINGER, *J. pr.* [2] 38, 583). $C_8H_7NO_3 + C_{14}H_{12}O = C_{22}H_{15}NO_2 + 2H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 191°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol.

Q. Basen $C_nH_{2n-29}N$.

1. γ-**Naphtoakridin** $C_{21}H_{13}N = C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} CH \\ \dot{N} \end{matrix} \rangle C_{10}H_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylnaphtochinolin und Methylamidonaphtylhydronaphtochinolin $C_{24}H_{20}N_2$, aus Methylal, Aceton, β-Naphtylamin und HCl (REED, *J. pr.* [2] 35, 317). Entsteht auch bei Ausschluss von Aceton. — *Darstellung.* Ein Gemisch von 30 g Methylal und 30 g Aceton wird, im Kältegemisch, mit Salzsäuregas gesättigt und 65 g β-Naphtylamin und 200 g konc. HCl zugegeben. Man lässt 24 Stunden stehen, erhitzt dann 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade und giefst hierauf die heifse Lösung in überschüssige Natronlauge. Nach dem Erkalten schüttelt man mit Aether, wodurch Methylnaphtochinolin $C_{14}H_{11}N$ ausgezogen wird. Die alkalische Lösung wird nun abfiltrirt, der Niederschlag in Aceton gelöst und durch alkoholische Pikrinsäure Naphtoakridin gefällt. Gelöst bleibt die Base $C_{24}H_{20}N_2$. — Lange, strohgelbe Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 216°. Sehr schwer

löslich in Aether, leicht in heifsem Aceton und Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung fluorescirt dunkelblau. — $C_{21}H_{13}N.HNO_2$. Entsteht bei der Einwirkung von HNO_2 auf Naphtoakridin. Undeutliche Nadeln (aus Alkohol). Die alkoholische Lösung fluorescirt himmelblau. — Pikrat $C_{21}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Amorpher, gelber Niederschlag. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

Base $C_{22}H_{15}NO$ s. Bd. II, S. 707.

2. Basen $C_{23}H_{17}N$.

1. **Diphenylmethylennaphtylamin** s. S. 96.

2. **Acetophenin** s. S. 71.

3. Dibenzylhydrylamin $C_{26}H_{23}N$ s. Bd. II, S. 410.

R. Base $C_nH_{2n-31}N$.

Phenylbenz-β-Naphtoakridin $C_{23}H_{15}N = C_6H_4\langle{N \atop C(C_6H_5)}\rangle C_{10}H_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoylphenyl-β-Naphtalidin mit P_2S_5 (CLAUS, RICHTER, *B.* 17, 1505). $C_7H_5O.N(C_{10}H_7)(C_6H_5) = C_{23}H_{15}N + H_2O$. Auch durch Behandeln eines Gemenges von Benzoësäure und Phenyl-β-Naphtalidin mit P_2O_5 (oder $ZnCl_2$) (CL., R.). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 198°. — Das in Nadeln krystallisirende Hydrochlorid schmilzt bei 235°. — $(C_{23}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzende, gelbe Nadeln.

S. Basen $C_nH_{2n-35}N$.

1. Phenyldinaphtylenamin $C_{26}H_{17}N$ s. S. 873.

2. Tetraphenylpyrrol $C_{28}H_{21}N = NH.C_4(C_6H_5)_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydroxylepiden (S. 114) $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$ oder Isobidesyl (S. 153) mit alkoholischem NH_3 auf 150° (GARRETT, *B.* 21, 3107). — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 211—212° (G.), 214,5° (MAGNANINI, ANGELI, *B.* 22, 855). Fast unlöslich in Alkohol.

Tetranitrotetraphenylpyrrol $C_{28}H_{17}N_5O_8 = C_4HN(C_6H_4.NO_2)_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Tetraphenylpyrrol in rauchende Salpetersäure (FEHRLIN, *B.* 22, 554). — Hellgelbe Nädelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 123°. Schwer löslich in Alkohol.

Methyltetraphenylpyrrol $C_{29}H_{23}N = (C_6H_5)_4.C_4N(CH_3)$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 150° von 1 Thl. Bidesyl $C_{28}H_{22}O_2$ (S. 153) mit 10 Thln. Methylaminlösung (von 33%) (FEHRLIN, *B.* 22, 555). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 214°.

Aethyltetraphenylpyrrol $C_{30}H_{25}N = (C_6H_5)_4.C_4.N(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Bidesyl und Aethylaminlösung bei 150° (FEHRLIN). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 221°.

Acetyltetraphenylpyrrol $C_{30}H_{23}NO = (C_6H_5)_4.C_4N.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Tetraphenylpyrrol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 180—190° (FEHRLIN, *B.* 22, 554). — Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 226°. Fast unlöslich in Alkohol.

T. Base $C_nH_{2n-37}N$.

Phenyl-β-Naphtoakridin $C_{27}H_{17}N = C_{10}H_6\langle{N \atop C(C_6H_5)}\rangle C_{10}H_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoyl-β-Dinaphtylamin $C_7H_5O.N(C_{10}H_7)_2$ oder eines Gemenges von Benzoësäure und β-Dinaphtylamin mit P_2O_5 (CLAUS, RICHTER, *B.* 17, 1595). Entsteht auch bei 8stündigem Kochen von 1 Thl. β-Dinaphtylamin mit 3 Thln. Benzoylchlorid (RIS, *B.* 17, 2030; KLOPSCH, *B.* 18, 1586). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 294° (CL., R.); 297° (RIS). Sublimirt in Nadeln. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 18° 0,04 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 18° 0,29 Thle. (RIS). Sehr wenig löslich in kochendem Weingeist und Aether, in kaltem Benzol, reichlich in kochendem Eisessig. Schwache Base. — $C_{27}H_{17}N.HCl$. Fällt als gelbliches Krystallpulver aus, beim Einleiten von HCl in eine Benzollösung von Phenylnaphtoakridin. Wird durch Wasser leicht zersetzt. — $(C_{27}H_{17}N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe, glänzende Nadeln (CLAUS, RICHTER). Blättchen (aus Eisessig) (RIS).

XXVII. Basen mit zwei Atomen Stickstoff.

A. Basen $C_nH_{2n}N_2$.

1. Base $C_5H_{10}N_2$. **Phenylderivat** s. Dimethylphenylpyrazolin.

2. Basen $C_{10}H_{20}N_2$.

1. **Dipiperidyl.** *Bildung.* Beim Behandeln von Nikotin mit Alkohol und Natrium (LIEBRECHT, *B.* 19, 2590). Man destillirt den Alkohol, nach dem Zusatz von Wasser, ab, schüttelt den Rücksand mit Aether und destillirt die über KOH entwässerte, ätherische Lösung. — Bleibt bei — 20° flüssig. Siedep.: 250—252°; spec. Gew. = 0,9561 bei 4°. Riecht nach Piperidin. Linksdrehend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt ein Nitrosoderivat. Essigsäureanhydrid erzeugt bei 170° ein bei 400—410° siedendes Acetylderivat. Starke Base. — $C_{10}H_{20}N_2.2HCl.5HgCl_2$. Kleine Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$. Dunkelrothe, sehr kleine Prismen. Schmilzt bei 202—203° und zersetzt sich bei 218°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{20}N_2.2HCl.AuCl_3$. Gelbe, flache Blättchen. Schmelzp.: 131—132°. — $C_{10}H_{20}N_2.2HJ.4J$. Braune Nadeln.

Dinitrosodipiperidyl $C_{20}H_{18}N_4O_2 = C_{20}H_{18}N_2(NO)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Dipiperidyl und $NaNO_2$ (LIEBRECHT, *B.* 18, 2970). — Flüssig.

Dimethyldipiperidyl $C_{12}H_{24}N_2 = C_{10}H_{18}N_2(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Trimethyldipiperidyl, aus Dipiperidyl und CH_3J, in Gegenwart von Wasser (LIEBRECHT, *B.* 19, 2595). Man verjagt das überschüssige Methyljodid, zerlegt den Rückstand durch Ag_2O und destillirt die freien Basen mit Wasser. Das Destillat neutralisirt man mit HCl, fällt mit $HgCl_2$ und zerlegt den abfiltrirten Niederschlag durch H_2S. Die salzsaure Lösung fällt man durch NaOH und behandelt das abgeschiedene Oel wiederholt mit kleinen Mengen Wasser, wodurch Dimethyldipiperidyl sich löst, und Trimethyldipiperidyl zurückbleibt. Die wässerige Lösung fällt man durch NaOH. — Flüssig. Siedep.: 230 bis 235°. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Mischt sich mit Wasser. — $C_{12}H_{24}N_2.2HCl.2HgCl_2$. Flockiger Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und scheidet sich daraus krystallinisch ab. — $C_{12}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4$. Kleine, dunkelrothe Krystalle.

Trimethyldipiperidyl $C_{13}H_{26}N_2 = C_{10}H_{17}N_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Siehe Dimethyldipiperidyl (LIEBRECHT, *B.* 19, 2597). — Gelbes, nach Trimethylamin riechendes Oel. Siedep.: 205—212°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser. — $C_{13}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbroth. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

2. **Dipiperidyl.** *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine kochende Lösung von γ-Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$ in absolutem Alkohol (AHRENS, *B.* 21, 2929). — Nadeln. Schmelzp.: 120—122°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Zieht begierig CO_2 an. — $C_{10}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$. Mikroskopische Krystalle. Schwärzt sich gegen 195°. — $C_{10}H_{20}N_2.HCl.AuCl_3$. Kleine, gelbe Nadeln.

3. Dipipekolinmethan $C_{13}H_{26}N_2 = CH_2(CH_2.C_5H_{10}N)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine heifse, alkoholische Lösung von Dipikolylmethan $CH_2(CH_2.C_5H_4N)_2$ (LADENBURG, *B.* 21, 3101). — Krystallinisch. Schmelzp.: 52—54°; Siedep.: 195° bei 26 mm. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und Benzol, sehr leicht in Alkohol. Liefert ein Nitrosoderivat. Die Salze sind meist ölig. — $C_{13}H_{26}N_2.2HCl$. Sehr zerfliefsliche Nadeln.

Dimethyldipipekolinmethan $C_{15}H_{30}N_2 = C_{13}H_{24}N_2(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Tetramethylderivat, beim Kochen von Dipipekolinmethan mit CH_3J und Holzgeist (LADENBURG, *B.* 21, 3102). Man verjagt den Holzgeist, versetzt den Rückstand mit Natron und zieht, durch Aether, das Dimethyldipipekolinmethan aus. — $C_{15}H_{30}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Niederschlag, der aus heifsem Wasser in gelben Nadeln krystallisirt. Schmilzt bei 170—171° unter Zersetzung.

Tetramethyldipipekolinmethanjodid $C_{17}H_{36}N_2J_2 = C_{13}H_{24}N_2(CH_3)_2.2CH_3J$. *Bildung.* Siehe Dimethyldipipekolinmethan (LADENBURG, *B.* 21, 3102). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

B. Basen $C_nH_{2n-2}N_2$.

Amidothiazole $C_nH_{2n-2}N_2S = S\langle{C(NH_2) \atop CH:CH}\rangle N$. α-Halogensubstituirte Aldehyde

und Ketone reagiren leicht auf Thioharnstoff unter Bildung von Amidothiazolen (TRAUMANN, *A.* 249, 35). $CH_2Cl.CHO + CS(NH_2)_2 = C_3H_4N_2S + H_2O + HCl$. Diese Körper liefern, mit salpetriger Säure, Diazoderivate, die sich mit Phenolen zu charakteristischen Farbstoffen verbinden. Diese Diazoderivate verhalten sich gegen Alkohol wie die Diazoderivate des Benzols u. s. w., d. h. es erfolgt eine Ersetzung des Stickstoffes durch Wasserstoff. Aus Amidothiazol entsteht schliefslich Thiazol. Von den Amidothiazolen leiten sich zwei Reihen isomerer Alkylderivate ab. Jodalkyle zerzeugen mit ihnen Derivate von der Form $\begin{matrix} CH.S \\ \ddot{C}H.NR \end{matrix} \rangle C:NH$, denn diese Derivate liefern, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 220°, 1 Mol. Ammoniak. Die ismoren Alkylderivate $\begin{matrix} CH.S \\ \ddot{C}H.N \end{matrix} \rangle C.NHR$ entstehen aus Alkylthioharnstoffen und α-gechlorten Ketonen; dieselben liefern, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 220°, nur Basen NH_2R.

1. α-**Amidothiazol** (Thiazylamin) $C_3H_4N_2S = NH_2C \langle \begin{matrix} S.CH \\ N.\ddot{C}H \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Chloracetaldehyd und Thioharnstoff (TRAUMANN, *A.* 249, 36). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. (1 Mol.) Thioharnstoff mit 5 Thln. Wasser und (1 Mol.) Dichloräther, bis aller Chloraldehyd verschwunden ist, übersättigt dann mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Zersetzt sich bei der Destillation. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert mit HNO_2 ein Diazoderivat, das sich mit Phenolen zu Farbstoffen verbindet. Wird durch salpetrige Säure und Alkohol in Thiazol umgewandelt. — $C_3H_4N_2S.HCl + H_2O$. Seideglänzende Nadeln; leicht löslich in Wasser. — $(C_3H_4N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Tafeln; sehr schwer löslich in Wasser.

Acetylderivat. Nadeln. Schmelzp.: 203° (TRAUMANN).

Amidoselenazol (Selenazylamin) $C_3H_4N_2Se = N \langle \begin{matrix} C(NH_2).Se \\ N.CH:\ddot{C}H \end{matrix}$. *Bildung.* Man erwärmt Selenharnstoff mit der wässerigen Lösung von (1 Mol.) Natriumacetat und fügt Dichloräther hinzu (G. HOFMANN, *A.* 250, 308). Man übersättigt das Produkt mit Potasche und schüttelt mit Aether aus. — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 121°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. — $(C_3H_4N_2Se.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer, orangerother Niederschlag.

Acetylderivat $C_5H_6N_2SeO = C_3H_2NSe.NH.C_2H_3O$. Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt gegen 210° unter Zersetzung (HOFMANN).

2. **Amidopyrrol** $C_4H_6N_2$.

Methylpyrazolon $C_4H_6N_2O = \begin{matrix} N.C(CH_3) \\ \dot{N}H.CO \end{matrix} \rangle CH_2$. *Bildung.* Beim Schütteln und Erwärmen von Acetessigsäureäthylester mit Wasser und Hydrazinhydrat, bis zur bleibenden, alkalischen Reaktion (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 52). — Glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 215°. Sublimirt unzersetzt in Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem Alkohol, in verdünnten Säuren und Soda.

α-**Methyl**-α-**Amidothioazol** (Methylthiazylamin) $C_4H_6N_2S = NH_2.C \langle \begin{matrix} S.CH \\ N.\ddot{C}.CH_3 \end{matrix}$ ist Bd. I, S. 810 als Propiminrhodanid beschrieben.

α-**Methylselenazylamin** $C_4H_6N_2Se = N \langle \begin{matrix} C(NH_2).Se \\ C(CH_3):\ddot{C}H \end{matrix}$. *Bildung.* Das Hydrochlorid entsteht aus Selenharnstoff und Chloraceton (G. HOFMANN, *A.* 250, 305). Man zersetzt das Salz durch K_2CO_3 und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in warmem Wasser. Unlöslich in Ligroïn. Reagirt stark alkalisch. — $C_4H_6N_2Se.HCl$. Lange Prismen. — $(C_4H_6N_2Se.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerother, krystallinischer Niederschlag.

Acetylderivat $C_6H_8N_2SeO = C_4H_4NSe.NH.C_2H_3O$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 122° (HOFMANN, *A.* 250, 306). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

3. **Base** $C_5H_8N_2$. **Phenylderivat** s. Dimethylphenylpyrazol.

4. **Amidodimethylpyrrol** $NH_2.N.C_6H_8$.

Phenylamidodimethylpyrrol $NH(C_6H_5).N.C_6H_8$ s. Basen $C_nH_{2n-10}N_2$.

5. **Tetramethyldihydropyrazin** $C_8H_{14}N_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ NH \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} \rangle C:C\langle \\ \langle C:C\rangle \\ \rangle \end{matrix} \begin{matrix} CH_3 \\ NH \\ CH_3 \end{matrix}$.

Tetramethyldiphenyldihydropyrazin $C_{20}H_{22}N_2 = N(C_6H_5).C_4(CH_3)_4.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Bromlävulinsäure mit 3 Thln. Anilin auf 100° (WOLFF, *B.* 20, 429). $2C_5H_7BrO_3 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{20}H_{22}N_2 + 2CO_2 + 2H_2O + 2HBr$. Man behandelt das Produkt mit verdünnter HCl und destillirt das Ungelöste im Dampfstrome. — Atlasglänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 107—108°; Siedep.: 281°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und in verdünnter HCl, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in siedendem Alkohol. Löst sich in konc. HCl oder H_2SO_4 und wird daraus durch Wasser gefällt.

Carbonsäure der Basen $C_nH_{2n-2}N_2$.

Amidomethylthiazolcarbonsäure $C_5H_6N_2SO_2 = N\langle{}^{C(NH_2).S}_{C(CH_3):C.CO_2H}$. *Bildung.* Das Hydrochlorid des Aethylesters dieser Säure entsteht beim Erwärmen auf 90° von Chloracetessigsäureäthylester mit (1 Mol.) pulverisirtem Thioharnstoff (ZÜRCHER, *A.* 250, 289). $CH_3.CO.CHCl.CO_2.C_2H_5 + CS(NH_2)_2 = C_5H_5N_2SO_2.C_2H_5.HCl + H_2O$. Man löst das Produkt in Wasser, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt sie dann mit Natron. Den gefällten Ester erwärmt man mit mäfsig koncentrirtem, alkoholischem Kali, verjagt den Alkohol und säuert den Rückstand mit verdünnter Essigsäure an. — Krystallpulver. Bräunt sich oberhalb 200°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien und Mineralsäuren. — Ag.Ā. Unlösliches Pulver. — $3C_5H_6N_2SO_2 + 4HCl + 2PtCl_4$. Röthlichgelbe Krystalle (aus heifser Salzsäure).

Aethylester $C_7H_{10}N_2SO_2 = C_5H_5N_2SO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 175° (ZÜRCHER). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Aether, sehr leicht in Alkohol und Mineralsäuren. Liefert mit salpetriger Säure ein Diazoderivat, das sich mit Phenolen zu Farbstoffen verbindet. — $C_7H_{10}N_2SO_2.HCl$. Prismen.

Verbindung (Thiocyanacetessigesteroxyd) $C_{14}H_{16}N_2S_2O_5$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Dichloracetessigsäureäthylester mit einer alkoholischen Lösung von Rhodanbaryum (ZÜRCHER, *A.* 250, 293°). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 160—165°.

α-Methylselenazylamin-β-Carbonsäure $C_5H_6N_2SeO_2 + 2H_2O = N\langle{}^{C(NH_2).Se}_{C(CH_3):C.CO_2H}$ $+ 2H_2O$. *Bildung.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Selenharnstoff mit Chloracetessigsäureäthylester (HOFMANN, *A.* 250, 309). Man fällt das Produkt durch K_2CO_3. — Feine Nädelchen. Schmilzt bei 195° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $C_5H_6N_2SeO_2.HCl$. Spiefsige Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_7H_8N_2SeO_3 = C_5H_4NS_2O_2.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus der Säure und Essigsäureanhydrid (G. HOFMANN, *A.* 250, 311). — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 220° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Alkalien.

C. Basen $C_nH_{2n-4}N_2$.

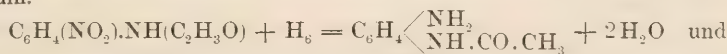
Zu den Basen $C_nH_{2n-4}N_2$ gehören Diamine und Hydrazine.

Die Diamine $C_nH_{2n-8}(NH_2)_2$ entstehen: 1. Durch Reduktion der Dinitroderivate $C_nH_{2n-8}(NO_2)_2$ oder der Nitrobasen $C_nH_{2n-8}(NO_2).NH_2$ mit Essigsäure und Eisen oder mit salzsaurem Zinnchlorür. 2. Beim Glühen der Diamidosäuren $C_nH_{2n-10}(NH_2)_2O_2$ mit Baryt. 3. Aus den zweiatomigen Phenolen $C_nH_{2n-6}O_2$, durch Austausch der Hydroxyle gegen NH_2. Erhitzt man z. B. Resorcin (oder Hydrochinon) mit Anilin und $CaCl_2$ auf 210°, so entsteht Diphenylphenylendiamin. $C_6H_4(OH)_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_4(NH.C_6H_5)_2 + 2H_2O$.

Diese Diamine sind fest, meist unzersetzt flüchtig und in Wasser viel leichter löslich als das Anilin und seine Homologen. Sie verbinden sich natürlich mit 2 Molekülen einer einbasischen Säure. Der Wasserstoff im Kern kann durch Haloïde u. s. w., jener der Amidogruppen durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden. Die Substitutionsprodukte der Diamine (mit Cl, Br, NO_2 im Kern) lösen sich schwerer in Wasser als die Stammsubstanzen und sind schwächere Basen. Chlor- und Nitrophenylendiamin verbinden sich nur mit 1 Mol. Salzsäure. Der Wasserstoff im Kern kann auch durch den Sulfonrest SO_3H vertreten werden. Man erhält dann Sulfonsäuren, welche bis jetzt nicht durch direkte Vereinigung von Diaminen mit Schwefelsäure dargestellt worden sind, sondern durch Reduktion von Dinitrosulfonsäuren der Carbüre C_nH_{2n-6}.

Die Vertretung des Wasserstoffes in den NH_2-Gruppen durch Alkoholradikale erfolgt wie bei den übrigen Basen, d. h. es lassen sich alle 4 Atome Wasserstoff vertreten. Es resultiren flüchtige Basen (z. B. Tetramethyl-p-Phenylendiamin), welche sich direkt mit 1 und 2 Molekülen Jodür (Methyljodid) verbinden und in Jodüre nicht flüchtiger Ammoniumbasen übergehen.

Die Substitution des Wasserstoffes in den NH_2-Gruppen durch Säureradikale wird wie bei den einsäurigen Basen ausgeführt, d. h. durch Behandeln der Diamine mit Säurechloriden oder Anhydriden, oder durch bloſses Kochen mit Säuren. Die Säurederivate der m- und p-Diamine sind beständig, jene der o-Diamine sind meist sehr unbeständig. Sie zerfallen im Momente der Bildung in Wasser und ein Anhydrid, das Amidin. Man erhält daher die Amidine schon durch bloſses Kochen von o-Diaminen mit organischen Säuren. Sie entstehen ferner bei der Reduktion von Säurederivaten der o-Nitrobasen mit Zinn und Salzsäure. o-Nitroacetanilid z. B. geht, bei der Reduktion, nicht in Amidoacetanilid (d. h. Acetylphenylendiamin) über, sondern liefert Aethenylphenylenamidin.



$$C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_3O) + H_6 = C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop NH.CO.CH_3}\right. + 2H_2O \quad \text{und}$$

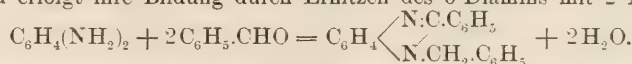


$$C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop NH.CO.CH_3}\right. = C_6H_4\left\langle{NH \atop N}\right\rangle C.CH_3 + H_2O.$$

Die Amidine sind fest, in Wasser meist nicht unerheblich löslich, sehr löslich in Alkohol. Sie haben einen hohen Schmelzpunkt und verflüchtigen sich in noch höherer Temperatur gröſstentheils unzersetzt. Es sind sehr beständige, einsäurige Basen, deren Salze sich in Wasser sehr leicht lösen. Die Nitrate sind die verhältnissmäſsig am wenigsten löslichen Salze.

Salpetrige Säure bewirkt die Substitution der Amidwasserstoffatome durch Stickstoff. Bei den o-Diaminen tritt 1 Atom N an die Stelle von H_3 in einem Molekül Diamin, während bei den m-Diaminen die Substitution in 2 Mol. Base erfolgt (LADENBURG, *B.* 9, 219). o-$C_6H_4(NH_2)_2 + HNO_2 = C_6H_4N_2(N)H + 2H_2O$. — 2(m-)$C_6H_4(NH_2)_2 + HNO_2 = C_{12}H_{13}N_5 + 2H_2O$. Es entstehen aus den o-Diaminen Azimidoverbindungen. Säurederivate derselben bilden sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Monosäurederivate $NH_2.C_nH_{2n-8}.NHR$ der o-Diamine. In Gegenwart von sehr viel Salzsäure und bei einem groſsen Ueberschuss an salpetriger Säure liefern die m- und p-Diamine Diazoverbindungen (GRIESS, *B.* 19, 317). Aus salzsaurem m- oder p-Phenylendiamin entsteht Tetrazobenzolchlorid $C_6H_4.N_4Cl_2$. Mit wenig salpetriger Säure liefert p-Phenylendiamin das Diazoderivat $NH_2.C_6H_4.N_2.OH$. (Wie o-Phenylendiamin verhalten sich überhaupt alle aromatischen o-Diamidoderivate, z. B. o-Diamidobenzoësäure u. s. w.).

Die Aldehyde verbinden sich mit organischen, einsäurigen Basen unter Wasseraustritt, zu meist indifferenten Körpern, welche durch Mineralsäuren leicht in ihre Komponenten (Aldehyde und organische Basen) zerfallen. Das gleiche Verhalten zeigen Aldehyde auch gegen zweisäurige Basen. Während aber die Verbindungen von Aldehyden mit p- oder m-Diaminen wenig beständig sind, zeigen die Verbindungen mit Diaminen (d. h. Basen, in denen die NH_2-Gruppen benachbart gelagert sind) eine bemerkenswerthe Beständigkeit und sind kräftige einsäurige Basen. Es sind Derivate der Amidine und erfolgt ihre Bildung durch Erhitzen des o-Diamins mit 2 Mol. Aldehyd.

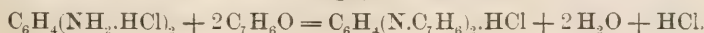


$$C_6H_4(NH_2)_2 + 2C_6H_5.CHO = C_6H_4\left\langle{N{:}C.C_6H_5 \atop N.CH_2.C_6H_5}\right. + 2H_2O.$$

Zu ihrer Darstellung versetzt man eine wässerige Lösung des salzsauren Diamins mit der theoretischen Menge Aldehyd und lässt 10—12 Stunden stehen, wobei dann das salzsaure Salz des Aldehydins auskrystallisirt. Aus dem salzsauren Salz fällt man, durch Kali, das Aldehydin (LADENBURG, *B.* 11, 1649). Die Aldehydine sind fest, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sie verbinden sich bei 100° leicht mit Alkyljodiden.

Bei dieser Reaktion tritt demnach eine Reduktion eines Moleküles Aldehyd ein und man erhält Alkylderivate der Amidine. Gleichzeitig resultiren aber auch alkylfreie Amidine. I. $C_7H_6(NH_2)_2 + 2CH_3.CHO = C_7H_6(N:CH.CH_3)_2 + 2H_2O = CH_3.C\left\langle{N \atop N(C_2H_5)}\right\rangle C_7H_6 + 2H_2O$. — II. $C_7H_6(NH_2)_2 + 2CH_3.CHO = C_7H_6\left\langle{NH \atop NH}\right\rangle CH.CH_3 + H_2O + CH_3.CHO = H_2O + C_2H_5.OH + CH_3.C\left\langle{N \atop NH}\right\rangle C_7H_6$ (HINSBERG, *B.* 20, 1587).

Die Bildung der Aldehydine giebt eine empfindliche Reaktion ab, zur Unterscheidung der o-Diamine von den m- und p-Diaminen. Erwärmt man ein salzsaures Diamin mit einigen Tropfen Bittermandelöl auf 100—120°, so erfolgt, nur bei Gegenwart von o-Diaminen, eine deutliche Salzsäureentwickelung (LADENBURG, *B.* 11, 600).



$$C_6H_4(NH_2.HCl)_2 + 2C_7H_6O = C_6H_4(N.C_7H_6)_2.HCl + 2H_2O + HCl.$$

Die o-Diamine verbinden sich sehr leicht mit Körpern, welche die Gruppe —CO.CO— enthalten, unter Abscheidung von 2 Mol. Wasser zu Chinoxalinen (s. Basen $C_nH_{2n-10}N_2$). So scheiden sich, beim Kochen der alkoholischen Lösung von o-Diaminen mit einer eisessigsauren Lösung von Phenanthrenchinon, schwer lösliche Phenazine ab, die beim Befeuchten mit koncentrirter Salzsäure sich tiefroth färben (HINSBERG, *A.* 237, 342). Ebenso reagiren Brenztraubensäure, Glyoxal, Benzil u. s. w. und Körper von der Formel —CO.CHCl— auf o-Diamine.

Die o-Diamine verbinden sich leicht mit seleniger Säure zu Piaselenolen (HINSBERG, *B.* 22, 863). $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2 + SeO_2 = CH_3.C_6H_3\langle{N \atop N}\rangle Se + 2H_2O$. Die Piaselenole ähneln, in ihrem Verhalten, den Chinoxalinen. Von salpetriger Säure oder Essigsäureanhydrid werden sie nicht angegriffen. Auch gegen Oxydationsmittel sind sie ziemlich beständig, während sie vom salzsauren Zinnchlorür leicht in Selen und o-Diamine zerlegt werden. Es sind schwache Basen; ihre Salze sind gelb und geben schon an Wasser die Säure ab.

o-Diamine (und auch o-Diamidosäuren) verbinden sich mit Kohlehydraten (Glykose, Maltose), unter Austritt von Wasser (und Wasserstoff). Bei Abwesenheit von Säuren verbindet sich 1 Mol. Diamin mit 2 Mol. Glykose. In Gegenwart von Säuren (Essigsäure) verbindet sich 1 Mol. Diamin nur mit 1 Mol. Glykose (GRIESS, HARROW, *B.* 20, 2205). I. $C_6H_4(NH_2)_2 + 2C_6H_{12}O_6 = C_{18}H_{28}N_2O_{10} + 2H_2O$. — II. $C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_{12}O_6 = C_{12}H_{16}N_2O_5 + H_2O + H_2$ und $= C_{12}H_{14}N_2O_4 + 2H_2O + H_2$.

Die o-Diamine nehmen direkt 1 Mol. Cyan auf. Die entstandenen Additionsprodukte $C_nH_{2n-8}N_4$ sind kräftige, zweisäurige Basen, welche beim Erwärmen mit HCl zunächst in NH_3 und schwache Basen $C_nH_{2n-9}N_3O$ zerfallen. Letztere werden von HCl, bei 150°, in NH_3 und schwache Säuren $C_nH_{2n-10}N_2O_2$ zerlegt.

Die Cyanate der drei Phenylendiamine verhalten sich ganz übereinstimmend. Schon bei gewöhnlicher Temperatur lagern sie sich leicht um in substituirte Harnstoffe (LELLMANN). $C_6H_4(NH_2.CN.OH)_2 = C_6H_4(NH.CO.NH_2)_2$.

Die Rhodanide der o-Diamine $R_{11}(NH_2.CN.SH)_2$ zerfallen, beim Erhitzen auf 130°, in Thioharnstoffe $R_{11}(NH)_2CS$, aus welchen, durch alkalische Bleilösung, kein Schwefelblei ausgeschieden wird (LELLMANN, *A.* 221, 8; 228, 248). $C_6H_4(NH_2.CN.SH)_2 = C_6H_4(NH)_2CS + CS(NH_2)_2$. Die Rhodanide der m- und p-Diamine lagern sich, beim Erhitzen, in Dithioharnstoffe um (LELLMANN). $C_6H_4(NH_2.CN.SH)_2 = C_6H_4(NH.CS.NH_2)_2$. Diese Dithioharnstoffe scheiden mit alkalischer Bleilösung sofort PbS ab.

Auf m- und p-Diamine wirkt Thiocarbonylchlorid, unter Bildung von Senfölen, ein. $C_6H_4(NH_2)_2 + 2CSCl_2 = C_6H_4(N.CS)_2 + 4HCl$. Mit o-Diaminen werden aber nur kleine Mengen von Senföl erhalten, weil dann hauptsächlich Thioharnstoffe entstehen (BILLETER, STEINER, *B.* 20, 229). $C_6H_4(NH_2)_2 + CSCl_2 = C_6H_4(NH)_2CS + 2HCl$. Man trennt, in diesem Falle, die Senföle von den Thioharnstoffen durch $CHCl_3$ oder Ligroïn, in welchen sich nur die Senföle lösen. Die Senföle verbinden sich natürlich mit NH_3, Alkoholen u. s. w.

Erhitzt man die Diamine mit etwas mehr als 2 Mol. Allylsenföl, so entstehen Diallyldithioharnstoffe. $C_6H_4(NH_2)_2 + 2C_3H_5.N.CS = C_6H_4(NH.CS.NH.C_3H_5)_2$. Die Derivate aus o-Diaminen erstarren, nach dem Schmelzen, zum gröfsten Theil krystallinisch. Das gebildete feste Produkt (nöthigenfalls durch Abpressen gereinigt) scheidet aus alkalischer Bleilösung kein PbS ab. Die Derivate der m-Diamine zersetzen sich nicht beim Schmelzen. Die Derivate der p-Diamine zersetzen sich völlig beim Schmelzen (LELLMANN, *A.* 228, 249).

m-Diamine verbinden sich mit Diazosalzen zu Chrysoïdinen, die sich wie gelbe oder gelbrothe Farbstoffe verhalten. $C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_5N_2.Cl = C_6H_5.N_2.C_6H_3(NH_2)_2 + HCl$. o- und p-Diamine zeigen ein solches Verhalten nicht.

Reaktion auf o-Diamine. Man versetzt eine koncentrirte, alkoholische Lösung von o-Phenylendiamin mit 1 Tropfen einer koncentrirten, heifsen, eisessigsauren Lösung von Phenanthrenchinon und kocht auf. Es entsteht ein aus hellgelben Nädelchen bestehender Niederschlag von Phenanthrazinen aus (HINSBERG, *A.* 237, 342).

Die Salze von o-Diaminen erzeugen mit krokonsaurem Kalium Niederschläge von Oxydationsprodukten (NIETZKI, *B.* 19, 2727).

p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ unterscheidet sich von seinen Isomeren dadurch sehr auffallend, dass es beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure in Chinon $C_6H_4O_2$ übergeht. (Ein gleiches Verhalten zeigt das homologe m-Mesitylendiamin, welches nicht der p-Reihe angehört).

Eine Reihe isomerer Basen $C_nH_{2n-4}N_2$ sind die Ketine (s. Bd. I, S. 929).

1. Diamine $NH_2.C_nH_{2n-8}NH_2$.

1. Tetrachlorpyrimidin $C_4Cl_4N_2 = CCl\langle{N.CCl \atop N:CCl}\rangle CCl$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen von 4 g Alloxan (bei 100° getrocknet) mit 24 g PCl_5 und 20 g $POCl_3$ auf 120 bis 130° (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *B.* 18, 3445). Man destillirt das Phosphoroxychlorid ab und destillirt dann den Rückstand mit Wasser. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 67—68°. Riecht campherartig.

2. p-Amidopyridin $C_5H_4N.NH_2$.

Trichloramidopyridin $C_5H_3Cl_3N_2 = N\langle{CCl.CH \atop CCl:CCl}\rangle C.NH_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Tetrachloramidopyridin u. s. w., beim Vermischen von Glutazin $C_5H_6N_2O_2$ mit PCl_5 und der 6—7fachen Menge $POCl_3$. Man erwärmt das Gemisch 2—3 Stunden lang und destillirt das Gemisch aus dem Oelbade bei 200°. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und das Gemenge von Trichloroxyamidopyridin und Tetrachloramidopyridin abfiltrirt. Aus dem sauren Filtrat wird, durch überschüssiges Natron, Trichloramidopyridin gefällt. Aus der abfiltrirten, alkalischen Lösung fällt Essigsäure Dichlordioxyamidopyridin und zuweilen noch Trichloroxyamidopyridin (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2711). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 157,5°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in verdünnter HCl, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Alkalien. Giebt mit Bromwasser ein bei 223° schmelzendes Bromderivat.

Tetrachloramidopyridin $C_5H_2Cl_4N_2 = N\langle{CCl : CCl \atop CCl : CCl}\rangle C.NH_2$ (?). *Bildung.* Siehe Trichloramidopyridin (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2713). Man kocht das Gemenge von Trichloroxyamidopyridin und Tetrachloramidopyridin mit verdünnter Natronlauge, welches nur das Erstere löst. — Dünne Blättchen oder kubische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 212°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren; schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in heifsem Benzol und in Vitriolöl. Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 200° zu Dichloramidopyridin reducirt, während bei 300—350° Chlorpyridin und Pyridin entstehen. Liefert, beim Kochen mit Natriumäthylat, Trichloroxyamidopyridinäthyläther und beim Erhitzen mit C_2H_5ONa auf 190°: Dichlordioxyamidopyridinmono- und Diäthyläther.

Trichloroxyamidopyridin $C_5H_3Cl_3N_2O = N\langle{CCl : CCl \atop C(OH):CCl}\rangle C.NH_2$ (?). *Bildung.* Siehe Trichloramidopyridin (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2712). Das alkalische Filtrat von der Darstellung des Tetrachloramidopyridins (s. d.) wird durch eine Säure gefällt. Wird vom Dichlordioxyamidopyridin durch verdünnte Salzsäure getrennt. — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 282°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heifsem. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in heifsem Benzol, wenig in Aether, unlöslich in Ligroïn. Leicht löslich in Vitriolöl und in konc. HCl und daraus durch Wasser fällbar. Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. Verbindet sich nicht mit NH_3O und auch nicht mit Phenylhydrazin. Bromwasser wirkt nicht ein. Wird von PCl_5 bei 150° langsam in Tetrachloramidopyridin umgewandelt. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure entstehen, in hoher Temperatur, CO_2 und NH_3. Natriumäthylat erzeugt bei 190° Dichloroxyamidopyridinmonoäthyläther. — Einbasische Säure; die Salze werden durch Essigsäure zerlegt. — $Na.C_5H_2Cl_3N_2O$ (bei 100°). Nadeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol.

Aethyläther $C_7H_7Cl_3N_2O = C_5H_2Cl_3N_2O.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem wasserfreien Natriumsalz des Trichloroxyamidopyridins mit C_2H_5J und Alkohol bei 120°; bei zweistündigem Kochen von Tetrachloramidopyridin mit Natriumäthylat und Alkohol (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2714). — Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 83°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren; äufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; mäfsig löslich in Ligroïn. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,15) bei 110° glatt in C_2H_5Cl und Trichloroxyamidopyridin gespalten.

Dichlordioxyamidopyridin $C_5H_4Cl_2N_2O_2 = N\langle{CCl.C(OH) \atop CCl:C(OH)}\rangle C.NH_2$ (?). *Bildung.* Siehe Trichloramidopyridin (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2711). — Kurze, flache Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 241,5°. Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol, leicht in Alkalien und in verdünnter HCl.

Monoäthyläther $C_7H_8Cl_2N_2O_2 = OH.C_5H_2Cl_2N_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Diäthyläther, beim Erhitzen von Tetrachloramidopyridin mit überschüssigem Natrium-

äthylat und Alkohol auf 190° (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2715). Man fällt das Produkt mit Wasser und schüttelt mit Aether, welcher den Diäthyläther aufnimmt. Die rückständige Flüssigkeit wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Monoäthyläther entsteht auch beim Erhitzen des Diäthyläthers oder von Trichloroxyamidopyridin mit Natriumäthylat und Alkohol auf 190° (STOKES, PECHMANN). — Flache Nadeln (aus sehr schwachem Alkohol). Schmelzp.: 161,5°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sublimirbar. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in Alkalien; unlöslich in verdünnten Säuren.

Diäthyläther $C_9H_{12}Cl_2N_2O_2 = C_5H_2Cl_2N_2(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Siehe den Monoäthyläther (STOKES, PECHMANN). — Lange Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. Basen $C_6H_8N_2$.

1. **o-Phenylendiamin** $C_6H_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Glühen der beiden o-Diamidobenzoësäuren mit Baryt (GRIESS, *J. pr.* [2] 3, 143; SALKOWSKI, *A.* 173, 58). Bei der Reduktion von o-Nitranilin (ZINCKE, SINTENIS, *B.* 6, 123), von p-Brom-o-Nitranilin (MEYER, WURSTER, *A.* 171, 63; HÜBNER, *A.* 209, 360) oder von o-Dinitrobenzol (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 1374). — *Darstellung.* Aus o-Nitranilin mit Sn und HCl. Man kocht 10 Minuten lang 30 g salzsauren Bromphenylendiamins mit 40 g NaOH, 200 g H_2O und 30 g Zinkstaub und schüttelt die Lösung mit alkoholhaltigem Aether aus (SANDMEYER, *B.* 19, 2654). — Blättchen (aus Wasser), quadratische Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 102—103° (HÜBNER). Siedep.: 252° (GR.). Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem; sehr leicht in kaltem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Eine nicht zu verdünnte salzsaure Lösung der Base giebt mit einer koncentrirten Eisenchloridlösung rubinrothe Nadeln von salzsaurem Diamidophenazin $C_{12}H_{10}N_4.HCl$. Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Brenzkatechin auf 200° entsteht Azophenylen $C_{12}H_8N_2$ (s. Bd. II, S. 122). Verbindet sich mit β-Naphtochinon zu $\alpha\beta$-Naphto-o-Phenazin $C_{10}H_6.N_2.C_6H_4$. Dieser Körper entsteht auch bei der Oxydation eines Gemisches von β-Naphtol und o-Phenylendiamin durch rothes Blutlaugensalz und Natron.

Salze: HÜBNER. — $C_6H_8N_2.2HCl$. Nadeln; leicht löslich in Wasser. — $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4$. Braunrothe Nädelchen. — $C_6H_8N_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem. — $(C_6H_8N_2)_2.H_2SO_4$.

Chlorphenylendiamin $C_6H_7ClN_2 = C_6H_3Cl(NH_2)_2$ ($NH_2 : NH_2 : Cl = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Bei der Reduktion von Chlor-o-Dinitrobenzol $C_6H_3(NO_2)_2Cl$ (Schmelzp.: 39°) mit Zinn und Salzsäure (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 773). — Kleine, rautenförmige Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 72°. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reducirt Silberlösung in der Hitze. Giebt, in salzsaurer Lösung, mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung und einen amorphen, dunkelbraunrothen Niederschlag. Wird nur sehr langsam von Natriumamalgam angegriffen.

Dichlorphenylendiamin $C_6H_6Cl_2N_2 = C_6H_2Cl_2(NH_2)_2$ ($NH_2 : NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Durch Reduktion von o-Nitro-(a-)m-Dichloranilin (Schmelzp.: 100°) mit Zinn und Salzsäure (WITT, *B.* 7, 1604). — Nadeln. Schmelzp.: 60,5°.

Bromphenylendiamin $C_6H_7BrN_2 = C_6H_3Br(NH_2)_2$ ($NH_2 : NH_2 : Br = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitro-p-Bromanilin (HÜBNER, *A.* 209, 359) oder von o-Nitro-m-Bromanilin (WURSTER, *B.* 6, 1541) mit Zinn und Salzsäure. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 63° (H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$ (REMMERS, *B.* 7, 347).

Salze: HÜBNER. — $C_6H_7BrN_2.HCl$. Nadeln, äufserst löslich in Wasser, schwer in koncentrirter Salzsäure. — $C_6H_7BrN_2.H_2SO_4$. Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol.

a-Nitrophenylendiamin $C_6H_7N_3O_2 = C_6H_3(NO_2)(NH_2)_2$ ($NH_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Kochen von (a-)m-Dinitranilin mit Schwefelammonium (GOTTLIEB, *A.* 85, 27). — *Darstellung*: HEIM, *B.* 21, 2305. — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 195° (G.); 198° (HEIM). Löslich in Aether, Wasser und Alkohol. Liefert mit salpetriger Säure Azimidonitrobenzol. Einsäurige Base. Verbindet sich mit Phenanthrenchinon zu Nitrophenophenanthrazin $C_{20}H_{11}(NO_2)N_2$ (s. Basen $C_nH_{2n-28}N_2$).

Salze: GOTTLIEB. — $C_6H_7N_3O_2.HCl + H_2O$. Gelbbraune Nadeln oder Prismen. — $(C_6H_7N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Braunrothe Prismen (HOFMANN, *A.* 115, 256). — $C_6H_7N_3O_2.HNO_3$. Blättchen. — $(C_6H_7N_3O_2)_2.H_2SO_4$. Schuppen. — Oxalat $(C_6H_7N_3O_2)_2.C_2H_2O_4$. Feine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $(C_6H_7N_3O_2.HCN)_2.Pt(CN)_2 + 5H_2O$. Hellbraungelbe, breite Prismen.

Azimidonitrobenzol (Nitrodiazophenylendiamin) $C_6H_4N_4O_2$ = $C_6H_3(NO_2)\langle{}^{NH}_{N}\rangle N = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{N}_{N}\rangle NH$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mäfsig koncentrirte Lösung von salpetersaurem Nitrophenylendiamin (HOFMANN, *A.* 115, 251). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 211°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, sehr löslich in Alkohol und Aether. Reagirt sauer, verbindet sich mit Basen. Verändert sich nicht beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure. — $K.C_6H_3N_4O_2$. Abgeplattete Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Kalilauge. — $Ag.C_6H_3N_4O_2$. Amorpher Niederschlag. Verpufft bei gelindem Erhitzen.

Nitroamidodimethylanilin $C_8H_{11}N_3O_2 = NH_2.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2(N:NH_2:NO_2 = 1:2:4)$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von 10 g op-Dinitrodimethylanilin mit 300 ccm Alkohol und 100 ccm gelbem Schwefelammonium (HEIM, *B.* 21, 2308). — Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Unzersetzt löslich in heifsem, alkoholischem Kali. Mit Aethylnitrit entsteht p-Nitrodimethylanilin.

o-Amidoäthylanilin $C_8H_{12}N_2 = NH_2.C_6H_4.NH.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Reduktion von o-Nitroäthylanilin (HEMPEL, *J. pr.* [2] 39, 199). — Flüssig. Siedep.: 249°.

Nitroamidophenylnaphtylamin $C_{16}H_{13}N_3O_2 = NH(C_{10}H_7).C_6H_3(NO_2).NH_2$. a. *α*-Derivat $(NH:NH_2:NO_2 = 1:2:4)$. *Bildung.* Aus op-Dinitrophenyl-α-Naphtylamin $C_{10}H_7.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ mit Schwefelammonium, in der Kälte (HEIM, *B.* 21, 2302). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 145—147°. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Aceton, mäfsig in Aether. Liefert mit Aethylnitrat den Körper $C_{16}H_{10}N_4O_2$.

Nitroazoimidophenyl-α-Naphtylamin $C_{16}H_{10}N_4O_2 = \overset{N:N}{C_{10}H_7.\dot{N}.\dot{C}_6H_3(NO_2)}$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von 2 g Nitroamidophenyl-α-Naphtylamin in 50 ccm Alkohol mit etwas HCl und dann mit 10 ccm einer alkoholischen (25%) Lösung von Aethylnitrit (HEIM, *B.* 21, 2303). — Zimmtbraune, glänzende Kryställchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 182°. Fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. Löst sich mit dunkelgrüner Farbe in Vitriolöl. Schwer löslich in Aether und CS_2, leicht in $CHCl_3$ und Aceton, ziemlich leicht in Benzol.

b. *β*-Derivat. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen von (3 g) Dinitrophenyl-β-Naphtylamin $C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_{10}H_7$ mit (450 ccm) Alkohol und (50 ccm) gelbem Schwefelammon und darauffolgendes 3stündiges Erwärmen auf 70—75° (HEIM, *B.* 21, 590). — Krystallisirt aus verdünnten Lösungen in braunen, kantharidenglänzenden Nadeln, aus koncentrirten in ziegelrothen, kleinen Prismen. Die braunen werden bei 150° roth. Schmelzp.: 195°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aether, Eisessig und Aceton; unlöslich in Ligroïn. Färbt Seide goldgelb.

Nitroacetylamidophenyl-β-Naphtylamin $C_{18}H_{15}N_3O_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 g) Nitroamidophenyl-β-Naphtylamin mit (15 g) Essigsäureanhydrid (HEIM, *B.* 21, 591). — Orangerothe, glänzende Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Verliert beim Schmelzen, sowie bei längerem Erhitzen auf 170° Wasser und bildet Nitrophenyläthenylamido-β-Naphtylamin $C_{18}H_{13}N_3O_2$.

Nitrophenylenäthenylamido-β-Naphtylamin $C_{18}H_{13}N_3O_2 = C_{10}H_7.N\langle{}^{C_6H_3(NO_2)}_{C(CH_3)}\rangle N$. *Bildung.* Aus Nitroacetylamidophenyl-β-Naphtylamin durch Abspaltung von H_2O (HEIM, *B.* 21, 592). — *Darstellung.* Nitroamidophenyl-β-Naphtylamin wird mit dem 10fachen Gewicht Essigsäureanhydrid 7 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, und die erhaltene Lösung durch Alkohol und Wasser gefällt. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in Säuren, sehr leicht in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton.

Nitroazoimidophenyl-β-Naphtylamin $C_{16}H_{10}N_4O_2 = C_{10}H_7.N\langle{}^{C_6H_3(NO_2)}_{N:N}$. *Bildung.* Beim Zusatz einer alkoholischen Lösung von Aethylnitrit zu einer, mit HCl angesäuerten, alkoholischen Lösung von Nitroamidophenyl-β-Naphtylamin. Beim Eintragen von gepulvertem $NaNO_2$ in die warme Lösung von Nitroamidophenyl-β-Naphtylamin in verdünnter H_2SO_4 (HEIM, *B.* 21, 592). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 203—204°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Aether, Benzol und Eisessig. Aufserordentlich leicht löslich in Aceton. Löst sich in Vitriolöl und Essigsäureanhydrid und wird daraus durch Wasser unverändert niedergeschlagen.

Aethylenphenylendiamin $C_8H_{10}N_2 = C_6H_4\langle{NH \atop NH}\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Bei 15stündigem Erhitzen auf 200—210° von je 3 g Brenzkatechin mit 3,2 g salzsaurem Aethylendiamin (MERZ, RIS, *B.* 20, 1191). Man wäscht das Produkt mit wenig kaltem Wasser und fraktionnirt es im Wasserstoffstrome. Entsteht auch beim Eintragen von überschüssigem Natrium in eine kochende, alkoholische Lösung von Chinoxalin $C_8H_6N_2$ (MERZ, RIS). — Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 96,5—97°; Siedep.: 288,5—289,5°. Spärlich löslich in kaltem Wasser, leicht in $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in Aether, wenig in Ligroïn. Die koncentrirte wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ violett und bei grofser Verdünnung blau gefärbt. Wird von rothem Blutlaugensalz (und Alkali) zu Chinoxalin $C_8H_6N_2$ oxydirt. — $2C_8H_{10}N_2.3HCl$. Glänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 150° (RIS, *B.* 21, 378). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Oxalat $(C_8H_{10}N_2)_2.C_2H_2O_4$. Kleine Nadeln oder Prismen. Schmilzt bei 184° unter Zersetzung. Schwer löslich in Weingeist, leichter in Wasser. — Pikrat $(C_8H_{10}N_2)_3.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 120°. Wenig löslich in Aether und Benzol, leicht in Alkohol.

Methyläthylenphenylendiamin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_4\langle{N(CH_3) \atop NH}\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Aus Aethylenphenylendiamin und überschüssigem CH_3J bei 100—110° (RIS, *B.* 21, 381). Bei der trocknen Destillation des Trimethylderivates $C_6H_4.N_2(C_2H_4)(CH_3)_2.CH_3J$ (RIS). — Flüssig. Siedep.: 273—275°. Giebt mit Wasser und sehr wenig $FeCl_3$ eine blaue Färbung, die durch mehr $FeCl_3$ rothviolett wird.

Trimethylderivat $C_{11}H_{17}N_2J = C_6H_4.N_2(C_2H_4)(CH_3)_2.CH_3J$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 100—110° von 1 Thl. Aethylenphenylendiamin mit 4 Thln. CH_3J und 6 Thln. Holzgeist (RIS, *B.* 21, 379). — Federbartartige Gebilde oder Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit Natronlauge oder HCl nicht zersetzt. — $(C_{11}H_{17}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Glänzende, gelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol.

Propylenphenylendiamin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_4\langle{NH \atop NH}\rangle C_3H_6$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Brenzkatechin mit 2,6 Thln. Propylendiamin auf 200° (RIS, *B.* 21, 382). — Glänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72°; Siedep.: 283—284°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn, ziemlich leicht in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau gefärbt, durch mehr Eisenchlorid wird die Färbung violett. — $2C_9H_{12}N_2.3HCl$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. — Pikrat $3C_9H_{12}N_2 + 2C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, schwefelgelbe Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt bei 160—161° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Benzol.

Methenylphenylenamidin $C_7H_6N_2 = CH\langle{NH \atop N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Phenylendiamin mit reiner Ameisensäure (WUNDT, *B.* 11, 826). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol) (SADEBECK, *J.* 1878, 167). Schmelzp.: 167°. Siedet über 360°. Einsäurige Base. Leicht löslich in Säuren und daraus durch NH_3 fällbar. Wird von HJ (und Phosphor) bei 230° und von konc. HCl bei 270° nicht verändert (O. FISCHER, *B.* 22, 645). — $C_7H_6N_2.HCl + H_2O$. — $C_7H_6N_2.HCl.AuCl_3$.

Methylmethenylphenylendiamidin $C_8H_8N_2 = CH\langle{N(CH_3) \atop N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Aus Methenylphenylenamidin mit CH_3J und Holzgeist bei 100° (O. FISCHER, *B.* 22, 644). — Prismen. Schmelzp.: 33°; Siedep.: 278° bei 730 mm. — $C_8H_8N_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln.

Aethenylphenylenamidin $C_8H_8N_2 = CH_3.C\langle{NH \atop N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitracetanilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_3O)$ mit Zinn und Essigsäure (HÜBNER, *A.* 209, 353) oder von Acet-p-Brom-o-Nitranilid mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER). Beim Kochen von o-Phenylendiamin mit Eisessig (LADENBURG, *B.* 8, 677). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 170° (H.); 175° (L.). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in kochendem Wasser; zerfliefslich in Aether und Alkohol.

Salze: HÜBNER. — $C_8H_8N_2.HCl$. Nadeln; ungemein löslich in Wasser. — $(C_8H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln, in Wasser schwer löslich. — $C_8H_8N_2.HNO_3$. Nadeln. In Wasser mäfsig löslich. — $C_8H_8N_2.H_2SO_4$. Zerfliefsliche Nadeln. — $(C_8H_8N_2)_2.H_2SO_4$. Undeutliche Krystalle.

o-Amidoäthylacetanilid $C_{10}H_{14}N_2O = NH(C_2H_5).C_6H_4.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus o-Amidoäthylanilin $NH_2.C_6H_4.NH.C_2H_5$ und Essigsäureanhydrid (HEMPEL, *J. pr.* [2] 39, 200). — Krystallinisch. Schmelzp.: 104°. Löst sich in Alkalien.

Aethenyl-o-Aethylphenylenamidin $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3.C\langle^{N(C_2H_5)}_{N}\rangle C_6H_4$. Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178° (HEMPEL, *J. pr.* [2] 39, 200).

Aethenylbromphenylenamidin $C_8H_7BrN_2 = CH_3.C\langle^{NH}_{N}\rangle C_6H_3Br$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitro-p-Bromacetanilid $C_6H_3Br(NO_2).NH(C_2H_3O)$ mit Zinn und Salzsäure (REMMERS, *B.* 7, 348). — Blättchen. Schmelzp.: 206°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — Das salzsaure Salz ist äufserst leicht löslich in Wasser, das salpetersaure Salz bildet schwer lösliche Nadeln.

Nitroäthenylphenylendiamin $C_8H_7N_3O$ (bei 120°) $= C_6H_4(NO_2)\langle^{N}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 190° von 1 g Nitro-o-Phenylendiamin mit 5 g Essigsäureanhydrid (HEIM, *B.* 21, 2307). — Krystallisirt aus Wasser in gelbbraunen, wasserhaltigen Nadeln. Schmelzp.: 216°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und in verdünnten Säuren.

Diacetylnitrophenylendiamin $C_{10}H_{11}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus a-Nitrophenylendiamin und Essigsäureanhydrid (LADENBURG, *B.* 17, 150). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 227°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Aethylendiacetylphenylendiamin $C_{12}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4\langle^{N(C_2H_3O)}_{N(C_2H_3O)}\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Durch einstündiges Kochen von Aethylenphenylendiamin mit Essigsäureanhydrid (RIS, *B.* 21, 378). — Feine Wärzchen (aus Aether). Schmelzp.: 144°. Siedet nicht unzersetzt bei 350°. Etwas löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Aether.

Anhydro-o-Phenylenglycin (Oxydihydrochinoxalin) $C_8H_8N_2O + H_2O = C_6H_4\langle^{NH.CH_2}_{NH.CO} = C_6H_4\langle^{NH.CH_2}_{N:C.OH}$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrophenylglycin $C_6H_4(NO_2).NH.CH_2.CO_2H$ mit Zinn und Salzsäure (PLÖCHL, *B.* 19, 8). — Glänzende Nadeln. Verliert über H_2SO_4 leicht das Krystallwasser. Schmilzt im wasserhaltigen Zustande bei 93—94°, im wasserfreien bei 130°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Ziemlich löslich in Aether, leicht in Alkohol, in Säuren und Alkalien.

Phenylendiglycinäthylester $C_{14}H_{20}N_2O_4 = C_6H_4(NH.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus o-Phenylendiamin und Chloressigester (ZIMMERMANN, KNYRIM, *B.* 16, 515). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 135°.

Propenylphenylenamidin $C_9H_{10}N_2 = C_2H_5.C\langle^{NH}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Phenylendiamin mit Propionsäure (WUNDT, *B.* 11, 829). Beim Behandeln von Propionyl-o-Nitranilid mit Zinn und Eisessig (E. SMITH, *Am.* 6, 172). — Sehr dünne Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 168,5—169°. Aeufserst löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol und in heifsem Wasser. — $C_9H_{10}N_2.HCl$. Lange Krystalle. — $C_9H_{10}N_2.HgCl_2$. Lange Nadeln (SM.). — $(C_9H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (W.). Krystallisirt wasserfrei (SM.). — $(C_9H_{10}N_2)_2.H_2Cr_2O_7$ (SM.).

o-Amidophenylurethan $C_9H_{12}N_2O_2 = C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Aus o-Nitrocarbanilsäureester $C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$ mit Zinnchlorür und Salzsäure (RUDOLPH, *B.* 12, 1295). — Lange asbestähnliche Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 86°. Zerfällt beim Erhitzen in Alkohol und o-Phenylenharnstoff. Das salzsaure Salz giebt mit Kaliumnitrit (in wässerigen Lösungen) einen krystallinischen Niederschlag $C_9H_9N_3O_2$, der bei 73° schmilzt. — $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$. Grofse Tafeln; in Wasser ungemein löslich.

p-Nitro-o-Amidophenylurethan $C_9H_{11}N_3O_4 = C_2H_5O.CO.NH.C_6H_3(NO_2).NH_2$ ($NH:NH_2:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Lösen von p-Dinitrocarbanilsäureester $[NH.C_6H_3(NO_2)_2].CO_2.C_2H_5$ in heifser, dünner Schwefelammoniumlösung (HAGER, *B.* 17, 2630). — Orangerothe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Alkohol. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kalter Natronlauge. Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Alkohol und a-Nitrophenylenharnstoff.

o-Phenylenharnstoff (Oxymethenylphenylendiamin) $C_7H_6N_2O = C_6H_4\langle^{NH}_{NH}\rangle CO = C_6H_4\langle^{NH}_{N}\rangle C.OH$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Amidophenylurethan (RUDOLPH, *B.* 12, 1296). $C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4.NH_2 = C_2H_5.OH + C_6H_4.N_2H_2.CO$. Beim Erhitzen von o-Amidodiphenylharnstoff (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 221). $NH_2.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5 = C_6H_5.NH_2 + C_7H_6N_2O$. Durch Erhitzen des Aethyläthers $C_7H_5N_2O.C_2H_5$ (s. S. 886) mit konc. HCl, im Rohr (SANDMEYER, *B.* 19, 2654). —

Kleine Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 305° unter Braunfärbung. Schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in verdünnten Säuren.

Aethyläther $C_9H_{10}N_2O = C_6H_4\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 2 g o-Phenylendiamin und 3 g salzsauren o-Phenylendiamins in 40 g Wasser mit 5 g Imidokohlensäurediäthylester (SANDMEYER, *B.* 19, 2654). $C_6H_4(NH_2)_2.HCl + NH:C(OC_2H_5)_2 = C_7H_5N_2O.C_2H_5 + NH_4Cl + C_2H_5.OH$. — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 160°. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Die wässerige Lösung wird durch $HgCl_2$ gefällt.

Ein isomerer Phenylenharnstoff $OH.C_6H_4.NH(CN)$ (?) entsteht beim Entschwefeln von Oxyphenylthioharnstoff $OH.C_6H_4.NH.CS.NH_2$ (Bd. II, S. 460).

a-Nitrophenylenharnstoff $C_7H_5N_3O_3 = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CO$ (NH : NH : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Nitro-o-Amidophenylurethan über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit verdünnten Säuren (HAGER, *B.* 17, 2630). $C_2H_5O.CO.NH.C_6H_3(NO_2).NH_2 = C_2H_5.OH + C_7H_5N_3O_3$. — Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in kalter Natronlauge und in Alkohol.

o-Amidodiphenylharnstoff $C_{13}H_{13}N_3O = NH_2.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen einer Benzollösung von Phenylcarbimid in die Benzollösung von (etwas über 1 Mol.) Phenylendiamin (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 220). — Seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in Eisessig. Zersetzt sich bei etwa 183°, ohne zu schmelzen, in Anilin und o-Phenylenharnstoff $C_6H_4(NH)_2.CO$.

Phenylendicarbaminsäurediäthylester (Phenylendiurethan) $C_{12}H_{16}N_2O_4 = C_6H_4(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus o-Phenylendiamin und Chlorameisensäureäthylester bei 130° (SNAPE, *Soc.* 49, 259). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°.

Phenylendiharnstoff $C_8H_{10}N_4O_2 = C_6H_4(NH.CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Man vermischt die wässerigen Lösungen gleicher Gewichtstheile Phenylendiaminhydrochlorid und KCNO und krystallisirt die nach 1 Stunde ausgeschiedenen Krystalle aus verdünntem Weingeist um (LELLMANN, *B.* 16, 592). — Nadeln. Schmelzp.: 290°. Sublimirt in Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Phenylenthioharnstoff $C_7H_6N_2S = C_6H_4(NH)_2.CS$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von Phenylendiaminrhodanid auf 120—130° (LELLMANN, *A.* 221, 9). Man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser und nimmt das Ungelöste in Alkohol auf. Entsteht auch aus o-Phenylendiamin und $CSCl_2$ (BILLETER, STEINER, *B.* 20, 231). — Blätter (aus Ammoniak). Bräunt sich gegen 260° und schmilzt unter Zersetzung gegen 290° (L.); 298° (B., ST.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

o-Amidodiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{13}N_3S = NH_2.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Phenylsenföl in die warme Benzollösung von (etwas mehr als 1 Mol.) Phenylendiamin (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 212). — Glänzende Prismen (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Aether. Schmilzt theilweise gegen 141° und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Anilin und o-Phenylenthioharnstoff. $C_{13}H_{13}N_3S = C_6H_5.NH_2 + C_6H_4(NH)_2CS$.

Diallylphenylendithioharnstoff $C_{14}H_{18}N_4S_2 = C_6H_4(NH.CS.NH.C_3H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von o-Phenylendiamin mit Allylsenföl (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 201). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158,5°. Schwer löslich in Aether und Benzol, leicht in Eisessig. Zerfällt bei längerem Schmelzen unter Abspaltung von o-Phenylenthioharnstoff $C_6H_4(NH)_2.CS$.

Diphenylphenylendithioharnstoff $C_{20}H_{18}N_4S_2 = C_6H_4(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 2,16 g o-Phenylendiamin mit 5,4 g Phenylsenföl und 20 ccm Alkohol (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 200). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 290°, dabei in Thiocarbanilid und o-Phenylenthioharnstoff zerfallend.

o-Phenylensenföl $C_8H_4N_2S_2 = C_6H_4(N.CS)_2$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge, neben viel Phenylenthioharnstoff, aus o-Phenylendiamin und $CSCl_2$ (BILLETER, STEINER, *B.* 20, 231). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 59°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Ligroïn u. s. w.

Anhydrooxanilid $C_{14}H_{10}N_4 = C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle C.C\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Nitrooxanilid mit Eisessig und Zinn (HÜBNER, *A.* 209, 370). — Gelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Unzersetzt flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Aceton; unlöslich in Wasser, CS_2 und Ligroïn. — $C_{14}H_{10}N_4.2HCl + 2H_2O$. Dünne, gelbe Blättchen (aus verdünnter Salzsäure);

farblose Nadeln (aus starker Salzsäure). Giebt an Wasser alle Salzsäure ab. — $C_{14}H_{10}N_4 . H_2SO_4 + 2H_2O$. Platte Nadeln; in Wasser nicht sehr schwer löslich.



Dioxyäthenylphenylendiamin $C_8H_6N_2O_2 = \dot{C}O - \dot{N}H$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitroxanilsäure $CO_2H.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$ mit Zinn und Salzsäure (ASCHAN, *B.* 18, 2939). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Sublimirt, unter geringer Zersetzung, in Blättern. 1 Thl. löst sich in 5000 Thln. Wassers. Schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Leicht löslich in Kalilauge. Verbindet sich mit Essigsäure. — $Ba(C_8H_5N_2O_2)_2 + 2H_2O$. Undeutlich krystallinischer Niederschlag, erhalten aus dem Natriumsalz und $BaCl_2$.

Benzolsulfoamidoanilid $C_{12}H_{12}N_2SO_2 = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzolsulfo-o-Nitranilid $C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4(NO_2)$ mit Sn und HCl (LELLMANN, *A.* 221, 17). — Lange Nadeln (aus Alkohol von 50 %). Schmelzp.: 168°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Soda und Eisessig. — $C_{12}H_{12}N_2SO_2$. HCl. Grofse, derbe Krystalle.

Benzoylphenylendiamin $C_{13}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoyl-o-Nitranilid mit Schwefelammonium (MIXTER, *Am.* 6, 27). — Kleine Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzenylphenylenamidin $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_5.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoyl-o-Nitranilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 208, 302). — Glänzende, rhombische (?) Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 280°. Wenig löslich in Benzol, Chloroform und Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Benzoylchlorid ist selbst bei 260° ohne Einwirkung. Verbindet sich mit Aethyljodid erst zu einem Aethyl- und dann zu einem Diäthylderivat. Liefert mit Jodcyan Cyanbenzenylphenylenamidin (s. S. 888). — $C_{13}H_{10}N_2.HCl$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $(C_{13}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus gelben Nädelchen bestehend. — $C_{13}H_{10}N_2.HJ + H_2O$. Lange, hellgelbe Nadeln. — $C_{13}H_{10}N_2.HJ.J_2$. Entsteht beim Erhitzen der Base mit (6 At.) Jod und Alkohol (HÜBNER, *A.* 210, 347). Jodähnliche, grünlich schimmernde Blättchen. Verliert bei 230—235°, ehe es schmilzt, Jod. Auch bei anhaltendem Kochen entweichen (2 At.) Jod. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, unlöslich in Wasser, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol. — $C_{13}H_{10}N_2.HNO_3$. Lange Nadeln, kaum löslich in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{10}N_2)_2.H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — Das in langen Nadeln krystallisirende Oxalat ist sehr schwer löslich in Wasser.

Benzenyldimethylphenylenamidin $C_{15}H_{16}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N(CH_3)_2(OH)}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Das Superjodid dieser Base $C_{15}H_{15}N_2J.J_2$ entsteht beim Erhitzen von Benzenylphenylenamidin mit Methyljodid auf 180° (HÜBNER, *A.* 210, 355). — Die freie Base, aus dem Jodid durch Kalilauge abgeschieden, schmilzt bei 152°. Unlöslich in heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem, etwas löslich in Kalilauge. Schmeckt bitter. — $C_{15}H_{15}N_2Cl + H_2O$. Grofse, in Wasser leicht lösliche Tafeln, die an der Luft verwittern. — $(C_{15}H_{15}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag. — $C_{15}H_{15}N_2J$. Wird durch Kochen des Superjodids mit Alkohol und Bleioxydhydrat erhalten. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 280°. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in kochendem Alkohol. — $C_{15}H_{15}N_2J_3$. Lange, rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, sehr leicht in kochendem Eisessig. — $C_{15}H_{15}N_2.NO_3$. Krystalle. — $C_{15}H_{15}N_2.HSO_4 + H_2O$. Derbe Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Benzenyläthylphenylenamidin $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5.C\langle{}^{N(C_2H_5)}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Das jodwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von Benzenylphenylenamidin mit Aethyljodid auf 180° (HÜBNER, *B.* 9, 776). Beim Erhitzen von Benzenyldiäthylphenylendiaminchlorid oberhalb 200° (HOWE, *Am.* 5, 421). $C_{13}H_9N_2(C_2H_5)_2Cl = C_{13}H_9N_2(C_2H_5) + C_2H_5Cl$. — Scheidet sich aus den Lösungen meist flüssig aus, erstarrt aber, im völlig trockenen Zustande, krystallinisch und schmilzt dann bei 80—81° (HOWE). Aeufserst leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Wasser und Ligroïn. Schwächere Base als Benzenyldiäthylenphenylenamidin; schon beim Kochen der Salze mit verdünnten Säuren tritt Zersetzung ein unter Bildung von Benzenylphenylenamidin.

Salze: HOWE. — $C_{15}H_{14}N_2.HCl + 3H_2O$. Feine, kurze Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{15}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinscher Niederschlag. Unlöslich in Benzol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn; wenig löslich in kochendem Wasser, Alkohol und

Aceton. — $C_{15}H_{14}N_2.HNO_3 + H_2O$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 155°. — $(C_{15}H_{14}N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln, in Wasser leicht löslich (HÜBNER).

Benzenyldiäthylphenylenamidin $C_{17}H_{20}N_2O = C_7H_5\langle{}^{N(C_2H_5)_2.OH}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Das Superjodid entsteht beim Erhitzen von Benzenylphenylenamidin mit Aethyljodid auf 200—210° (HÜBNER, *A.* 210, 358). Erhitzt man das Gemenge auf 120°, so entsteht kein Superjodid (HOWE, *Am.* 5, 419). $2C_{13}H_{10}N_2 + 2C_2H_5J = C_{17}H_{19}N_2J + C_{13}H_{10}N_2.HJ$. Aus dem Gemenge der Hydrojodide wird, durch Soda, blos Benzenylphenylenamidin gefällt. — Die freie Base, aus dem Jodid durch Kali abgeschieden, bildet kleine, glänzende, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in Aether, Aceton und in kaltem Alkohol; zerfliefst in Benzol und $CHCl_3$. Schmeckt sehr bitter. Die Salze werden durch NH_3 und Soda, selbst bei 100°, nicht zerlegt; auch Kalilauge entzieht ihnen, in der Kälte, keine Säure, wohl aber in der Hitze. — $C_{17}H_{19}N_2Cl + 2H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Verwittert über H_2SO_4. — $(C_{17}H_{19}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{17}H_{19}N_2J$. *Bildung.* Beim Kochen des Trijodids mit Alkohol und $Pb(OH)_2$. — Nadeln. Löst sich leicht in Wasser und zersetzt sich sehr langsam unter Abgabe von HJ. Hält $1H_2O$ (HOWE). — $C_{17}H_{19}N_2J_3$. Dunkelbraunrothe Tafeln (aus Alkohol + $CHCl_3$); hellbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol. — Das Nitrat ist ölig. — $C_{17}H_{19}N_2.HSO_4 + H_2O$. Tafeln.

Benzenylisoamylphenylenamidin $C_{18}H_{20}N_2 = C_6H_5.C\langle{}^{N(C_5H_{11})}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzenylphenylenamidin mit Isoamyljodid auf 180° entsteht das jodwasserstoffsaure Salz des Benzenylisoamylphenylenamidins und das Superjodid des Diisoamylderivates. Heifses Wasser nimmt nur den ersteren Körper auf (HÜBNER, *A.* 210, 349). — Kleine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). — $C_{18}H_{20}N_2.HCl$. Lange, in Wasser schwer lösliche Nadeln. — $C_{18}H_{20}N_2.HJ$. Lange, hellgelbe, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln. Schmeckt sehr bitter. — $C_{18}H_{20}N_2HNO_3$. — $C_{18}H_{20}N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Benzenyldiisoamylphenylendiamin $C_{23}H_{32}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N(C_5H_{11})_2(OH)}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Das Superjodid entsteht aus Benzenylphenylenamidin und Isoamyljodid bei 160—165° (HÜBNER, *A.* 210, 363). — Die freie Base, aus dem Nitrat durch KOH abgeschieden, krystallisirt aus Alkohol in derben, glasglänzenden Krystallen. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 80—81°. Die erstarrte Substanz schmilzt bei abermaligem Erhitzen bei 91—92°, und wird sie jetzt abgekühlt und zum Erstarren gebracht, so schmilzt sie wieder bei 80—81°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; sehr leicht löslich in Benzol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn. — $C_{23}H_{31}N_2Cl.HCl + H_2O$ und $+ 3H_2O$. Krystalle. — $(C_{23}H_{31}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Blassorangegelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{23}H_{31}N_2J$. Hellgelbe Nadeln. — $C_{23}H_{31}N_2J_3$. Krystalle. Schmelzp.: 111—112°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und kochendem Eisessig, sowie in heifsem CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether. — $C_{23}H_{31}N_2(NO_3).HNO_3$. Dünne, breite Nadeln. Schmelzp.: 90°. In Salpetersäure viel schwerer löslich als in Wasser.

Benzenylbromphenylenamidin $C_{13}H_9BrN_2 = C_6H_5.C.N_2H.C_6H_3Br$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Benz-p-Brom-o-Nitranilid $C_6H_3(NO_2)Br.NH(C_7H_5O)$ (HÜBNER, *B.* 8, 564; 10, 1710). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Sehr beständig. — $C_{13}H_9BrN_2.HCl$. Feine Nadeln. In Wasser nicht sehr leicht löslich. — $C_{13}H_9BrN_2.HNO_3$. In Wasser schwer lösliche Flocken. — $C_{13}H_9BrN_2.H_2SO_4$. Sehr kleine Nadeln, in Wasser schwer löslich.

Benzenylnitrophenylenamidin $C_{13}H_9N_3O_2 = C_6H_5.C.N_2H(C_6H_3.NO_2)$. *Bildung.* Aus Benzenylphenylenamidin und sehr koncentrirter, rauchender Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 208, 308). — Gelbliche, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Sehr schwer löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, leicht in heifsem Eisessig und Alkohol. Sehr schwache Base.

Cyanbenzenylphenylenamidin $C_{14}H_9N_3 = C_6H_5.C\langle{}^{N(CN)}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Superjodid des Benzenylphenylendiamins $C_{13}H_{10}N_2.HJ.J_2$, beim Erhitzen von Benzenylphenylenamidin mit überschüssigem Jodcyan und viel Benzol auf 100° (HOWE, *Am.* 5, 415). Man filtrirt vom ausgeschiedenen Superjodid ab, verdunstet das Filtrat und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um. — Kleine, citronengelbe, glänzende Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 105,5° (kor.). Verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, äufserst leicht in $CHCl_3$, Aceton und Eisessig. Sehr wenig löslich in kaltem Ligroïn, unlöslich in Wasser. Sehr beständig.

Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge, unter Bildung von NH_3 und Benzenylphenylenamidin. Höchst koncentrirte Salzsäure wirkt bei 0° nicht ein. Beim Behandeln mit Natriumamalgam wird Benzenylphenylenamidin regenerirt.

Benzenylphenylenamidinsulfonsäure $C_{13}H_9N_2.SO_3H$ (Hübner). Sehr zersetzlich. Das Na- und Ba-Salz krystallisiren gut.

Tolenylphenylenamidin $C_{14}H_{12}N_2 = CH_3.C_6H_4.C\left\langle\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Aus o-Phenylendiamin und p-Toluylsäurechlorid oder besser durch Reduktion von p-Toluyl-o-Nitranilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_8H_7O)$ (Hübner, *A.* 210, 328). Durch Erhitzen von Ditoluyl-o-Phenylendiamin $C_6H_4(NH.C_8H_7O)_2$ mit koncentrirter Salzsäure auf 170° (Brückner, *A.* 205, 115). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 268°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Geht bei der Oxydation in die Säure $C_{14}H_{10}N_2O_2 = CO_2H.C_6H_4.C.N_2H(C_6H_4)$ (s. unten) über.

Salze: Brückner. — $C_{14}H_{12}N_2.HCl$. Feine Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in verdünnter Salzsäure. — $(C_{14}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{12}N_2.HNO_3$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure.

Phenylenamidin-p-Toluylsäure (Anhydrobenzamidotoluylsäure) $C_{14}H_{10}N_2O_2 + 1^1/_2H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}\right\rangle C.C_6H_4.CO_2H + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Durch Oxydation von Tolenylphenylenamidin $C_{14}H_{12}N_2$ mit Chromsäuregemisch (Stoddard, *B.* 11, 293; vgl. Hanemann, *B.* 10, 1712; Brückner, *A.* 205, 118; Hübner, *A.* 210, 337). — Feine Nadeln mit $1^1/_2H_2O$ (aus heifsem Wasser). Krystallisirt aus Alkohol in langen Nädelchen mit $2H_2O$. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem, leichter in Alkohol. Zerlegt Carbonate nur beim Kochen. Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser. — $K.C_{14}H_9N_2O_2 + 7H_2O$. Seideglänzende, lange Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Feine, in Wasser leicht lösliche Nädelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. Verliert über Schwefelsäure $5H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Weifser, in Wasser unlöslicher, gallertartiger Niederschlag.

Aethylester $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_{14}H_9N_2O_2.C_2H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 242—243° (Stoddard).

Keton (Anhydrotolylketamin) $C_{27}H_{18}N_4O = (C_6H_4.N_2H.C.C_6H_4)_2.CO$. *Bildung.* Bei der Destillation des Silbersalzes der Phenylenamidin-p-Toluylsäure (Stoddard, *B.* 11, 297; *A.* 205, 340; 210, 340). $2C_{14}H_9N_2O_2Ag = C_{27}H_{18}N_4O + CO_2 + Ag_2 + O$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 277°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in verdünnten Säuren, sehr leicht in Alkohol. — Zweisäurige Base. — $C_{27}H_{18}N_4O.2HCl + 2H_2O$. Lange, haarförmige Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser, fast unlöslich in koncentrirter Salzsäure. — $C_{27}H_{18}N_4O.2HCl.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Imidophenylbenzglykocyamidin $C_{14}H_{12}N_4O = C_6H_4\left\langle\begin{smallmatrix}NH.C(NH).NH\\NH.CO——C_6H_4\end{smallmatrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cyancarbimidamidobenzoësäure mit o-Phenylendiamin (Griess, *B.* 18, 2414). $CN.C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H + C_6H_4(NH_2)_2 = C_{14}H_{12}N_4O + CNH + H_2O$. — Sechsseitige Täfelchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in Alkalien. — $Ba(C_{14}H_{11}N_4O)_2$.

Di-p-Toluylphenylendiamin $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_6H_4(NH.C_8H_7O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Tolenylphenylamidin $C_6H_4.N_2H.C.C_6H_4.CH_3$, bei der Einwirkung von p-Toluylchlorid $C_8H_7O.Cl$ auf o-Phenylendiamin, in Gegenwart von Benzol (Brückner, *A.* 205, 114; Hübner, *A.* 210, 330). Man löst das Gemenge in Eisessig und fügt Wasser hinzu, wodurch nur das Toluidid gefällt wird. — Derbe Nadeln. Schmelzp.: 228°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Eisessig, unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 170°, in p-Toluylsäure und Tolenylphenylenamidin.

Oxybenzenylphenylenamidin $C_{13}H_{10}N_2O = OH.C_6H_4.C\left\langle\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Durch Reduktion von Salicyl-o-Nitranilid $OH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$ mit Zinn und Salzsäure (Mensching, *A.* 210, 345). — Nadeln. Schmelzp.: 222,5°. Destillirbar. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in Benzol, leicht in Alkohol und Aether. — $C_{13}H_{10}N_2O.HCl + H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in koncentrirter Salzsäure. — $(C_{13}H_{10}N_2O)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Kleine Nadeln, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Cyanderivate des o-Phenylendiamins. **o-Phenylendiamincyanid** $C_8H_8N_4 = C_6H_8N_2(CN)_2 = C_6H_4\left\langle\begin{smallmatrix}NH.C:NH\\NH.\dot{C}:NH\end{smallmatrix}\right.$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine koncentrirte, alkoholische Lösung von o-Phenylendiamin (Bladin, *B.* 18, 672). Die nach

einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle werden aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt. — Blassgelbe, rhombische Tafeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Schmilzt nicht bei 280°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, zunächst in NH_3 und die Verbindung $C_8H_7N_3O$, während mit HCl bei 150° Dioxychinoxalin und NH_3 enstehen. — $C_8H_8N_4.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Goldgelbe Blättchen, erhalten durch Versetzen einer Lösung des Cyanids in Alkohol mit HCl und $PtCl_4$. Wird durch Wasser in das Salz $(C_8H_8N_4.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$ umgewandelt, das gelbe, mikroskopische Nadeln bildet.

Verbindung $C_8H_7N_3O = C_6H_4<\begin{matrix}NH.C:NH\\ N:\dot{C}.OH\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen, auf dem Wasserbade, von o-Phenylendiamincyanid mit verdünnter HCl (BLADIN, *Bl.* 42, 110). $C_8H_8N_4 + H_2O = C_8H_7N_3O + NH_3$. Die saure Lösung wird mit NH_3 gefällt. — Kleine Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Sublimirbar. Aeufserst wenig löslich in Wasser und Alkohol. Schwache Base. Löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar.

Dioxychinoxalin $C_8H_6N_2O_2 + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}N:C.OH\\ N:\dot{C}.OH\end{matrix} + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Phenylendiamincyanid mit Salzsäure, im Rohr, auf 150° (BLADIN, *B.* 18, 674). — Lange Nadeln. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Schmilzt nicht bei 290°. Wenig löslich in Wasser. Schwache Säure.

o-Phenylendiamin und Jodcyan. **Base** $C_{13}H_{12}N_4 = (C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix})_2.C$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von o-Phenylendiamin mit Jodcyan (HÜBNER, FRERICHS, *B.* 9, 778). $2C_6H_8N_2 + CNJ = C_{13}H_{12}N_4 + NH_4J$. — Lange, goldgelbe Nadeln. Sublimirt in rothen Nadeln. Sehr löslich in Alkohol. — $C_{13}H_{12}N_4.2HCl$. Violette Blättchen. — $C_{13}H_{12}N_4.HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, schwarzblaue Nadeln; viel schwerer löslich als das zweifach saure Salz. — $C_{13}H_{12}N_4.2HNO_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, schwarzblaue Nadeln. — $C_{13}H_{12}N_4.H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, dunkelblaue Oktaëder.

Benzoylderivat $C_{20}H_{16}N_4O = C_{13}H_{11}N_4(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Base mit Benzoylchlorid auf 150° (H., F.). — Kleine, gelbe Nadeln.

Nitrosoderivat $C_{13}H_8N_6O_3 = O<\begin{matrix}N.C_6H_4.N(NO)\\ \dot{N}.C_6H_4.N(NO)\end{matrix}>C$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in die, mit Wasser angerührte, Base $C_{13}H_{12}N_4$ und Kochen des Gemisches (HÜBNER, *B.* 10, 1716). — Mikroskopische, rothe Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in heifsem Eisessig. Leicht löslich in Alkalien.

Aldehydine. **Phenylfurfuraldehydin** $C_{16}H_{12}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Schütteln einer Lösung von 1 Thl. salzsaurem o-Phenylendiamin in 5 Thln. Wasser mit (2 Mol.) Furfurol scheidet sich das salzsaure Salz des Aldehydins aus (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 11, 1655). $C_6H_4(NH_2)_2.2HCl + 2C_5H_4O_2 = C_6H_4.N_2(C_5H_4O)_2.HCl + HCl + 2H_2O$. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95—96°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. — $(C_{16}H_{12}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen. — $C_{16}H_{12}N_2O_2.HNO_3$. Schwer lösliche Nadeln (charakteristisches Salz). — $C_{16}H_{12}N_2O_2.H_2SO_4$.

Das **Jodmethylat** $C_{16}H_{12}N_2O_2.CH_3J$ entsteht leicht aus der freien Base und Methyljodid bei 100° (L., E.). — Längliche Prismen. Schmelzp.: 192—193°.

Jodäthylat $C_{16}H_{12}N_2O_2.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus $C_{16}H_{12}N_2O_2$ und C_2H_5J (L., E.). — $(C_{16}H_{12}N_2O_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$.

Phenylbenzaldehydin $C_{20}H_{16}N_2 = C_6H_4.N_2(CH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Man schüttelt eine Lösung von 1 Thl. salzsaurem o-Phenylendiamin in 10 Thln. Wasser mit (2 Mol.) Benzaldehyd (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 11, 1653). — Sechsseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133—134°. Wenig löslich in kaustischen Alkalien, leicht in Alkohol und Benzol. — $C_{20}H_{16}N_2.HCl$. Prismen, in Wasser nicht leicht löslich. — $(C_{20}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. — $C_{20}H_{16}N_2.HNO_3$. Prismen, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — $C_{20}H_{16}N_2.H_2SO_4$.

Jodmethylat $C_{20}H_{16}N_2.CH_3J$. Prismen (L., E.).

Jodäthylat $C_{20}H_{16}N_2.C_2H_5J$. Prismen. Schmelzp.: 211—213° (L., E.). In Alkohol und heifsem Wasser leicht löslich.

Phenylanisaldehydin $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_6H_4.N_2.(CH.C_6H_4.OCH_3)_2$. *Bildung.* Durch Versetzen von Anisaldehyd mit einer verdünnten, wässerigen Lösung (1 Thl. Salz auf 12 Thle. Wasser) von salzsaurem o-Phenylendiamin und etwas Alkohol (RÜGHEIMER, LADENBURG, *B.* 11, 1660). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128,5—129°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser schwer löslich.

Glykose und o-Phenylendiamin. a. **Glykodiamidobenzol** $C_{12}H_{16}N_2O_5 = C_6H_4(NH)_2.C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Entsteht neben der Verbindung $C_{12}H_{14}N_2O_4$, wenn man eine koncentrirte wässerige Lösung von Glykose mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von 1 Mol. o-Phenylendiaminacetat einen Monat lang bei 30° stehen lässt (GRIESS, HARROW, *B.* 20, 2208). Man ersetzt von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser. Erst krystallisirt die Verbindung $C_{12}H_{14}N_2O_4$ aus. — Schmale Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether. Wird durch Kochen mit Säuren und Alkalien nicht verändert. — Kräftige Base.

Anhydrid $C_{12}H_{14}N_2O_4 + 2H_2O = C_6H_4\langle{N:CH \atop N:\dot{C}[CH.OH]_3.CH_2.OH} + 2H_2O$. *Bildung.* Siehe Glykodiamidobenzol. Entsteht auch bei kurzem Kochen von Diglykodiamidobenzol mit sehr verdünnter Essigsäure (GRIESS, HARROW). Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Glykoson $C_6H_{10}O_6$ mit o-Phenylendiamin (E. FISCHER, *B.* 22, 93). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit HCl oder Barytwasser. Schmeckt bitter. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

b. **Diglykodiamidobenzol** $C_{18}H_{28}N_2O_{10} + 2H_2O = C_6H_4(N.C_6H_{12}O_5)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Durch Verdampfen der wässerigen Lösung von 1 Mol. o-Phenylendiamin und 2 Mol. Glykose (GRIESS, HARROW, *B.* 20, 2207). Man versetzt den Rückstand mit starkem Alkohol und krystallisirt die gefällte Verbindung aus Wasser um. — Feine Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol und Aether. Schmeckt sehr bitter. Linksdrehend. Wird durch Erhitzen mit Alkalien und Säuren leicht zersetzt. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid stark gelbroth gefärbt.

Arabinodiamidobenzol $C_{11}H_{14}N_2O_4 = C_6H_4(NH)_2.C_5H_8O_4$. *Bildung.* Bei wiederholtem Abdampfen der neutralen (oder auch mit etwas Essigsäure versetzten) Lösungen von o-Phenylendiamin und (2 Mol.) Arabinose (GRIESS, HARROW, *B.* 20, 3112). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. Schwer löslich in heißem Wasser und noch schwerer in Alkohol; unlöslich in Aether. Löslich in Kalilauge. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge oder mit koncentrirter Salzsäure. — $C_{11}H_{14}N_2O_4.HCl$. Blättchen (aus verdünnter heißer HCl). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_{11}H_{14}N_2O_4.HBr$. Gleicht dem Hydrochlorid.

Galaktodiamidobenzol $C_{12}H_{16}N_2O_5$. *Bildung.* Aus Galaktose und o-Phenylendiamin, wie bei Arabinodiamidobenzol (GRIESS, HARROW, *B.* 20, 3116). — Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 246°. Schwer löslich in heißem Wasser und noch schwerer in starkem Alkohol. Unlöslich in Aether. — $C_{12}H_{16}N_2O_5.HCl + 1^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_{16}N_2O_5.HBr$. Kleine Nadeln oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in HCl.

Dioxychinonphenazin $C_{12}H_6N_2O_4 = C_6H_4\langle{N \atop N}\rangle C_6(OH)_2O_2$. *Bildung.* Beim Vermischen einer Lösung von rhodizonsaurem Natrium in verd. HCl mit (1 Mol.) o-Phenylendiaminsulfat (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1227). — Rothbraune Nadeln. Sehr schwer löslich. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Dichinoylphenazin übergeführt.

Sulfonsäure $C_{12}H_6N_2SO_7 = SO_3H.C_6H_3.N_2.C_6H_2O_4$. *Bildung.* Aus rhodizonsaurem Natrium und o-Phenylendiaminsulfonsäure (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1229). — Braungelbe Nadeln.

Dichinoylphenazin $C_{12}H_4N_2O_4 + 3H_2O = C_6H_4\langle{N \atop N}\rangle C_6O_4 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dioxychinonphenazin $C_{12}H_6N_2O_4$ mit verdünnter HNO_3 oder mit $FeCl_3$ (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1228). — Gelbliche Nadeln. Verliert das Krystallwasser nicht bei 100°. Wenig löslich in Wasser und Eisessig. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Wird von SO_2 zu Dioxychinonphenazin reducirt. Verbindet sich mit o-Phenylendiamin zu Benzoltriphenazin $C_{24}H_{12}N_6$.

Benzoltriphenazin $C_{24}H_{12}N_6 = C_6H_4\langle{N \atop N}\rangle C_6(\langle{N \atop N}\rangle C_6H_4)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dichinoylphenazin mit einer verdünnten, wässerigen Lösung von (2 Mol.) o-Phenylendiaminsulfat (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1228). — Grünlichgelbe Nädelchen. Nicht schmelzbar. Sublimirt theilweise unzersetzt. Fast unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Löst sich ziemlich leicht in heißem Anilin und krystallisirt daraus in anilinhaltigen röthlichbraunen Nadeln.

Retenchinoxalin $C_{24}H_{20}N_2 = C_{16}H_{16}\langle{C:N \atop C:N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Vermischen einer Eisessiglösung von 1 Mol. Retenchinon mit der alkoholischen Lösung von 1 Mol.

Phenylendiamin (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 123). $C_{18}H_{16}O_2 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_{24}H_{20}N_2 + 2H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 164°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelvioletter Farbe.

Amidoazophenylen (Azimidobenzol) $C_6H_5N_3 = C_6H_4\langle{}^{NH}_{N}\rangle N = C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle NH$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer sehr verdünnten Lösung von schwefelsaurem o-Phenylendiamin mit verdünnter Kaliumnitritlösung (LADENBURG, *B.* 9, 222). $C_6H_8N_2 + HNO_2 = C_6H_5N_3 + 2H_2O$. Beim Versetzen von salzsaurem o-Phenylendiamin mit p-Diazobenzalsulfonsäure (GRIESS, *B.* 15, 2195). $C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_4N_2SO_3 = C_6H_5N_3 + NH_2.C_6H_4.SO_3H$. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 98,5°.

p-Bromazimidobenzol $C_6H_4BrN_3$. *Bildung.* Man versetzt 20 g p-Brom-m-Nitroacetanilid, gelöst in 150 g warmem Alkohol (von 30%), mit 20 g Eisenpulver und allmählich mit verdünnter Essigsäure, verdünnt, nach beendeter Reduktion, mit heifsem Wasser und fällt mit Soda. Man filtrirt heifs, säuert das Filtrat mit HCl an und fällt mit $NaNO_2$ (ZINCKE, ARZBERGER, *A.* 249, 360). Das ausgeschiedene Acetbromazimidobenzol wird durch Kochen mit konc. HCl versetzt, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit NH_3 übersättigt und mit Essigsäure gefällt. — Krystallisirt aus Benzol in benzolhaltigen Blättchen, welche erst bei 100° alles Benzol verlieren. Schmelzp.: 158—159°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Natron; wird aus der Natronlösung durch CO_2 gefällt. — $Na.C_6H_3BrN_3$. Zerfliefsliche Krystallmasse. Unzersetzt löslich in Wasser und Alkohol. — Ag.A. Amorpher Niederschlag. — $C_6H_4BrN_3.HCl$. Nadeln. Giebt an Wasser die Säure ab. — $(C_6H_4BrN_3.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag.

Methylbromazimidobenzol $C_7H_6BrN_3 = C_6H_3BrN_3.CH_3$. *Bildung.* Das Dimethylderivat $C_6H_3BrN_3(CH_3)_2J$ zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, in CH_3J und Methylbromazimidobenzol (ZINCKE, ARZBERGER, *A.* 249, 364). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 79—80°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_7H_6BrN_3.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag.

Dimethylbrombenzolazammoniumjodid $C_8H_9BrN_3J = C_6H_3BrN_3(CH_3)_2J$. *Bildung.* Aus Bromazimidobenzol oder Acetbromazimidobenzol und CH_3J (ZINCKE, ARZBERGER, *A.* 249, 366). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 220°, unter Verlust von CH_3J. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $C_8H_9BrN_3J_3$. Braune, metallglänzende Krystalle. Schmelzp.: 142—143°. — $C_6H_3BrN_3(CH_3)_2Cl$. *Bildung.* Aus dem Jodid und AgCl. — Nadeln. Schmilzt bei 204° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_8H_9BrN_3Cl.ClJ$. Kleine, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 186—187°. — $(C_8H_9BrN_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 229°. — $C_6H_3BrN_3(CH_3)_2Br$. Feine Nadeln. Schmilzt bei 206° unter Abspaltung von CH_3Br. — $C_8H_9BrN_3Br_3$. Feine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 167°.

Benzylbromazimidobenzol $C_{13}H_{10}BrN_3 = C_6H_3BrN_3.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Dibenzylderivat, bei 6stündigem Erhitzen auf 100° von 2 Thln. Bromazimidobenzol mit 3 Thln. Benzylchlorid und 3 Thln. Holzgeist (ZINCKE, ARZBERGER, *A.* 249, 367). Man verjagt das überschüssige Benzylchlorid, löst den Rückstand in Aether und schüttelt die Lösung mit Wasser, welches das Dibenzylderivat aufnimmt. — Feine, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 108°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. — $(C_{13}H_{10}BrN_3Cl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag.

Jodmethylat $C_{14}H_{13}BrN_3J = C_6H_3BrN_3(C_7H_7).CH_3J$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153—154° (Z., A.).

Dibenzylbrombenzolazammoniumchlorid $C_{20}H_{17}BrN_3Cl = C_6H_3BrN_3(CH_2.C_6H_5)_2Cl$. *Bildung.* Siehe Benzylbromazimidobenzol (ZINCKE, ARZBERGER, *A.* 249, 368). — $(C_{20}H_{17}BrN_3Cl)_2.PtCl_4$. Röthlicher, krystallinischer Niederschlag.

Trichlorbromazimidobenzol $C_6HCl_3BrN_3$. *Bildung.* Man kocht das Acetylderivat des Bromazimidobenzols, mit HCl bis Lösung erfolgt, setzt dann HNO_3 hinzu und kocht, bis ein krystallinischer Körper sich ausscheidet. Dann fällt man mit Wasser (ZINCKE, ARZBERGER, *A.* 249, 371). — Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 246—250°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Löst sich in Soda. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $Na.C_6Cl_3BrN_3$. Krystallinisch, in Wasser löslich. Wird durch CO_2 nicht zersetzt.

Methyltrichlorbromazimidobenzol $C_7H_3Cl_3BrN_3 = C_6Cl_3BrN_3.CH_3$. *Bildung.* Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 100° von Trichlorbromazimidobenzol mit CH_3Br und Holzgeist (ZINCKE, ARZBERGER, *A.* 249, 372). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Unlöslich in Wasser.

Dimethyltrichlorbrombenzolazammoniumjodid $C_8H_6Cl_3BrN_3J = C_6Cl_3BrN_3(CH_3)_2J$.

Bildung. Bei 16—20stündigem Erhitzen auf 100° von Trichlorbromazimidobenzol mit CH_3J und Holzgeist (ZINCKE, ARZBERGER). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in Wasser.

o-Phenylendiaminsulfonsäuren $C_6H_8N_2SO_3$. a. α-Säure $C_6H_8N_2SO_3 + 1^1/_2H_2O = C_6H_3(NH_2)_2(SO_3H) + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung von o-Dinitrobenzolsulfonsäure mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der Lösung und Fällen mit Essigsäure (SACHSE, *A.* 188, 148). — Lange, rhombische Säulen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10° 1,04 g trockene Säure. Leicht löslich in heißem Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Reagirt stark sauer, giebt aber mit Basen schlecht charakterisirte Verbindungen. Vereinigt sich leicht mit Mineralsäuren. Geht beim Kochen mit salpetriger Säure und Bromwasserstoff in (v-)o-Dibrombenzolsulfonsäure über. — $C_6H_7N_2(SO_3H).HCl$. Röthliche Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_8N_2SO_3.HCl.SnCl_2$. *Bildung.* Aus o-Dinitrobenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure. — Kleine Nadeln. — $C_6H_8N_2SO_3.HBr$. — $(C_6H_8N_2SO_3)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Tafeln, sehr löslich in Wasser. — $C_6H_8N_2SO_3.H_2SO_4 + ^1/_2H_2O$. Kleine, vierseitige Prismen.

b. a-Säure ($NH_2 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln der entsprechenden o Nitrodiazobenzolsulfonsäure mit $SnCl_2$ und HCl (NIETZKI, LERCH, *B.* 21, 3221). — Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ rothbraun gefärbt. — $Na.\bar{A} + H_2O$.

o-Diamidobenzolsulfonsäure (identisch mit der α-Säure (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von salzsaurem o-Phenylendiamin mit $7^1/_2$ Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100° oder aus Nitranilinsulfonsäure (erhalten aus o-Nitranilin und $H_2S_2O_7$) mit Zinn und Salzsäure (POST, HARDTUNG, *A.* 205, 96). — Sehr kleine Nadeln. Schmilzt nicht unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Braune, derbe Nadeln (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Hellbraune, dünne, vierseitige Tafeln, in Wasser sehr leicht löslich.

2. **m-Phenylendiamin** $C_6H_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Dinitrobenzol oder m-Nitranilin mit Essigsäure und Eisen (HOFMANN, *J.* 1861, 512; 1863, 422) oder besser mit Zinn und Salzsäure (GERDEMANN, *Z.* 1865, 51). Bei der Reduktion von (a-)Brom-m-Dinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure (ZINCKE, SINTENIS, *B.* 5, 792). Beim Glühen von (s-)m-Diamidobenzoësäure mit Baryt (WURSTER, AMBÜHL, *B.* 7, 214). Beim Behandeln von (a-)m-Dinitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, *B.* 7, 149). — *Darstellung.* Man reducirt m-Dinitrobenzol mit Zinn und Salzsäure, fällt das Zinn mit H_2S aus, übersättigt die Lösung mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Man reinigt die Base durch fraktionnirtes Destilliren (ZINCKE, SINTENIS). Man reibt das trockne salzsaure Salz mit Baryt zusammen und glüht das Gemenge in Verbrennungsröhren (WURSTER). — Scheidet sich aus den Lösungen meist ölig aus und erstarrt erst nach längerer Zeit oder sofort, wenn man das ölige Phenylendiamin mit einem Krystall der Base berührt. Hemimorphe, rhombische Krystalle, die manchmal Krystallwasser enthalten (LEHMANN, *J.* 1882, 369). Schmelzp.: 63° (HOFMANN). Siedep.: 276—277° (i. D.) (Z., S.), 287° (HOFMANN). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Versetzt man salzsaures Phenylendiamin mit salzsaurer Kupferchlorürlösung und dann mit $NaNO_2$, so entsteht m-Dichlorbenzol (SANDMEYER, *B.* 17, 2652). Beim Erhitzen von m-Phenylendiamin mit m-Dinitrobenzol, Glycerin und H_2SO_4 entsteht Phenanthrolin $C_{12}H_8N_2$. — $C_6H_8N_2.2HCl$. Feine Nadeln (H.). — $C_6H_8N_2.2HCl + 2SnCl_2$ (bei 100°). *Bildung.* Aus m-Dinitrobenzol, Zinn und Salzsäure (GERDEMANN, *Z.* 1865, 51). Krystalle. — $C_6H_8N_2.2HCl.SnCl_4$. *Bildung.* Aus Brom-m-Dinitrobenzol, Zinn und Salzsäure (ZINCKE, SINTENIS). — Gelbliche Prismen. — $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4$. Kleine, gelbe Nadeln (W.). — $C_6H_8N_2.H_2SO_4$ (H.).

m-Phenylendiamin und salpetrige Säure. Nach HOLLEMANN (*Z.* 1865, 557) entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine verdünnte Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin ein dunkelvioletter Niederschlag $C_{12}H_{10}N_4O_3$, der sich wenig in Wasser und noch weniger in Alkohol oder Aether löst. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure giebt er Anilin. — Versetzt man die verdünnte Lösung eines Phenylendiaminsalzes mit Kaliumnitrit, so bildet sich ein brauner Niederschlag (Phenylenbraun). Derselbe besteht aus drei Körpern, von denen Triamidoazobenzol $C_{12}H_{13}N_5$ das Hauptprodukt bildet.

Eine Lösung von m-Phenylendiamin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz äußerst geringer Mengen von salpetriger Säure (0,1 mg im Liter) gelb. (Aeußerst empfindliche Reaktion auf salpetrige Säure; quantitative, kolorimetrische Bestimmung dieser Säure) (GRIESS, *B.* 11, 625; TIEMANN, PREUSSE, *B.* 11, 628).

Chlorphenylendiamin $C_6H_7ClN_2 = C_6H_3Cl(NH_2)_2(NH_2 : NH_2 : Cl = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Aus Chlor-m-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 50°) mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN,

KURBATOW, *A.* 197, 76). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, sehr schwer in Ligroïn.

Dibromphenylendiamin $C_6H_6Br_2N_2 = C_6H_2Br_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von m-Phenylendiamin mit Bromwasser (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 555). — Dunkelbrauner Niederschlag. Lässt sich aus Weingeist umkrystallisiren. Nicht sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, wenig oder gar nicht in Aether.

Nitrophenylendiamin $C_6H_7N_3O_2 = C_6H_3(NO_2)(NH_2)_2$. *Bildung.* Man trägt eine Lösung von Diacetylphenylendiamin in Eisessig in rauchende Salpetersäure ein und zerlegt das gebildete Mononitroderivat durch koncentrirte Natronlauge, in der Kälte (BARBAGLIA, *B.* 7, 1259). — Gelbrothe Prismen. Schmelzp.: 161°. Löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Aether. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit Natron, in NH_3 und Nitro-o-Amidophenol.

Dinitrophenylendiamin $C_6H_6N_4O_4 = C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$. a. α-Derivat ($NH_2 : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:3:4:5$) (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Diacetyldinitrophenylendiamin mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O) auf dem Wasserbade. Man fällt die Lösung durch Wasser (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 20, 334). — Orangegelbe, kugelige Aggregate (aus Eisessig). Schmilzt gegen 300°. Wenig löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig. Wird durch Sn und HCl zu Tetraamidobenzol reducirt.

b. v-Dinitrophenylendiamin ($NH_2:NO_2:NH_2:NO_2 = 1:2:3:4$). *Bildung.* Bei 20stündigem Erhitzen auf 115° von 4 g Dinitroresorcin und 15 ccm Ammoniak (von 27 %) (BARR, *B.* 21, 545). — Hellgelbbraune Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter partieller Zersetzung gegen 250°. Schwer löslich in kochendem Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von koncentrirter Kalilauge nicht in Dinitroresorcin umgewandelt.

Trinitrophenylendiamin $C_6H_5N_5O_6 = C_6[NH_2.NO_2.NH_2.NO_2.H.NO_2]$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von Styphninsäurediäthyläther $C_6H(NO_2)_3.(OC_2H_5)_2$ mit alkoholischem Ammoniak (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 260; BARR, *B.* 21, 1546). — Gelbe Krystallkörner (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 250°. Schwer löslich in Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, in NH_3 und Styphninsäure.

Chlornitrophenylendiamin $C_6H_6ClN_3O_2 = C_6H_2Cl(NO_2)(NH_2)_2(NH_2:NO_2:NH_2:Cl = 1:2:3:5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitro-(s-)Trichlorbenzol mit alkoholischem Ammoniak auf 200° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 233). — Rothe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 192—194°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Essigsäure (von 50 %) oder Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

Bromnitrophenylendiamin $C_6H_6BrN_3O_2 = C_6H_2Br(NO_2)(NH_2)_2$ ($NH_2:NO_2:NH_2:Br = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitro-(s-)Tribrombenzol mit alkoholischem Ammoniak auf 170—180° (KÖRNER, *G.* 4, 423). — Orangerothe, goldglänzende Nadeln. Erweicht und zersetzt sich bei 163°. Giebt mit Aethylnitrit p-Bromnitrobenzol.

Methylphenylendiamin $C_7H_{10}N_2 = NH_2.C_6H_4.NH(CH_3)$. *Bildung.* Durch Reduktion von m-Nitromethylanilin $C_6H_4(NO_2).NH(CH_3)$ (NÖLTING, STRICKER, *B.* 19, 549). — Flüssig. Siedep.: 265—270°.

Durch abwechselndes Behandeln von m-Phenylendiamin mit Methyljodid und Silberoxyd wird schliefslich das in leicht löslichen Blättchen krystallisirende Hexamethyljodür $C_6H_4N_2(CH_3)_6J_2$ erhalten. Als Zwischenprodukt bildet sich Tetramethylphenylendiamin $C_6H_4N_2(CH_3)_4$, das mit Methyljodid zunächst das schwer lösliche Pentamethyljodür $C_6H_4N_2(CH_3)_5J$ liefert. Letzteres verbindet sich mit HJ zu $C_6H_4N_2(CH_3)_5.HJ_2$ (HOFMANN, *J.* 1863, 422).

Trinitrodimethylphenylendiamin $C_8H_9N_5O_6 = C_6H(NO_2)_3(NH.CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Kochen des Pentanitroderivates $C_6H(NO_2)_3[N(CH_3).NO_2]_2$ mit Phenol (ROMBURGH, *R.* 7, 5). Man fällt die Lösung durch Alkohol. Entsteht auch aus Trinitroresorcindiäthyläther und Methylamin (ROMBURGH). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Phenol). Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, in Methylamin und Trinitroresorcin.

Pentanitrodimethylphenylendiamin $C_8H_7N_7O_{10} = C_6H(NO_2)_3[N(CH_3).NO_2]_2$. *Bildung.* Beim Kochen von s-Dimethylphenylendiamin $C_6H_4(NH.CH_3)_2$ mit rauchender Salpetersäure (ROMBURGH, *R.* 6, 251). Entsteht auch beim Eingiefsen einer Lösung von 1 Vol. Tetramethylphenylendiamin $C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$ in 2 Vol. Vitriolöl in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und darauf folgendes Kochen (R., *R.* 7, 3). — Krystalle. Zersetzt sich gegen 205°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; etwas löslich in siedendem Toluol, leicht in siedendem Eisessig. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht Methylamin.

m-Amidodimethylanilin $C_8H_{12}N_2 = NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von m-Nitrodimethylanilin mit Eisenfeile und Salzsäure (GROLL, *B.* 19, 200;

STÄDEL, BAUER, *B.* 19, 1945). — Bleibt bei — 15° flüssig. Siedep.: 268—270°; spec. Gew. = 0,995 bei 25° (GR.). Siedep.: 258° (ST., B.). — $C_8H_{12}N_2.2HCl$. Prismen.

Nitrosotrinitrotrimethylphenylendiamin $C_9H_{10}N_6O_7 = C_6H(NO_2)_3N_2(CH_3)_3(NO)$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Tetramethylphenylendiamin mit Salpetersäure (WURSTER, MORLEY, *B.* 12, 1815). — Gelb, krystallinisch. Schmelzp.: 132°.

Tetramethylphenylendiamin $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von (1 Thl.) m-Phenylendiamin mit (1 Thl.) Salzsäure und (2 Mol.) Holzgeist auf 180—190° (WURSTER, MORLEY, *B.* 12, 1814). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei — 2°; Siedep.: 266—267° (i. D.) bei 748 mm; spec. Gew. = 0,92 bei 15° (ROMBURGH, *R.* 7, 3). Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht Nitrosotrinitrotrimethylphenylendiamin. Liefert mit Salpeterschwefelsäure das Derivat $C_6H(NO_2)_3[N(CH_3)NO_2]_2$. — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl + 2H_2O$. Zerfließliche Krystalle.

Verbindung mit m-Dinitrobenzol $C_{10}H_6N_2.C_6H_4(NO_2)_2$. Dunkelgranatrothe Nadeln. Schmelzp.: 58° (ROMBURGH, *R.* 7, 3).

Verbindung mit s-Trinitrobenzol $C_{10}H_{16}N_2.C_6H_3(NO_2)_3$. Dunkle, stark glänzende Nadeln. Schmelzp.: 121° (ROMBURGH).

Dibromtetramethylphenylendiamin $C_{10}H_{14}Br_2N_2 = C_6H_2Br_2[N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Tetramethylphenylendiamin mit Brom (WURSTER, MORLEY). — Nicht unzersetzt siedendes Oel. — $C_{10}H_{14}Br_2N_2.HCl$.

Nitrosotetramethylphenylendiamin $C_{10}H_{15}N_3O = C_6H_3(NO)[N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Das Hydrochlorid dieser Base scheidet sich aus beim Eintröpfeln einer mäßig verdünnten Lösung von $NaNO_2$ in eine abgekühlte Lösung von Tetramethylphenylendiamin in verdünnter Salzsäure (WITT, *B.* 18, 877). — Braunes, allmählich erstarrendes Oel. — $C_{10}H_{15}N_3O.HCl$. Tiefgranatrothe, glänzende Nadeln. Löslich in Wasser mit weinrother Farbe.

Pentamethylphenylendiaminjodid $C_{11}H_{19}N_2J + H_2O = C_6H_4[N(CH_3)_2]_2.CH_3J + H_2O$. *Bildung.* Aus Tetramethylphenylendiamin und Methyljodid (WURSTER, MORLEY, *B.* 12, 1814). — Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt und zerfällt in seine Komponenten bei 192°. Das Jodid verbindet sich direkt mit Säuren.

Aethylphenylendiamin $C_8H_{12}N_2 = NH_2.C_6H_4.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitroäthylanilin (NÖLTING, STRICKER, *B.* 19, 547). — Flüssig. Siedep.: 276°. — $C_8H_{12}N_2.2HCl$.

m-Amidodiäthylanilin $C_{10}H_{16}N_2 = NH_2.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Reduktion von m-Nitrodiäthylanilin (GROLL, *B.* 19, 200). — Flüssig. Siedep.: 276—278°. — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl$. Blättchen (NÖLTING, STRICKER, *B.* 19, 550).

Dinitrophenylphenylendiamin $C_{12}H_{10}N_4O_4 = NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ (NH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von m-Phenylendiamin mit (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol (LEYMANN, *B.* 15, 1237). — Schmelzp.: 172°.

Chlornitrophenylphenylendiamin $C_{12}H_{10}ClN_3O_2 = NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_3Cl(NO_2)$ (NH: Cl : NO_2 = 1 : 3 : 6). *Bildung.* Aus m-Phenylendiamin und (a-)Chlor-o-Dinitrobenzol (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1158). — Karminrothe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem und in Aether. Fast unlöslich in Wasser.

Diphenylphenylendiamin $C_{18}H_{16}N_2 = C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei 20stündigem Erhitzen von 1 Mol. Resorcin mit 4 Mol. Anilin, 3—4 Mol. $CaCl_2$ und $^1/_2$ Mol. $ZnCl_2$ auf 210° (CALM, *B.* 16, 2795). — *Darstellung.* Man kocht das Produkt erst mit mäßig verdünnter Salzsäure, dann mit Natronlauge und krystallisirt es aus Alkohol um. Zur Reinigung löst man es in Benzol und fällt durch wenig Ligroïn. — Flache Nadeln. Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Leicht löslich in Aether und in heißem Benzol, sehr wenig in kaltem Alkohol und warmem Ligroïn. Die Lösung in Vitriolöl wird durch Natriumnitrit röthlich violettblau und durch etwas Salpeter gelblichgrün und dann blauviolett gefärbt. — $C_{18}H_{16}N_2.2HCl$. Fällt beim Einleiten von HCl in eine Benzollösung der Base in kleinen Nadeln aus.

Dinitrosoderivat $C_{18}H_{14}N_4O_2 = C_6H_4(N.NO,C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung der Base mit (2 Mol.) Salzsäure und dann mit etwas mehr als 2 Mol. Natriumnitrit und mit wenig Aether (CALM, *B.* 16, 2798). — Gelbe Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, kaum in Ligroïn. Löslich in Vitriolöl mit violettblauer Farbe.

Diacetylderivat $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_6H_4(N.C_6H_5,C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Aus der Base und Essigsäureanhydrid bei 130—140° (CALM, *B.* 16, 2797). — Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Sehr wenig löslich in Wasser und Ligroïn; ziemlich schwer in Alkohol und Aether, leichter in Benzol und $CHCl_3$.

Dibenzoylderivat $C_{32}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4(N.C_6H_5,C_7H_5O)_2$. Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 184° (CALM, *B.* 16, 2797). Leicht löslich in heifsem Benzol und in $CHCl_3$, weniger leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn.

Di-p-Tolylphenylendiamin $C_{20}H_{20}N_2 = C_6H_4(NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Bei 20—24 stündigem Erhitzen auf 240° von 1 Thl. Resorcin mit 4 Thln. p-Toluidin und 2 Thln. eines Gemisches aus 1 Thl. $ZnCl_2$ und 5 Thln. $CaCl_2$ (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 218). Man behandelt das Produkt mit warmer Salzsäure, kocht das Ungelöste mit koncentrirter Kalilauge und krystallisirt es dann aus Alkohol um. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 137°. Nicht unzersetzt destillirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. — $C_{20}H_{20}N_2.2HCl$. Körniges Krystallpulver, erhalten durch Einleiten von HCl in eine Benzollösung der Base. Wird durch Wasser leicht zersetzt.

Dinitrosoderivat $C_{20}H_{18}N_4O_2 = C_6H_4(N.NO,C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Ditolylphenylendiamin mit (1 Mol.) $NaNO_2$ (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 223). — Feine, gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Zersetzt sich unter Aufschäumen gegen 150°. Ziemlich wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Dimethylderivat $C_{22}H_{24}N_2 = C_6H_4(N.CH_3,C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Ditolylphenylendiamin, CH_3J und KOH bei 150° (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 223). — Flüssig. Siedet gegen 400°. Riecht nach Geranien.

Diacetylderivat $C_{24}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4(N.C_2H_3O,C_7H_7)_2$. *Bildung.* Durch Kochen von Ditolylphenylendiamin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 221). — Kleine, glänzende Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Aether, sehr wenig in Ligroïn.

Dibenzoylderivat $C_{34}H_{28}N_2O_2 = C_6H_4(N.C_7H_5O,C_7H_7)_2$. Nadeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152° (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 222). Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in Aether, reichlich in Benzol.

β-Dinaphtylphenylendiamin $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_4(NH.C_{10}H_7)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von m-Phenylendiamin mit β-Naphtol auf 200° (RUHEMANN, *B.* 14, 2655). — Violette, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Aethylendiphenylendiamin $C_{14}H_{18}N_4 + H_2O = C_2H_4(NH.C_6H_4.NH_2)_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dinitroäthylendiphenyldiamin $C_2H_4[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$ mit Sn und HCl (GATTERMANN, HAGER, *B.* 17, 779). — Silberglänzende Tafeln oder breite Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 107° unter Abgabe von Krystallwasser und theilweiser Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Wasser oder Alkohol u. s. w. Die Salze werden durch Spuren von salpetriger Säure intensiv braun gefärbt. — $C_{14}H_{18}N_4.4HCl$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Diformylphenylendiamin $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(NH.CHO)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. m-Phenylendiamin mit 7 Thln. Ameisensäure (von 16,3%) (TOBIAS, *B.* 15, 2447). — Kleine, stark lichtbrechende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, schwer in kaltem Alkohol.

Acetylphenylendiamin $C_8H_{10}N_2O = NH_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. *Darstellung.* Man kocht 2 Stunden lang (1 Mol.) Phenylendiamin mit (2 Mol.) Essigsäure, giefst die heifse Masse in eine Schale und fügt, nach dem Erkalten, 1 Mol. Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) hinzu. Man rührt gut durch und saugt nach einer Stunde das gebildete Hydrochlorid ab. Die Mutterlauge wird im Vakuum verdunstet. Das erhaltene Hydrochlorid löst man in Wasser, giebt (1 Mol.) $KHCO_3$ hinzu und schüttelt mit Aether aus (WALLACH, SCHULZE, *B.* 15, 3020). — Syrup, der im Exsiccator blätterig erstarrt. Ungemein löslich in Wasser. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 280°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkoholäther.

Dimethylacetylphenylendiamin $C_{10}H_{14}N_2O = N(CH_3)_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Dimethylphenylendiamin $N(CH_3)_2.C_6H_4.NH_2$ und Essigsäureanhydrid (STÄDEL, BAUER, *B.* 19, 1945). — Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 87°.

Diacetylphenylendiamin $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von m-Phenylendiamin mit Eisessig (BARBAGLIA, *B.* 7, 1257). — Kleine Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 191°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem und in Alkohol.

Diacetylnitrophenylendiamin $C_{10}H_{11}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Man giefst eine eisessigsaure Lösung von Diacetylphenylendiamin in rauchende Salpetersäure (BARBAGLIA). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 246°. In kaltem Wasser fast unlöslich, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und besonders in Eisessig.

Diacetyldinitrophenylendiamin $C_{10}H_{10}N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Diacetylphenylendiamin, gemengt mit 1/5 Thl. Harnstoffnitrat (NIETZKI, *B.* 20, 2114), in 6 Thle. eiskalte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,533

bei 15°) (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 20, 334). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 228°. Wird von Sn + HCl zu Diäthenylphenylenamidin umgewandelt.

Phenylendiglycinäthylester $C_{14}H_{20}N_2O_4 = C_6H_4(NH.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Phenylendiamin mit Chloressigester (J. ZIMMERMANN, *B.* 15, 518). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 73°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Beim Digeriren des Esters mit starker Salzsäure erhält man salzsaures Phenylendiglycin $C_6H_4(NH.CH_2.CO_2.HCl)_2$, welches krystallisirt, sich leicht in Wasser löst, aus welchem aber freies Phenylendiglycin bis jetzt nicht rein abgeschieden werden konnte (ZIMMERMANN, KNYRIM, *B.* 16, 514). Das salzsaure Salz verbindet sich nicht mit $PtCl_4$.

Phenylenharnstoff $C_7H_6N_2O = C_6H_4.(NH)_2.CO$. *Bildung.* Beim Sättigen einer Lösung von m-Phenylendiamin in $CHCl_3$ mit $CO.Cl_2$ (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 14, 2177). Beim Erhitzen von m-Amidodiphenylharnstoff (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 222). $NH_2.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5 = C_6H_5.NH_2 + C_7H_6N_2O$. — Amorphes Pulver. Beginnt bei 300° sich zu bräunen, ohne vorher zu schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Phenylendiurethan $C_{12}H_{16}N_2O_4 = C_6H_4(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus m-Phenylendiamin und Chlorameisensäureäthylester (BENDER, Dissertation [1880], 32). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol; löslich in Aether.

Phenylencarbimid (Phenylenisodicyanat) $C_8H_4N_2O_2 = C_6H_4(N.CO)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Phenylendiurethan $C_6H_4(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ mit viel P_2O_5 (BENDER, Dissertation [1880], 33). — Strahlige Krystalle. Schmelzp.: 51°.

m-Amidodiphenylharnstoff $C_{13}H_{13}N_3O = NH_2.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Wie die isomere o-Verbindung (S. 886) (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 222). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen wie die isomere o-Verbindung.

Phenylendiharnstoff $C_8H_{10}N_4O_2 = C_6H_4.(NH.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Kaliumcyanat und m-Phenylendiaminhydrochlorid (WARDER, *B.* 8, 1180). — Krystalle. Schmilzt über 300°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in heifsem Wasser und noch weniger in Alkohol.

Diphenylphenylendiharnstoff $C_{20}H_{18}N_4O_2 = C_6H_4(NH.CO.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus m-Phenylendiamin und Phenylcarbimid (KÜHN, *B.* 18, 1478). — Amorph. Unlöslich.

Thiocarbonylphenylendiamin $C_7H_6N_2S = C_6H_4\langle{NH \atop NH}\rangle CS$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 150° von 5 g m-Phenylendiamin mit 3,52 g CS_2 und etwas Alkohol (GUCCI, *G.* 17, 524). — Gelbliche, monokline Prismen. Bräunt sich gegen 300°. Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Phenylendithioharnstoff $C_8H_{10}N_4S_2 = C_6H_4(NH.CS.NH_2)_2$. *Bildung.* Bei 1stündigem Erhitzen von m-Phenylendiaminrhodanid auf 120—130° (LELLMANN, *A.* 221, 11). $C_6H_4(NH_2.HCNS)_2 = C_8H_{10}N_4S_2$. Aus Phenylensenföl $C_6H_4(N.CS)_2$ und NH_3 (BILLETER, STEINER, *B.* 20, 230) — Kleine Blättchen (aus verdünnter Sodalösung). Schmelzp.: 215°. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

Diallylphenylendithioharnstoff $C_{14}H_{18}N_4S_2 = C_6H_4(NH.CS.NH.C_3H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von m-Phenylendiamin mit Allylsenföl (LELLMANN, *A.* 221, 26). — Warzen. Schmilzt unzersetzt bei 105°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

m-Amidodiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{13}N_3S = NH_2.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) m-Phenylendiamin und (1 Mol.) Phenylsenföl (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 214). — Scheidet sich aus alkoholischer Lösung amorph, in Gegenwart von Benzol aber in Prismen ab. Schmelzp.: 148°. Unlöslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Eisessig. Zersetzt sich bei 148—153° nur zu einem kleinen Theile, unter Abspaltung von Anilin.

Diphenylphenylendithioharnstoff $C_{20}H_{18}N_4S_2 = C_6H_4(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 2,16 g m-Phenylendiamin mit 5,4 g Phenylsenföl und Alkohol (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 203). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 160—161°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer löslich in $CHCl_3$, ziemlich leicht in Eisessig. Spaltet, in der Wärme, Thiocarbanilid ab.

Phenylendiamin und CS_2 (GUCCI, *B.* 17, 2657). a. **Thiocarbonylphenylendiaminthiocarbonat** $C_8H_6N_2S_3 = C_6H_4\langle{NH \atop NH}\rangle CS.CS_2$. *Bildung.* Bei 8stündigem Kochen von 30 g m-Phenylendiamin mit 30 g CS_2 und 90 g absolutem Alkohol (G., *B.* 17, 2656). Die ausgeschiedenen Krystalle werden in NH_3 gelöst und die Lösung bei 50—60° ver-

dunstet. — Orangegelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol; sehr leicht löslich in NH_3. Zersetzt sich beim Erwärmen mit NH_3.

b. **Dithiocarbonyltriphenylendiamin** $C_{20}H_{20}N_6S_2 = C_6H_4(N.CS)_2 + 2C_6H_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Scheidet sich ab bei längerem Kochen des Filtrates von der Verbindung $C_8H_6N_2S_3$ (S. 897) (G., *B.* 17, 2657). — Gelb, amorph. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2, Benzol und in kaltem Ammoniak.

c. **Verbindung** $C_{12}H_{13}N_3S_2$. *Bildung.* Scheidet sich aus beim Versetzen der Mutterlauge der Verbindung $C_{20}H_{20}N_6S_2$ (s. o.) mit Wasser (G., *B.* 17, 2658). — Orangegelb, amorph. Aeufserst leicht löslich in Alkohol.

d. **Dithiocarbonylphenylendiamin** $C_8H_4N_2S_2 = C_6H_4(N.CS)_2$ (?). *Bildung.* Beim Kochen der Verbindung $C_8H_6N_2S_3$ (S. 897) mit Alkohol (GUCCI, *G.* 16, 188). $C_8H_6N_2S_3 = C_8H_4N_2S_2 + H_2S$. — Mikroskopische, orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in Benzol und in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und NH_3; unlöslich in CS_2 und $CHCl_3$.

m-Phenylensenföl $C_8H_4N_2S_2 = C_6H_4(N.CS)_2$. *Bildung.* Aus m-Phenylendiamin und $CSCl_2$, beide gelöst in $CHCl_3$ (BILLETER, STEINER, *B.* 20, 230). — Nadeln. Schmelzp.: 53°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 250°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Verbindet sich mit NH_3 zu Phenylendithioharnstoff $C_6H_4(NH.CS.NH_2)_2$. Beim Kochen mit Alkohol entsteht der Ester $C_6H_4[NC(SH).OC_2H_5]_2$. Beim Glühen mit Kupferpulver entsteht eine kleine Menge Isophtalsäurenitril.

Phenylendithiourethan $C_{12}H_{16}N_2S_2O_2 = C_6H_4[NC(SH).OC_2H_5]_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Phenylensenföl $C_6H_4(N.CS)_2$ mit Alkohol (BILLETER, STEINER, *B.* 20, 230). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°.

Phenylenoxamid $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4(NH)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Aus m-Phenylendiamin und Oxaläther (KLUSEMANN, *B.* 7, 1263). — Amorph, unlöslich.

Phenylenoxaminsäure $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.C_6H_4.NH.C_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen vom m-Phenylendiamin in eine siedende Oxalsäurelösung (KLUSEMANN). — Nadeln. Wenig löslich in siedendem Wasser. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Verkohlung. Sehr leicht löslich in Alkalien. — $Ag.C_8H_7N_2O_3$. Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Entwickelt bei 170° ein Gemenge von CO und CO_2.

Phenylentrimethyloxaminsäure $C_{11}H_{14}N_2O_3 + 3\frac{1}{2}H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_3\\NH.C_2O_2\end{matrix}\right\rangle O + 3\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei 8tägigem Stehen eines Gemisches aus 1 Thl. Phenylenoxaminsäure und 2 Thln. Methyljodid, unter zeitweiligem Zusatz von Kalilauge, so dass die Lösung stets alkalisch bleibt (GRIESS, *B.* 18, 2408). Man säuert dann mit HJ an, destillirt den Holzgeist ab und zerlegt das auskrystallisirte Hydrojodid durch Ag_2CO_3. — Zolllange, perlmutterglänzende, dicke Säulen oder Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Aether. — $(C_{11}H_{14}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln oder kleine Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{11}H_{14}N_2O_3.HJ + H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenylentrimethylsuccinaminsäure $C_{13}H_{14}N_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_3\\NH.C_4H_4O_2\end{matrix}\right\rangle O + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Aus Phenylensuccinaminsäure, CH_3J und Kalilauge (GRIESS, *B.* 18, 2410). — Sechsseitige Tafeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Benzoylphenylendiamin $C_{13}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Man reducirt Benzoyl-m-Nitranilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Schwefelammonium (BELL, *B.* 7, 498). — Krystalle. Schmelzp.: 125°.

Nach HÜBNER (*A.* 208, 298) krystallisirt das auf diese Weise dargestellte Benzoylphenylendiamin aus Alkohol in rhombischen Prismen, die bei 260° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser und gar nicht in $CHCl_3$.

Salze: BELL. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln, ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

Dibenzoylphenylendiamin $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4(NH.C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Aus salzsaurem m-Phenylendiamin und Benzoylchlorid (RUHEMANN, *B.* 14, 2652. — Verfilzte Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Dibenzoylnitrophenylendiamin $C_{20}H_{15}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH.C_7H_5O)_2$ ($NH:NO_2:NH = 1:2$ oder $4:3$). *Darstellung.* Durch allmähliches Eintragen einer kalten, eisessigsauren Lösung von Dibenzoylphenylendiamin in rauchende Salpetersäure (RUHEMANN). — Gelbe, rosettenförmig vereinigte Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 222°. Schwer löslich in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, Benzoylbenzenyltriamidobenzol.

m-Amidobenzoylphenylendiamin $C_{13}H_{13}N_3O = NH_2.C_6H_4.NH.CO.C_6H_4(NH_2)$.

Bildung. Beim Behandeln von m-Nitrobenzoë-m-Nitranilid mit alkoholischem Schwefelammonium (HUGH, *B.* 7, 1268). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 129°.

Carbo-m-Amidotetraimidobenzol $C_{25}H_{28}N_8 = (NH_2.C_6H_4.NH)_4C$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Carbo-m-Nitrotetraimidobenzol (aus m-Nitranilin und Jodcyan) (HÜBNER, *B.* 10, 1719). — Hellgelbes Oel, mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit salpetriger Säure die Verbindung $[(OH.C_6H_4.N)_4N_2O(N.NO)_2]C$. — $C_{25}H_{28}N_8.8HCl$. Fast schwarze Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Salicylphenylendiamin $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_7H_5O_2.NH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicyl-m-Nitranilid mit alkoholischem Schwefelammonium (BELL, *J.* 1875, 746). — Krystalle. Schmelzp.: 143°.

Phtalsäurederivate. Man schmilzt gleiche Moleküle Phtalsäureanhydrid mit m-Phenylendiamin, so lange noch Wasserdampf entweicht. Die Schmelze wird mit heifsem Wasser gswaschen und dann mit Alkohol ausgekocht. Hierdurch geht die Mononaphtylverbindung in Lösung. Das in Alkohol Unlösliche — die Diphtalylverbindung — wird aus Eisessig umkrystallisirt (BIEDERMANN, *B.* 10, 1160).

Monophtalyl-m-Phenylendiamin $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_8H_4O_2(NH)_2.C_6H_4$. Kleine Warzen. Schmelzp.: 178°.

Diphtalyl-m-Phenylendiamin $C_{22}H_{12}N_2O_4 = (C_8H_4O_2)_2.N_2(C_6H_4)$. Schmelzp.: 252°. Sublimirt bei sehr hoher Temperatur.

Nithialin $C_{12}H_{16}N_4SO$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf eine alkoholische Lösung von m-Dinitrobenzol oder m-Nitranilin (ARPPE, *A.* 96, 115). — Gelbes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 200°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Löslich in koncentrirter Schwefelsäure und daraus durch Wasser unzersetzt fällbar. Zersetzt sich beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge.

Phenylendiaminsulfonsäure $C_6H_8N_2SO_3 = (NH_2)_2.C_6H_3.SO_3H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem m-Phenylendiamin mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 170° oder aus m-Nitranilinsulfonsäure (erhalten aus m-Nitranilin und $H_2S_2O_7$) mit Zinn und Salzsäure (POST, HARDTUNG, *A.* 205, 104). — Dimorph; die α-Form bildet bräunliche, monokline Tafeln, die β-Form trikline Prismen (LEVIN, *J.* 1882, 1010). — $Ca.\bar{A}_2 + 5^1/_2 H_2O$. Derbe Prismen (aus wässerigem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Braune, lange Prismen. In Wasser sehr leicht löslich, weniger in Alkohol.

Phenylendiamindisulfonsäure $C_6H_8N_2S_2O_6 + H_2O = (NH_2)_2.C_6H_2(SO_3H)_2 + H_2O$. *Bildung.* Aus Dinitrobenzoldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (LIMPRICHT, *B.* 8, 290). — Leicht lösliche Quadratoktaëder. Entwickelt, beim Glühen mit Natronkalk, m-Phenylendiamin. — $C_6H_6N_2S_2O_6.Sn + H_2O$. Nadeln.

Diazoderivat $C_6H_2N_4S_2O_6 = C_6H_2\left\langle\begin{matrix}N_2\\(SO_3)_2\end{matrix}\right\rangle N_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in die, mit Alkohol angerührte m-Phenylendiamindisulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 8, 290). — Gelbliches Krystallpulver. Geht, beim Kochen mit Wasser, in Resorcindisulfonsäure über und beim Kochen mit absolutem Alkohol, unter Druck, in Benzoldisulfonsäure.

Bromphenylendiaminsulfonsäure $C_6H_7BrN_2SO_3 + H_2O = (NH_2)_2.C_6H_2Br.SO_3H + H_2O$ ($NH_2 : Br : NH_2 : SO_3H = 1:2:3:5$). *Bildung.* Bei der Reduktion von Tribromdinitrobenzolsulfonsäure ($NO_2:Br:NO_2:Br:SO_3H:Br = 1:2:3:4:5:6$) mit salzsaurem Zinnchlorür (BÄSSMANN, *A.* 191, 244). Hierbei entstehen zugleich Dibrom- und Tribromsulfonsäure. — *Darstellung.* Ein Theil der Monobromsäure scheidet sich beim Erkalten der Lösung ab. Den Rest gewinnt man durch Ausfällen des Zinns mit H_2S, Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade und Waschen des Rückstandes mit Alkohol, welcher die Tribromsäure aufnimmt. Das von Alkohol nicht Gelöste nimmt man in Wasser auf und erhält dann zunächst Krystalle der Monobrom- und hierauf solche der Dibromsäure. — Nadeln. Krystallisirt, bei raschem Ausscheiden, wasserfrei; bei langsamer Krystallisation hält die Säure $1H_2O$. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. 100 g wässeriger Lösung von 20° halten 0,4611 g wasserfreier Säure. Unlöslich in starkem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren. Auf Zusatz von Bromwasser entsteht Dibromphenylendiaminsulfonsäure und dann Bromanil $C_6Br_4O_2$. Geht, beim Erhitzen mit Aethylnitrit, in p-Brombenzolsulfonsäure über. — $Ba(C_6H_6BrN_2SO_3)_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dibromphenylendiaminsulfonsäure $C_6H_6Br_2N_2SO_3 + H_2O = (NH_2)_2.C_6HBr_2.SO_3H + H_2O$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Bromphenylendiaminsulfonsäure (BÄSSMANN). — Aeufserst schwer lösliche, rhombische Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Tribromphenylendiaminsulfonsäure $C_6H_5Br_3N_2SO_3 = (NH_2)_2.C_6Br_3.SO_3H$. *Bildung.* Siehe die Monobromsäure (B.). — $Ba(C_6H_4Br_3N_2SO_3)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Braune Warzen.

3. **p-Phenylendiamin** $C_6H_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Reaktion von p-Dinitrobenzol (ZINCKE, RINNE, *B.* 7, 871), von p-Nitranilin (HOFMANN, *J.* 1863, 422), von Amidoazobenzol (MARTIUS, GRIESS, *Z.* 1866, 136) mit Zinn und Salzsäure. Beim Erhitzen von Dinitroazobenzol oder Hydrazoanilin mit alkoholischem Schwefelammonium, im Rohr, auf 100° (LERMONTOW, *B.* 5, 235). Bei der Destillation von p-Diamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 5, 251). — *Darstellung.* Man behandelt Acet-p-Nitranilid $C_6H_4(NO_2)$. $NH(C_2H_3O)$ mit Zinn und Salzsäure (HOBRECKER, *B.* 5, 920). Die freie Base erhält man durch Destillation des mit wasserfreier Soda gemischten, trockenen, salzsauren Salzes (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 7, 1531). — Tafeln (aus Aether). Scheidet sich aus Wasser in monoklinen Krystallen ab, die in der Flüssigkeit nach und nach in rhombische Blättchen übergehen (LEHMANN, *J.* 1882, 369; HINTZE, *J.* 1884, 462). Sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 140°; Siedep.: 267° (H.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger leicht in Wasser. Lösungswärme und Neutralisationswärme: VIGNON, *Bl.* 50, 154. Bildet ein Hydrat $C_6H_8N_2 + 2H_2O$, das in Tafeln krystallisirt und bei 80° schmilzt (VIGNON). Giebt, beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, Chinon. Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von p-Phenylendiamin entsteht Chloranil $C_6Cl_4O_2$. Versetzt man salzsaures Phenylendiamin mit Chlorkalklösung, so fällt Chinondichlordiimid $C_6H_4Cl_2N_2$ aus (KRAUSE, *B.* 12, 52). Durch Versetzen von salzsaurem p-Phenylendiamin mit $K_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_3$ (und schwefelsaurer Thonerde) entsteht die Thiosulfonsäure $(NH_2)_2.C_6H_3.S.SO_3H$. Beim Versetzen von salzsaurem Phenylendiamin mit Kaliumnitrit entsteht Amidodiazobenzolchlorid $NH_2.C_6H_4$. $N_2Cl + HCl$. Kann ebenso wie m-Phenylendiamin, durch HNO_2 und Cu_2Cl_2 in p-Dichlorbenzol umgewandelt werden (SANDMEYER, *B.* 17, 2652). Liefert, beim Behandeln mit H_2S und Eisenchlorid, in saurer Lösung, LAUTH'sches Violett. Durch Oxydation eines Gemenges von p-Phenylendiamin und 2 Mol. Anilin (oder alkylirtem Anilin) mit $K_2Cr_2O_7$, in der Wärme, entstehen Farbstoffe (**Safranine** $C_nH_{2n-22}N_4$). Bei dieser Reaktion kann das Anilin ganz ersetzt werden durch o- oder m-Toluidin. Mit p-Toluidin enthält man aber nur dann Farbstoffe, wenn man blos 1 Mol. p-Toluidin anwendet und dazu 1 Mol. Anilin, o- oder m-Toluidin. Ferner können Mono- oder Dimethylanilin benutzt werden und ein primäres Monoamin und statt Phenylendiamin ein nicht symmetrisches Dialkylderivat desselben, z. B. $N(CH_3)_2.C_6H_4.NH_2$, während s-Diäthylphenylendiamin $C_6H_4(NH.C_2H_5)$ keinen Farbstoff liefert. Durch Oxydation eines Gemenges von Dimethyl-p-Phenylendiamin $N(CH_3)_2.C_6H_4.NH_2$ und 1 Mol. Dimethylanilin entsteht Dimethylphenylengrün $C_{16}H_{19}N_3$.

Salze: HOFMANN. — $C_6H_8N_2.2HCl$. Trikline (LEHMANN, *J.* 1882, 369) Tafeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, fast unlöslich in Salzsäure. — $C_6H_8N_2$. $2HCl.2SnCl_2$. Nadeln (HÜBNER, *A.* 209, 366). — $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4$. Hellgelbe Blätter, in Wasser leicht löslich, leicht zersetzbar. — $C_6H_8N_2.2HBr$. — $C_6H_8N_2.H_2S_2O_3$. Sehr schwer löslich in Wasser (BERNTHSEN, *A.* 251, 62). — $C_6H_8N_2.H_2SO_4$. Leicht lösliche Blättchen (NIETZKI, *B.* 11, 1098). — $(C_6H_8N_2)_2.H_2SO_4$. Blättchen; 1 Thl. löst sich bei 15° in 714 Thln. Wasser (VIGNON, *Bl.* 50, 153). — **Oxalat** $(C_6H_8N_2)_2.C_2H_2O_4$. Krystallinisch. 1 Thl. löst sich bei 15° in 666 Thln. Wasser (V.).

Dichlorphenylendiamin $C_6H_6Cl_2N_2 = (NH_2)_2.C_6Cl_2H_2$. a. **m-Dichlorderivat** $(NH_2 : Cl : NH_2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 6)$. *Bildung.* Aus p-Nitro-(v-)m-Dichloranilin (Schmelzp.: 188°) mit Zinn und Salzsäure (WITT, *B.* 8, 145). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 123,5°.

b. **p-Dichlorderivat** $(NH_2 : Cl : NH_2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 5)$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Dimethylphenylendiamin $N(CH_3)_2.C_6H_4.NH_2$ und dem Dichlorderivat $N(CH_3)_2.C_6H_2Cl_2$. NH_2, bei ¼stündigem Erhitzen auf 100—105° von 200 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin $N(CH_3)_2.C_6H_4(NO).HCl$ mit 1000 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) (MÖHLAU, *B.* 19, 2010). Man lässt 24 Stunden stehen und filtrirt das ausgeschiedene salzsaure Salz des Dichlorphenylendiamins ab. — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 164°. Liefert mit Chromsäuregemisch p-Dichlorchinon (Schmelzp.: 159°). Mit HCl und Chlorkalklösung entsteht Dichlorchinondichlorimid $C_6H_2Cl_2.N_2Cl_2$ (Schmelzp.: 134°).

Tetrachlorphenylendiamin $C_6H_4Cl_4N_2 = C_6Cl_4(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Chinondichlordiimid $C_6H_4(NCl)_2$ mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) (KRAUSE, *B.* 12, 51). — Hellröthliche Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 218°. Fast unlöslich in Wasser und kalter Salzsäure (spec. Gew. = 1,2), wenig löslich in kochender Salzsäure, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Zersetzt sich nicht beim Erwärmen mit Schwefelsäure. Wird von $SnCl_2$ nicht angegriffen. Salpetersäure oxydirt zu Chloranil.

Nitrophenylendiamin $C_6H_7N_3O_2 = C_6H_3(NO_2)(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Acetylnitrophenylendiamin mit konc. HCl (LADENBURG, *B.* 17, 149). — Fast schwarze Nadeln mit stark grünem Glanze. Schmelzp.: 137°.

Bromnitrophenylendiamin $C_6H_6BrN_3O_2 = (NH_2)_2.C_6H_2Br(NO_2)$ $(NH_2 : NO_2 : NH_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tribromnitrobenzol $(Br : NO_2 : Br_2 = 1 : 2 : 4 : 5)$

(Schmelzp.: 93,5°) mit alkoholischem Ammoniak auf 100—120° (KÖRNER, *J.* 1875, 353). — Orangefarbene Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 156°. Wenig löslich in Alkohol. Wird beim Erhitzen mit Kalilauge nicht verändert. Giebt mit Aethylnitrit p-Bromnitrobenzol.

Methylphenylendiamin (Methylamidoanilin) $C_7H_{10}N_2 = NH_2.C_6H_4.NH.CH_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-methylamidoazobenzolsulfonsaurem Natrium mit Schwefelammonium (BERNTHSEN, GOSKE, *B.* 20, 929). $(SO_3Na).C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH(CH_3) + H_4 = C_7H_{10}N_2 + NH_2.C_6H_4.SO_3Na$. Man schüttelt das Produkt 6—12 mal mit Aether aus und schüttelt hierauf die Aetherlösung mit verdünnter H_2SO_4 (1:4). — Flüssig. Siedep.: 257—259,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die neutrale, verdünnte Lösung der Salze wird durch eine Spur Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Die Lösung wird durch Zusatz von HCl farblos und dann durch sofortigen Zusatz von H_2S blau. — $(C_7H_{10}N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser).

p-**Dimethylphenylendiamin** (p-Amidodimethylanilin) $C_8H_{12}N_2 = NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrosodimethylanilin (SCHRAUBE, *B.* 8, 619) oder Nitrodimethylanilin (WEBER, *B.* 10, 762) mit Zinn und Salzsäure. — *Darstellung.* Man behandelt Nitrosodimethylanilin mit Zinn und Salzsäure, fällt aus der Lösung, durch Einleiten von Salzsäuregas, das Zinndoppelsalz des Phenylendiamins vollständig nieder und trägt Letzteres in Natronlauge ein. Die abgeschiedene Base nimmt man in Benzol auf (WURSTER, *B.* 12, 523 und 530). Man erwärmt Dimethylamidoazobenzolsulfonsäure $N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.SO_3H$ mit wässerigem Schwefelammonium und schüttelt die Lösung mit Aether. Die ätherische Lösung wird von der H_2SO_4 durch Bleiweiſs befreit und dann genau mit H_2SO_4 neutralisirt. Das ausgefällte, neutrale Sulfat krystallisirt man aus absolutem Alkohol um (E. FISCHER, *B.* 16, 2235). — Nadeln (aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 41°; Siedep.: 257° (i. D.) (WURSTER). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Zerfällt, beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 180°, in CH_3Cl und p-Phenylendiamin. Liefert, beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure, Chinon. Wird durch Behandeln mit H_2S und $FeCl_3$, in saurer Lösung, in Methylenblau umgewandelt (empfindliche Reaktion auf H_2S). Daneben entsteht Methylenroth $C_8H_9N_2S_2Cl$. Mit CrO_3 und dann mit $Na_2S_2O_3$ entsteht Amidodimethylanilinthiosulfonsäure $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2)S.SO_3H$. Verbindet sich sehr leicht mit Aldehyden $C_nH_m.CHO$ zu Verbindungen $C_nH_m.N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (CALM, *B.* 17, 2938).

Reaktion. Man kocht eine wässerige Lösung von Dimethylphenylendiamin in einem Reagenzglase auf, das man durch ein mit $Hg_2(NO_3)_2$ getränktes Filterchen verschlieſst. Beim Erkalten färbt sich die Spitze des Filterchens grün (MÖHLAU, *B.* 19, 2011).

$C_8H_{12}N_2.2HCl$. Sehr zerflieſsliche Blättchen. — $C_8H_{12}N_2.2HCl.SnCl_2$. Würfel (aus Alkohol) (WEBER). — $C_8H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$ (SCHRAUBE). — Das salpetersaure und schwefelsaure Salz bilden in Wasser sehr leicht lösliche, dünne Blättchen.

Farbstoffe aus Dimethylphenylendiamin. a. **Rother Farbstoff** $C_{16}H_{18}N_4S_4.2HCl.ZnCl_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht aus Dimethylphenylendiamin, viel Schwefelwasserstoff und koncentrirtem Eisenchlorid (KOCH, *B.* 12, 594). $2C_8H_{12}N_2 + 4H_2S + O_7 = C_{16}H_{18}N_4S_4 + 7H_2O$. Man fällt die Lösung durch $ZnCl_2$ und verdunstet die filtrirte Lösung. — Kleine, grüne, metallglänzende Blättchen oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Alkalien entfärbt, Salzsäure stellt die ursprüngliche Färbung nicht wieder her. Quecksilberchlorid fällt ein Doppelsalz in dunkeln Nadeln.

b. **Rother Farbstoff** $C_8H_{11}BrN_2 = NH:C_6H_4:N(CH_3)_2Br$(?) (WURSTER, *B.* 12, 2072). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Dimethyl-p-Phenylendiamin in Eisessig mit einer eisessigsauren Lösung von (1½ At.) Brom (WURSTER, SENDTNER, *B.* 12, 1803). — Metallglänzende, grüne Krystallflimmer (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Löslich in Wasser und Alkohol mit intensiv rother Farbe. Die Lösung wird durch SO_2 entfärbt; schwache Oxydationsmittel stellen die rothe Farbe wieder her. Beim Behandeln mit Alkalien, Essigsäureanhydrid oder Reduktionsmitteln entsteht Dimethyl-p-Phenylendiamin. — Das Ferrocyanwasserstoffsalz bildet dunkelgrüne Nädelchen (WURSTER, *B.* 12, 2071).

Trimethyl-p-Phenylendiamin $C_9H_{14}N_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.NH(CH_3)$. *Bildung.* Beim Behandeln des Nitrosoderivates (s. u.) mit koncentrirter Salzsäure oder mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, SCHOBIG, *B.* 12, 1810). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 265°. Wenig löslich in Wasser. Die Lösungen der Salze geben mit schwachen Oxydationsmitteln eine prachtvoll rothviolette Färbung.

Acetylderivat $C_{11}H_{16}N_2O = C_9H_{13}(C_2H_3O)N_2$. Leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in wasserhaltigen Prismen, die nach dem Trocknen bei 95° schmelzen (W., SCH.).

Nitrosotrimethyl-p-Phenylendiamin $C_9H_{13}N_3O = N(CH_3)_2.C_6H_4.N(CH_3)(NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Tetramethyl-p-Phenylendiamin mit (3 Mol.) einer verdünnten Natriumnitritlösung (WURSTER, SCHOBIG, *B.* 12, 1809). Die Lösung wird mit Soda gefällt und der Niederschlag aus Wasser oder Benzol umkrystallisirt. — Grünlichgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich in Benzol, Aether, schwer in Ligroïn und in kaltem Wasser. Leicht löslich in Säuren. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. Entwickelt, beim Kochen mit Salzsäure oder Essigsäureanhydrid, Stickoxyd.

Nitrosonitrotrimethyl-p-Phenylendiamin $C_9H_{12}N_4O_3 = N(CH_3)_2.C_6H_3(NO_2).N(CH_3,NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Tetramethyl-p-Phenylendiamin oder von Nitrosotrimethyl-p-Phenylendiamin in Säuren mit überschüssigem Natriumnitrit (WURSTER, SCHOBIG, *B.* 12, 1811). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 87°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. Entwickelt, beim Kochen mit Salzsäure, Stickoxyd und liefert ein Oel (Nitrotrimethyl-p-Phenylendiamin?). — $(C_9H_{12}N_4O_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Tetramethyl-p-Phenylendiamin $C_{10}H_{16}N_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dimethylphenylendiamin mit Natronlauge und überschüssigem Methyljodid wird ein Gemenge von $C_6H_4.N_2(CH_3)_4.HJ$ und $C_6H_4.N_2(CH_3)_5J$ erhalten. Rein erhält man die tetramethylirte Base durch Erhitzen von je 10 g Dimethylphenylendiamin mit 8 g Salzsäure und 8 g Holzgeist auf 170—180° und zuletzt auf 200° (WURSTER, *B.* 12, 526; vgl. HOFMANN, *J.* 1863, 422). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn). Schmelzp.: 51°; Siedep.: 260° (i. D.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Die wässerige Lösung der Base färbt sich an der Luft, nach kurzem Stehen, tief violettblau. Ebenso wirken Oxydationsmittel. Giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure ein Nitroso- und ein Nitronitrosoderivat des Trimethyl-p-Phenylendiamins und einen hellgelben Körper (Schmelzp.: 68°) (WURSTER, SCHOBIG, *B.* 12, 1807). — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl$. Kleine Krystalle. — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. — $C_{10}H_{16}N_2.2H_2SO_4$. Blättchen.

Blauer Farbstoff $C_{10}H_{14}N_2$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen der wässerigen Lösung von schwefelsaurem Tetramethyl-p-Phenylendiamin mit rothem Blutlaugensalz scheidet sich das ferrocyanwasserstoffsaure Salz des Farbstoffes aus (WURSTER, SCHOBIG, *B.* 12, 1808). — $C_{10}H_{14}N_2.H_4Fe(CN)_6$. Dem Indigo völlig gleichende, blaue, metallischglänzende Nädelchen. In Wasser mit blauer Farbe löslich. Auf Zusatz von Natron wird Tetramethyl-p-Phenylendiamin abgeschieden.

Versetzt man eine eisessigsaure Lösung von Tetramethyl-p-Phenylendiamin mit Brom, so scheiden sich mikroskopische Nadeln $\left(= C_6H_4 \langle {N(CH_3)_2Br \atop N(CH_3)CH_2} \rangle ?\right)$ mit grünem Metallglanz ab, die sich in Wasser und Alkohol mit intensiv blauer Farbe lösen (W., SCH., *B.* 12, 1807). Durch Natronlauge wird aus diesem Körper wieder Tetramethyl-p-Phenylendiamin abgeschieden.

Pentamethylphenylendiaminjodid $C_{11}H_{19}N_2J = C_6H_4.N_2(CH_3)_5J$. *Bildung.* Entsteht leicht aus Tetramethylphenylendiamin und Methyljodid (WURSTER). — Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 270°.

Hexamethylphenylendiaminjodid $C_{12}H_{22}N_2J_2 = C_6H_4.N_2(CH_3)_6J_2$. *Bildung.* Entsteht bei abwechselndem Behandeln von Phenylendiamin mit Methyljodid und Silberoxyd (HOFMANN, *J.* 1863, 422). — Blättchen.

Aethylphenylendiamin $C_8H_{12}N_2 = NH_2.C_6H_4.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitroäthylanilin $C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_5)$ mit Sn + HCl (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 267; SCHWEITZER, *B.* 19, 149). Beim Erwärmen von p-äthylamidoazobenzolsulfonsaurem Natrium $(SO_3Na).C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH(C_2H_5)$ mit Schwefelammonium (BERNTHSEN, GOSKE, *B.* 20, 930). — Flüssig. Siedep.: 261—262° (SCHW.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger leicht in Wasser. — $C_8H_{12}N_2.2HCl$. Perlmutterglänzende Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol (N., C.). — $C_8H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (SCHW.). — $C_8H_{12}N_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln oder dünne Prismen (BERNTHSEN, GOSKE).

(a-)**Diäthylphenylendiamin** $C_{10}H_{16}N_2 = NH_2.C_6H_4N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrodiäthylanilin mit salzsaurem Zinnchlorür (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 4, 297). — Flüssig. Siedep.: 260—262°. Bräunt sich schnell an der Luft. Giebt mit Kaliumchromat eine violette Färbung. Mit Eisenchlorid entsteht erst Rothfärbung und dann eine Fällung. — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Groſse, rothe oder gelbe, sehr dünne, trikline Tafeln.

Dinitrosodiäthylphenylendiamin $C_{10}H_{14}N_4O_2 = C_6H_4(N.C_2H_5,NO)_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine saure Lösung von salzsaurem Diäthylphenylendiamin (aus Phenylendiamin und 2 Mol. C_2H_5Br bereitet) mit überschüssigem Natriumnitrit und schüttelt die

saure Lösung mit Aether aus (NIETZKI, *B.* 16, 465). — Graugelbe Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 90°. Wird von saurer Zinnchlorürlösung in Diäthylphenylendiamin zurückverwandelt.

Teträthylphenylendiamin $C_{14}H_{24}N_2 = C_6H_4[N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Aus Diäthyl-p-Phenylendiamin $NH_2.C_6H_3.N(C_2H_5)_2$ und Aethyljodid (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 4, 306). — Monokline Tafeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 52°; Siedep.: 280°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroin und Benzol. — $C_{14}H_{24}N_2.2HCl + 2HgCl_2$. Prismen. — $C_{14}H_{24}N_2.2HCl + PtCl_4$. Niederschlag, der (aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser) in kleinen, braunen, tetragonalen Würfeln krystallisirt. — $C_{14}H_{24}N_2.2HJ$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $2C_{14}H_{24}N_2.6J$ oder $C_{14}H_{24}N_2.HJ.J_2$. Schwarze, undurchsichtige Prismen Schwer löslich in Alkohol.

Dimethyldiäthylphenylendiamin $C_{12}H_{20}N_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt 10 g a-Diäthylphenylendiamin mit 8 g Holzgeist und 10 g Salzsäure auf 200° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 4, 791). — Flüssig. Siedep.: 263—265°. Wird durch Chlorkalk, Jod, $H_2Cr_2O_7$ u. s. w. tiefblau gefärbt.

Tetramethyldiäthylphenyleniumjodid $C_{14}H_{26}N_2J_2 = JN(CH_3)_3.C_6H_4.N(CH_3)(C_2H_5)_2J$. *Bildung.* Aus Dimethyldiäthylphenylendiamin und Methyljodid oder durch Erhitzen von Diäthylanilinazylin $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$ mit Methyljodid und Holzgeist bei 100° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 4, 788). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 218°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Kali nicht verändert. Mit Ag_2O entsteht die freie, stark kaustische Base. — $C_{14}H_{26}N_2Cl_2.PtCl_4$. Orangerothe Kryställchen. — $C_{14}H_{26}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $C_{14}H_{26}N_2J_2 + CdJ_2$. Seideglänzende Nadeln. — Pikrat $C_{14}H_{26}N_2[C_6H_2(NO_2)_3O]_2$. Hellgelbe Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Propylphenylendiamin $C_9H_{14}N_2 = NH_2.C_6H_4.NH(C_3H_7)$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrosopropylanilin $C_6H_4(NO).NH(C_3H_7)$ mit HCl und $SnCl_2$ (WACKER, *A.* 243, 295). — Blättchen. Siedet unzersetzt bei 281°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. — Das Hydrochlorid bildet perlmutterglänzende Blättchen; es löst sich sehr leicht in Wasser; sehr wenig in starkem Alkohol.

Isobutylphenylendiamin $C_{10}H_{16}N_2 = NH_2.C_6H_4.NH.C_4H_9$. *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitrosoisobutylanilin (WACKER, *A.* 243, 299). — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 39°.

p-**Amidodiphenylamin** $C_{12}H_{12}N_2 = NH_2.C_6H_4.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mononitrodiphenylamin, Phenylamidoazobenzol, Diphenylamidoazobenzolsulfonsäure (Tropaeolin OO) mit Essigsäure und Zinkstaub (NIETZKI, WITT, *B.* 12, 1401). Ebenso aus phenylamidoazobenzolsulfonsaurem Natrium (Orange IV) (W. HESS, BERNTHSEN, *B.* 18, 692). Aus p-Nitrosophenylanilin $C_6H_4(NO).NH.C_6H_5$ mit $SnCl_2$ (und HCl) (IKUTA, *A.* 243, 280). — Blättchen. Schmelzp.: 66—67° (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2480). — Siedet im Wasserstoffstrome bei 354° (H., B.). Die geschmolzene und erstarrte Substanz schmilzt bei 75°; auch das aus Ligroïn umkrystallisirte Amidodiphenylamin schmilzt bei 75° (O. FISCHER, WACKER, *B.* 21, 2614). Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether und in absolutem Alkohol. Versetzt man die Lösung eines Salzes dieser Base mit Eisenchlorid, so entsteht eine rothe Färbung, die bald in grün umschlägt. Bei gröfserer Koncentration entsteht ein grüner Niederschlag, der sich mit karminrother Farbe in koncentrirter H_2SO_4 löst. Bei weiterer Oxydation geht Amidodiphenylamin in Chinon über. Liefert, beim Erhitzen mit Schwefel, Amidothiodiphenylamin $C_{12}H_{10}N_2S$ (s. Bd. II, S. 519). Das Sulfat liefert mit salpetriger Säure ein Diazosalz $C_6H_5.NH.C_6H_4.N_2.HSO_4$. — $(C_{12}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$. Blättchen, sehr schwer löslich in Wasser.

Dimethylamidodiphenylamin $C_{14}H_{16}N_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Versetzen einer Lösung von 35 g Nitrosodimethylanilin in 500 ccm Alkohol mit 31 g Phenylhydrazin und 250 ccm Aether (O. FISCHER, WACKER, *B.* 21, 2612). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 130°. Sublimirt unter 100°. Leicht löslich in verdünnter HCl. Die Salze werden durch $FeCl_3$ blau gefärbt.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{15}N_3O = N(CH_3)_2.C_6H_4.N(NO).C_6H_5$. Hellgelbe, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 116° unter Zersetzung (FISCHER, WACKER). Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch wenig Säure blau gefärbt.

Diphenylphenylendiamin $C_{18}H_{16}N_2 = C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei 18stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Hydrochinon mit (4 Mol.) Anilin, (3—4 Mol.) $CaCl_2$ und (1/2 Mol.) $ZnCl_2$ auf 200—210° (CALM, *B.* 16, 2805). Man kocht das Produkt erst mit verdünnter HCl, dann mit Natronlauge aus, löst es in Benzol und krystallisirt die aus dem Benzol sich ausscheidende Verbindung aus Benzol + Ligroïn um. Entsteht auch durch Behandeln einer alkoholisch-alkalischen Lösung von Diphenyl-p-Azophenylen $C_6H_4(N.C_6H_5)_2$ (siehe Bd. II, S. 251) mit Zinkstaub (BANDROWSKI, *M.* 8, 475).

Entsteht, neben Azophenin, beim Erwärmen von Diphenyl-p-Azophenylen mit Anilin (BANDROWSKI, *M.* 9, 418). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Nitrosodiphenylamin mit Phenylhydrazin (O. FISCHER, WACKER, *B.* 21, 2615). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 152° (C.); 132—135° (B.); 145° (F., W.). Destillirt nicht unzersetzt. Fast unlöslich in verdünnten Säuren, sehr wenig löslich in Ligroïn, leicht in warmem Benzol, Eisessig, Aether und $CHCl_3$, weniger leicht in warmem Alkohol. Wird durch wenig rauchende Salpetersäure blutroth gefärbt. Die Lösung in Vitriolöl wird durch etwas KNO_2 oder KNO_3 kirschroth bis fuchsinroth gefärbt. Wird durch H_2O_2 oder HgO zu Diphenyl-p-Azophenylen oxydirt. — $C_{18}H_{16}N_2.2HCl$. Feine Nadeln oder Körner. Wird durch Wasser total zerlegt.

Dinitrosoderivat $C_{18}H_{14}N_4O_2 = C_6H_4(N.C_6H_5,NO)_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine essigsaure Lösung der Base mit der koncentrirten Lösung von (2 Mol.) $NaNO_2$ (CALM, *B.* 16, 2808). Beim Einleiten von N_2O_3 in eine alkoholische Lösung von Diphenyl-p-Azophenylen (BANDROWSKI, *M.* 8, 479). — Goldgelbe Blättchen. Beginnt bei 120°, unter Bräunung, zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit kirschrother bis fuchsinrother Farbe. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Diphenylazophenylen.

Diacetylderivat $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_6H_4(N.C_6H_5,C_2H_3O)_2$. Kleine Tafeln oder kurze Prismen. Schmelzp.: 191,7° (CALM, *B.* 16, 2807). Leicht löslich in warmem Benzol und in $CHCl_3$, weniger leicht in heifsem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Benzol oder Alkohol, schwer in Ligroïn.

Dibenzoylderivat $C_{32}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4(N.C_6H_5,C_7H_5O)_2$. Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 218,5° (CALM). Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, ziemlich leicht in heifsem Benzol und $CHCl_3$.

Benzylamidodimethylanilin $C_{15}H_{18}N_2 = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzylidendimethylanilin $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ mit Natriumamalgam (KOHLER, *A.* 241, 361). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 48°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und in verdünnten Mineralsäuren.

Nitrosoderivat $C_{15}H_{17}N_3O = C_7H_7.N(NO).C_6H_4.N(CH_3)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128° (KOHLER).

Dibenzylphenylendiamin (Amidophenyldibenzylamin) $C_{20}H_{20}N_2 = NH_2.C_6H_4.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrophenyldibenzylamin $C_6H_4(NO_2).N(CH_2.C_6H_5)_2$ mit Sn und HCl (MATZUDAIRA, *B.* 20, 1614). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 89—90°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Wird von $FeCl_3$ intensiv roth gefärbt. Wird von konc. HCl bei 170° zerlegt in Benzylchlorid und p-Phenylendiamin.

Verbindung mit Benzaldehyd $C_{20}H_{20}N_2.C_7H_6O$. Gelbe, fein krystallinische Masse (aus Benzol). Schmelzp.: 130° (MATZUDAIRA, *B.* 20, 1615). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Benzol. Wird von verdünnter HCl in seine Komponenten zerlegt.

Di-o-Tolylphenylendiamin $C_{20}H_{20}N_2 = C_6H_4(NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Bei 11stündigem Erhitzen auf 280—290° von 1 Mol. Hydrochinon mit etwas mehr als 2 Mol. o-Toluidin und 2 Mol. $CaCl_2$ (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 65). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 135°. Siedet im Wasserstoffstrome bei 420°. Wenig löslich in kaltem Eisessig, etwas mehr in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Spurenweise löslich in verdünnten Säuren. Die Lösung in Vitriolöl wird auf Zusatz von etwas HNO_3 intensiv violettblau und dann bald roth. — $C_{20}H_{20}N_2.2HCl$. Feine Nädelchen. Wasser entzieht dem Salze sofort alle Salzsäure.

Dinitrosoderivat $C_{20}H_{18}N_4O_2 = C_6H_4(N.NO,C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen einer kaltgehaltenen, eisessigsauren Lösung von Di-o-Tolylphenylendiamin mit 2 Mol. $NaNO_2$ (PHILIP). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Wenig löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether.

Dimethylditolylphenylendiamin $C_{22}H_{24}N_2 = C_6H_4(N.CH_3,C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus o-Ditolylphenylendiamin, KOH, CH_3J und Holzgeist bei 150° (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 67). — Flüssig. Siedet im Wasserstoffstrome bei 385—390°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Di-p-Tolylphenylendiamin $C_{20}H_{20}N_2 = C_6H_4(NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Hydrochinon mit 4 Thln. p-Toluidin und 2 Thln. $ZnCl_2$ auf 220° (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 230). Man kocht das Rohprodukt mit HCl aus, wäscht es dann mit kaltem Eisessig und krystallisirt es aus Eisessig oder Benzol um. Entsteht auch beim Erhitzen von p-Phenylamidophenol $NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$ mit p-Toluidin und $ZnCl_2$ auf 210° (CALM, *B.* 16, 2810). — Glänzende Blätter oder Tafeln. Schmelzp.: 182°. Siedet nicht ganz unzersetzt. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol oder Ligroïn,

wenig in Benzol oder Eisessig. Die Lösung in Vitriolöl wird durch eine Spur HNO_2 oder HNO_3 tiefblau gefärbt. — $C_{20}H_{20}N_2.2HCl$. Krystallpulver. Wird durch H_2O rasch zersetzt.

Dinitrosoderivat $C_{20}H_{18}N_2O_2 = C_6H_4(N.NO,C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Eisessiglösung von Ditolylphenylendiamin mit (2 Mol.) $NaNO_2$ (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 234). — Citronengelbe Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmilzt unter Zersetzung bei 152°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Dimethylderivat $C_{22}H_{24}N_2 = C_6H_4(N.CH_3,C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Ditolylphenylendiamin, CH_3J und KOH (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 235). — Breite Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 153°.

Cuminylamidodimethylanilin $C_{18}H_{24}N_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in die Lösung von Cuminamidodimethylanilin $C_9H_{11}.CH:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (aus Cuminol und p-Amidodimethylanilin bereitet) in absolutem Alkohol (UEBEL, *A.* 245, 300). — Tafeln. Schmelzp.: 39°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{18}H_{24}N_2.HCl$. Seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Nitrosoderivat $C_{18}H_{23}N_3O = C_{10}H_{13}.N(NO).C_6H_4.N(CH_3)_2$. Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 87° (UEBEL). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anisdimethylphenylendiamin $C_{16}H_{20}N_2O = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anisylidendimethylphenylendiamin $CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ mit absolutem Alkohol und Natriumamalgam (STEINHART, *A.* 241, 343). — Hellgrüne Blättchen. Schmelzp.: 104°.

Diäthylendiphenylentetramin $C_{16}H_{20}N_4 = C_2H_4\langle{N.(C_6H_4.NH_2) \atop N.(C_6H_4.NH_2)}\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin $(C_2H_4)_2(N.C_6H_4NO)_2$ mit Zinn und Salzsäure (MORLEY, *B.* 12, 1796). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 221°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Die Lösungen der Salze geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

β-Dinaphtylphenylendiamin $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_4(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Aus p-Phenylendiamin und überschüssigem β-Naphtol bei 200° (RUEFF, *B.* 22, 1080). — Blättchen (aus heißem Anilin). Schmelzp.: 235°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 400°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, Aether oder Benzol. Ziemlich reichlich löslich in siedendem Eisessig und Cumol, leicht in heißem Anilin oder Nitrobenzol. — Pikrat $C_{26}H_{20}N_2.2C_6H_3N_3O_7$. Glänzende, schwarze Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 217°. Wenig löslich in kochendem Weingeist und Aether, reichlich in warmem Benzol.

Dimethyldinaphtylphenylendiamin $C_{28}H_{24}N_2 = C_6H_4(NCH_3,C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Aus Dinaphtylphenylendiamin, CH_3J und Holzgeist bei 140° (RUEFF, *B.* 22, 1081). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 180°. Kaum löslich in Alkohol und Aether, leicht in heißem Benzol.

Diformylphenylendiamin $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4.(NH.CHO)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Phenylendiamin mit koncentrirter Ameisensäure (WUNDT, *B.* 11, 828). — Unkrystallinische Masse. Schmelzp.: 203,5—204°.

Diformylditolylphenylendiamin $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_6H_4(N.CHO,C_7H_7)_2$. *Bildung.* Durch Kochen von Di-o-Tolylphenylendiamin mit Ameisensäure (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 67). — Feine Nädelchen (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 165°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Acetylderivat $C_8H_{10}N_2O = NH_2.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Acet-p-Nitroanilid mit Eisen und wenig Essigsäure (NIETZKI, *B.* 17, 343). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 161°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit konc. HCl oder mit verdünnter Schwefelsäure leicht gespalten. — Einsäurige Base. — $(C_8H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, schwer lösliche Nadeln.

Diacetylphenylendiamin $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Phenylendiamin mit Eisessig (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 7, 1531). — Kleine, quadratische Oktaëder. Schmilzt über 295°. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln, außer Eisessig.

Acetylnitrodiphenylendiamin $C_8H_9N_3O_3 = NH_2.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_3O(NH_2:NO_2:NH = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diacetylnitrophenylendiamin mit verdünnter Natronlauge (LADENBURG, *B.* 17, 148; vgl. BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 7, 1533). oder beim Lösen desselben in koncentrirter Kalilauge (KLEEMANN, *B.* 19, 339). — Tiefrothe Nadeln.

Diacetylnitrophenylendiamin $C_{10}H_{11}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2).(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Man trägt 1 Thl. Diacetylphenylendiamin allmählich in ein Gemisch aus $2^1/_2$ Thln.

Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 25 Thln. Eisessig ein (BIEDERMANN, LEDOUX; LADENBURG, *B.* 17, 148). — Schmelzp.: 184°. Löst sich äufserst leicht in koncentrirter Kalilauge und wird davon rasch in das Monoacetylderivat übergeführt. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 250—300° nicht verändert.

Diacetyldinitrophenylendiamin $C_{10}H_{10}N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen einer eisessigsauren Lösung von Diacetylphenylendiamin in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Eisessig (BIEDERMANN, LEDOUX). — *Darstellung.* Man trägt bei 0° 1 Thl. Diacetylphenylendiamin in 5 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) ein, lässt die Temperatur auf 15° steigen, giefst dann auf Eis, wäscht den Niederschlag mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus Eisessig um (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 20, 328). — Gelb. Schmelzp.: 258°. Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure. Wird von Kalilauge oder Barytwasser unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entsteht Aethenylnitrotriamidobenzol. Wird von Zinn und HCl zu Diäthenyltetramidobenzol $(C_2H_3)_2.N_4H_2.C_6H_2$ reducirt.

Dimethylacetylphenylendiamin $C_{10}H_{14}N_2O = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Kochen von Dimethylphenylendiamin mit Eisessig (WURSTER, *B.* 12, 525). — Blättchen. Schmelzp.: 130°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 355° Leicht löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem.

Acetamidodiphenylamin $C_{14}H_{14}N_2O = NH(C_2H_3O).C_6H_4.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Amidodiphenylamin mit Essigsäureanhydrid (NIETZKI, WITT, *B.* 12, 1401). — Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 158°.

Diacetylditolylphenylendiamin $C_{24}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4(N.C_2H_3O,C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Di-o-Tolylphenylendiamin und Essigsäureanhydrid (PHILIP). — Feine Nädelchen (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

Diacetylderivat $C_{24}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4(N.C_2H_3O,C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Di-p-Tolylphenylendiamin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 233). Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Wenig löslich in kaltem Weingeist und Eisessig, leichter in Benzol.

Diacetyl-β-Dinaphtylphenylendiamin $C_{30}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4(N.C_2H_3O,C_{10}H_7)_2$. Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 210° (RUEFF, *B.* 22, 1082). Sehr schwer löslich in kaltem Benzol.

Phenylendiglycinäthylester $C_{14}H_{20}N_2O_4 = C_6H_4(NH.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus p-Phenylendiamin und Chloressigester (ZIMMERMANN, KNYRIM, *B.* 16, 515). — Nadeln. Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Liefert, beim Digeriren mit starker Salzsäure, **Phenylendiglycinhydrochlorid** $C_6H_4(NH.CH_2.CO_2H.HCl)_2$, das in Blättchen krystallisirt, sich leicht in Wasser löst, aber sich nicht mit $PtCl_4$ verbindet.

p-Amidophenylurethan $C_9H_{12}N_2O_2 = NH_2.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrocarbanilsäureester $NH[C_6H_4(NO_2)].CO_2.C_2H_5$ mit Zinn und Salzsäure (HAGER, *B.* 17, 2626; BENDER, *A.* 233, 10). — Strahlig-krystallinische Masse (aus Alkohol). Schmelzp.: 71—72° (H.); 73—74° (B.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Benzol. Eisenchlorid fällt aus der wässerigen Lösung einen grünen Körper, der bald schwarz wird. — $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $4(C_9H_{12}N_2O_2.HCl).HgCl_2$. Lange Nadeln. $(C_9H_{12}N_2O_2)_2.SnCl_2 + H_2O$. Breite Nadeln (B.). — $3(C_9H_{12}N_2O_2.HCl).SnCl_4$. Blättchen. — $(C_9H_{12}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbbrauner Niederschlag. — $C_9H_{12}N_2O_2.H_2SO_4$. Leicht löslich in Wasser. — Oxalat $C_9H_{12}N_2O_2.C_2H_2O_4$. Violette Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenylenurethan $C_{12}H_{16}N_2O_4 = C_6H_4(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Phenylendicarbimid $C_6H_4(N.CO)_2$ und Alkohol (GATTERMANN, WRAMPELMEYER, *B.* 18, 2605). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 193°.

Dimethylamidophenylharnstoff $C_9H_{13}N_3O = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus schwefelsaurem Dimethyl-p-Phenylendiamin und Kaliumcyanat (BINDER, *B.* 12, 536). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. Einsäurige Base; das salzsaure und schwefelsaure Salz sind in Wasser sehr leicht löslich. — $(C_9H_{13}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe Blättchen.

p-Amidodiphenylharnstoff $C_{13}H_{13}N_3O = NH_2.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Wie das isomere o-Derivat (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 223). — Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich vor dem Schmelzen; verhält sich in der Hitze wie das isomere o-Derivat. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, unlöslich in Aether und Benzol.

p-Phenylenharnstoff $C_7H_6N_2O = C_6H_4(NH)_2.CO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Amidodiphenylharnstoff auf 220° (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 225). $NH_2.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5 = C_6H_5.NH_2 + C_7H_6N_2O$. — Braunes Pulver. Verkohlt, ohne zu schmelzen. Unlöslich.

Phenylendicarbimid $C_8H_4N_2O_2 = C_6H_4(N.CO)_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von $COCl_2$ über, auf 200—250° erhitztes, salzsaures p-Phenylendiamin (Gattermann, Wrampelmeyer, *B.* 18, 2604). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 91°. Liefert mit NH_3 p-Phenylendiharnstoff und mit Alkohol p-Phenylenurethan.

Phenylendiharnstoff $C_8H_{10}N_4O_2 = C_6H_4(NH.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Phenylendiamin mit KCNO wie die o-Verbindung (S. 886) (Lellmann, *A.* 221, 14). — Silberglänzende Blättchen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Aeufserst schwer löslich in Lösungsmitteln.

Diamidodiphenylharnstoff $C_{13}H_{14}N_4O = CO(NH.C_6H_4.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tetranitrocarbanilid $CO[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$ mit Zinn und Salzsäure (Fleischer, Nemes, *B.* 10, 1296). — Blättchen (aus Alkohol). Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. — $C_{13}H_{14}N_4O.2HCl.SnCl_2$. Krystalle.

Tetramethyldiamidodiphenylharnstoff $C_{17}H_{22}N_4O = CO[NH.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff mit 4 Thln. Dimethylphenylendiamin auf 130—150°. Das Produkt behandelt man mit warmem Alkohol, stellt das schwefelsaure Salz dar und zerlegt es durch Soda (Binder, *B.* 12, 536). — Lange, feine Nadeln (aus Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 262°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in warmem Alkohol, leichter in kochendem Aceton. — $C_{17}H_{22}N_4O.2HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{17}H_{22}N_4O.H_2SO_4$. Kleine Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Wahrscheinlich entsteht derselbe Körper beim Einleiten von $CO.Cl_2$ in eine Lösung von Dimethylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ in $CHCl_3$ (Michler, Zimmermann, *B.* 14, 2179). — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 246°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — $C_{17}H_{22}N_4O.2HCl.PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag.

p-Amidodiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{13}N_3S = NH_2.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Phenylsenföl (gelöst in Benzol) in die Benzollösung von (etwas über 1 Mol.) Phenylendiamin (Lellmann, Würthner, *A.* 228, 218). — Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Zerfällt bei 163—190° in Anilin und p-Phenylenthioharnstoff $C_6H_4(NH)_2CS$.

Tetramethyldiamidodiphenylthioharnstoff $C_{17}H_{22}N_4S = CS[NH.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dimethylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ mit CS_2 und Alkohol (Baur, *B.* 12, 534). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 186,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren. Kaum löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heifsem Benzol. Sehr beständig. Beim Erwärmen des Thioharnstoffes mit Essigsäureanhydrid entsteht ein in Blättchen krystallisirendes, bei 71° schmelzendes Derivat. — Die Salze sind in Wasser leicht löslich. — $C_{17}H_{22}N_4S.2HCl$.

Phenylendithioharnstoff $C_8H_{10}N_4S_2 = C_6H_4(NH.CS.NH_2)_2$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von Phenylendiaminrhodanid auf 120° (Lellmann, *A.* 221, 11). Aus Phenylensenföl $C_6H_4(N.CS)_2$ und NH_3 (Billeter, Steiner, *B.* 20, 230). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Ammoniak). Schmelzp.: 218°. Schwer löslich in Alkohol.

Phenylenthioharnstoff $C_7H_6N_2S = C_6H_4\langle{NH \atop NH}\rangle CS$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Diphenylphenylendithioharnstoff (s. u.) (Lellmann, *A.* 221, 29). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 270—271°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Diallylphenylenthioharnstoff $C_{14}H_{18}N_4S_2 = C_6H_4(NH.CS.NH.C_3H_5)_2$. *Bildung.* Aus Phenylendiamin und Allylsenföl (Lellmann, *A.* 221, 31). — Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$, etwas leichter in Eisessig.

Diphenylphenylenthioharnstoff $C_{20}H_{18}N_4S_2 = C_6H_4(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Phenylendiamin und Phenylsenföl (Lellmann, *A.* 221, 28). — Kleine Blättchen. Aeufserst schwer löslich in Lösungsmitteln. Zerfällt beim Schmelzen in Thiocarbanilid und Phenylenthioharnstoff. $C_{20}H_{18}N_4S_2 = CS(NH.C_6H_5)_2 + C_6H_4(NH)_2CS$.

Phenylensenföl $C_8H_4N_2S_2 = C_6H_4(N.CS)_2$. *Bildung.* Aus Phenylendiamin und $CSCl_2$, beide gelöst in $CHCl_3$ (Billeter, Steiner, *B.* 20, 230). — Lange, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 130° (kor.). Verbindet sich mit NH_3 zu $C_6H_4(NH.CS.NH_2)_2$ und mit Alkohol zu $C_6H_4[N.C(SH).OC_2H_5]_2$.

Phenylendithiourethan $C_{12}H_{16}N_2S_2O_2 = C_6H_4[N.C(SH).OC_2H_5]_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Phenylensenföl mit Alkohol (Billeter, Steiner, *B.* 20, 230). — Krystallpulver. Schmelzp.: 197°.

Phenylendiimidobuttersäure $C_{14}H_{16}N_2O_4 = C_6H_4(NH.CO.CH_2.CO.CH_3)_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Mol. p-Phenylendiamin mit 2 Mol. Acetessigester auf 170° (Knorr, *B.* 17, 545). $C_6H_4(NH_2)_2 + 2CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{14}H_{16}N_2O_4 + 2C_2H_5.OH$. — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 176°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Beim Erhitzen mit Salzsäure (von 30%) auf 120° wird p-Phenylendiamin regenerirt.

Dimethylphenylendiaminoxaminsäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Dimethylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ mit überschüssigem Oxaläther entstehen Dimethylphenylendiaminoxaminsäureester und Di-p-Amidodimethylphenyloxamid. Aus dem Produkt entfernt man, durch Aether, den freien Oxaläther und dann durch warmen Alkohol den Oxaminsäureester (SENDTNER, *B.* 12, 530). — Die freie Säure gewinnt man durch Verseifen des Esters mit alkoholischer Kalilauge, Fällen des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ und Zerlegen des Baryumsalzes durch Schwefelsäure. Sie krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in Blättern. Schmilzt bei 192° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Wasser, schwer in kochendem Alkohol, kaum löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. — Das Kaliumsalz ist in kaltem Alkohol unlöslich; das Baryumsalz löst sich schwer in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_{10}H_{11}N_2O_3.C_2H_5$. Gelbe Blättchen oder dicke, kurze Nadeln. Schmelzp.: 117° (S.). Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol.

Amid $C_{10}H_{13}N_3O_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.C_2O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak (SENDTNER, *B.* 12, 532). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 257—259°. Unlöslich in Aether und kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in kochendem Benzol. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich. — $(C_{10}H_{13}N_3O_2)_2.H_2SO_4$. Kleine Krystalle.

Nitrodimethyl-p-Phenylendiaminoxaminester $C_{12}H_{15}N_3O_5 = N(CH_3)_2.C_6H_3(NO_2).NH.C_2O_2.OC_2H_5$ ($N : NO_2 : NH = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Dimethyl-p-Phenylendiaminoxaminester in verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Natriumnitrit (WURSTER, SENDTNER, *B.* 12, 1805). — Rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in warmem Benzol, weniger in Aether und kochendem Wasser. Liefert, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, Dimethyltriamidobenzol $(NH_2)_2.C_6H_3.N(CH_3)_2$. — Das salzsaure Salz ist ein zäher, gelber Körper.

Phenylentrimethyloxaminsäure $C_{11}H_{10}N_2O_3 + 2^1/_2H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_3\\NH.C_2O_2\end{matrix}\right\rangle O + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Aus Phenylenoxaminsäure $NH_2.C_6H_4.NH.C_2O_2.OH$, CH_3J und Kalilauge (wie die isomere m-Verbindung) (GRIESS, *B.* 18, 2409). — Glänzende Nadeln oder lange, schmale Blätter. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in (kochendem) Alkohol, unlöslich in Aether.

Di-p-Amidodimethylphenyloxamid $C_{18}H_{22}N_4O_2 = [(CH_3)_2.N.C_6H_4.NH]_2.C_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxaläther mit α-Dimethylphenylendiamin (SENDTNER, *B.* 12, 533). — Gelbes Krystallpulver. Schmilzt noch nicht bei 270°. Unlöslich in Wasser. Wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in kochendem Benzol oder Chloroform. Zweisäurige Base; die Salze lösen sich leicht in Wasser.

Disuccinylphenylendiamin $C_{14}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4.(N.C_4H_4O_2)_2$. *Bildung.* Bei halbstündigem Erhitzen von Phenylendiamin mit Bernsteinsäure auf 200° (BIEDERMANN, *B.* 9, 1669). — Kleine Krystalle. Schmilzt oberhalb 360°; sublimirt bei Dunkelrothgluth. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sehr wenig löslich in Eisessig. Löst sich unzersetzt in heifser, rauchender Salpetersäure.

Carbo-p-Amidotetraimidobenzol $C_{25}H_{28}N_8 = (NH_2.C_6H_4.NH)_4.C$. *Bildung.* Beim Kochen von Carbo-p-Nitrotetraimidobenzol (aus p-Nitranilin und Jodcyan) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *B.* 10, 1718). — Tafeln. Schmelzp.: 138°. Unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{25}H_{28}N_8.8HCl$. Kleine Tafeln.

Nitrosoderivat $C_{25}H_{20}N_6O_7 = \begin{matrix}(OH.C_6H_4.N)_2O\\(OH.C_6H_4.N.NO)_2\end{matrix}\rangle C$. *Bildung.* Beim Behandeln von Carbo-p-Amidotetraimidobenzol mit wässeriger, salpetriger Säure (HÜBNER). — Gelbbrauner Niederschlag, unlöslich in Wasser und Eisessig, löslich in Schwefelsäure, schwer löslich in Natronlauge.

Benzoylphenylendiamin $C_{13}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzoyl-p-Nitranilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 208, 295). — Blättchen. Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in Wasser, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$. Perlmutterglänzende Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $(C_{13}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4$. Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenylbenzoylphenylendiamin $C_{19}H_{16}N_2O = N(C_6H_5)(C_7H_5O).C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrodiphenylbenzamid mit Zinn und Eisessig (LELLMANN, *B.* 15, 826). — Röthliche Nadeln (aus Alkohol).

Benzoylbromphenylendiamin $C_{13}H_{11}BrN_2O = NH_2.C_6H_3Br.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitro-o-Brombenzanilid $C_6H_3Br(NO_2).NH(C_7H_5O)$ (HÜBNER, *B.* 10, 1709). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°.

Dibenzoylditolylphenylendiamin $C_{34}H_{28}N_2O_2 = C_6H_4(N.C_7H_5O,C_7H_7)_2$. *Bildung.*

Aus Di-o-Tolylphenylendiamin und Benzoylchlorid bei 160° (PHILIP). — Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in warmem Alkohol und Aether.

Dibenzoylderivat $C_{34}H_{28}N_2O_2 = C_6H_4(N.C_7H_5O,C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Di-p-Tolylphenylendiamin und Benzoylchlorid (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 233). — Kleine Schuppen (aus Benzol). Schmelzp.: 222°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Dibenzoyl-β-Dinaphtylphenylendiamin $C_{40}H_{28}N_2O_2 = C_6H_4(N.C_7H_5O,C_{10}H_7)_2$. Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 220° (RUEFF). Fast unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Benzol.

Benzamidophenylurethan $C_{16}H_{16}N_2O_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Amidophenylurethan in viel kaltem Benzol mit einer Lösung von (1 Mol.) Benzoylchlorid in Benzol (HAGER, *B.* 17, 2627). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 230°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) ein bei 210° schmelzendes **Trinitroderivat** $C_{16}H_{13}(NO_2)_3N_2O_3$, das in feinen, gelben Nadeln krystallisirt und schwer löslich ist.

Verbindung $C_{29}H_{25}N_3O_4 = [NH(C_7H_5O).C_6H_4]_2.N.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus salzsaurem p-Amidophenylurethan und Benzoylchlorid bei 150° (HAGER, *B.* 17, 2628). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 360°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Eisessig.

Amidophenylbenzglykocyamin $C_{14}H_{14}N_4O_2 = CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).NH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Cyancarbimidamidobenzoësäure mit überschüssigem p-Phenylendiamin (GRIESS, *B.* 16, 338). $CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).CN + C_6H_4(NH_2)_2 = C_{14}H_{14}N_4O_2 + CNH$. — Kleine Prismen. — $C_{14}H_{14}N_4O_2.2HCl$. Kleine Warzen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

p-Amidophenylbenzglykocyamidin $C_{14}H_{12}N_4O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.C.NH.C_6H_4.NH_2\\ CO.\ddot{N}\end{matrix}\right.$.
Bildung. Bei längerem Kochen von o-Dicyanamidobenzoyl mit einer wässerigen Lösung von p-Phenylendiamin (GRIESS, *B.* 18, 2421). $C_9H_5ON_3 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_{14}H_{12}N_4O + CNH$. — Sehr kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, etwas leichter in kochendem Alkohol.

Salicylphenylendiamin $C_{13}H_{12}O_2 = C_7H_5O_2.NH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicyl-p-Nitranilid mit Sn und HCl (BELL, *J.* 1875, 747). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 158°.

Monophtalyl-p-Phenylendiamin $C_{14}H_{10}N_2O_2$. Sehr kleine Krystalle. Schmelzp.: 182°. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in Phtalsäure und die Base $C_{34}H_{28}N_6O_4$ (BIEDERMANN, *B.* 10, 1163). $3C_{14}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O = C_8H_6O_4 + C_{34}H_{28}N_6O_4$. Gleichzeitig entsteht etwas Diphtalyl-p-Phenylendiamin.

Die **Base** $C_{34}H_{28}N_6O_4 = (C_6H_4.C_2O_2)_2.N_6H_8(C_6H_4)_3$ liefert ein gut krystallisirtes Hydrochlorid und das Platinsalz $C_{34}H_{28}N_6O_4.2HCl.PtCl_4$.

Diphtalyl-p-Phenylendiamin $C_{22}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4(N.C_8H_4O_2)_2$. Nadeln. Schmilzt unter Schwärzung bei 295°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig (BIEDERMANN).

Phenylendiaminsulfonsäure $C_6H_8N_2SO_3 = (NH_2)_2.C_6H_3.SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln von a-Nitro-m-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H : NH_2 : NO_2 = 1:3:6$) mit salzsaurem Zinnchlorür; beim Behandeln von Amidoazobenzoldisulfonsäure ($NH_2 : SO_3H : N = 4:3:1$) mit salzsaurem Zinnchlorür (EGER, *B.* 22, 849). — Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol.

Dimethylphenylendiaminsulfonsäure $C_8H_{12}N_2SO_3 = N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrodimethylanilinsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (MICHLER, WALDER, *B.* 14, 2176). — Große Rhomboëder. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 130°). Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). Silberweiße Schüppchen.

p-Phenylendiamin und Aldehyde. **Dibenzyliden-p-Phenylendiamin** $C_{20}H_{16}N_2 = C_6H_4.N_2(CH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Phenylendiamin mit (2 Mol.) Benzaldehyd auf 110—120° (LADENBURG, *B.* 11, 599). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—140°. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in seine Komponenten.

Benzylidendimethylphenylendiamin (Benzylidenamidodiphenylamin) $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5.CH : N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen von Benzaldehyd und p-Amidodimethylanilin (CALM, *B.* 17, 2940). — Gelbliche Blätter oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93° (C.); 101° (KOHLER, *A.* 241, 361). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Benzol. Starke Säuren scheiden Benzaldehyd ab. — $C_{15}H_{16}N_2.2HCl$. Flocken.

Cumylidenamidodimethylanilin $C_{18}H_{22}N_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH : N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Cuminol und p-Amido-

dimethylanilin (NUTH, *B.* 18, 573; UEBEL, *A.* 245, 299). — Feine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99° (N.); 100,5° (UE.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Cinnamylenamidodimethylanilin $C_{17}H_{18}N_2 = C_9H_8:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Zimmtaldehyd und p-Amidodimethylanilin (NUTH, *B.* 18, 575). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 141°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwieriger in Aether.

Oxybenzylidenamidodimethylanilin $C_{15}H_{16}N_2O = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4N(CH_3)_2$. a. o-Derivat. *Bildung.* Aus Salicylaldehyd und p-Amidodimethylanilin (NUTH, *B.* 18, 573). — Krystalle. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Oxybenzaldehyd und p-Amidodimethylanilin (NUTH, *B.* 18, 574). — Glänzende Blättchen (aus Isobutylalkohol). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

Methyläther (Anisylidendimethylphenylendiamin) $C_{16}H_{18}N_2O = CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Anisaldehyd und p-Amidodimethylanilin (NUTH, *B.* 18, 574). — Grüngelbe Nadeln. Schmelzp.: 139° (N.), 148° (STEINHART, *A.* 241, 343).

Piperonylidenamidodimethylanilin $C_{16}H_{16}N_2O_2 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Piperonal und p-Amidodimethylanilin (NUTH, *B.* 18, 575). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°.

α-Naphtochinonphenylendiamin $C_{10}H_5O_2.HN.C_6H_4.NH_2$ s. S. 189.

Phenylenderivate unbekannter Konstitution.

Dinitrophenylendiamin $C_6H_6N_4O_4 = C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Pikramid $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_3$ mit alkoholischem Schwefelammonium bei 130° (NORTON, ELLIOT, *B.* 11, 327). — Lange, feine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210—211°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem Wasser, ziemlich löslich in Eisessig, sehr leicht in Alkohol. Zersetzt sich, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, unter Ammoniakentwickelung. — $C_6H_6N_4O_4.HCl$. Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser in HCl und die freie Base gespalten.

Diacetylderivat $C_{10}H_{10}N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_2.(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Dinitrophenylendiamin und Acetylchlorid (NORTON, ELLIOT). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 245—246°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigäther. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht bei 130° Nitrophenylendiamin. Wird von Jodphosphonium in höherer Temperatur nicht angegriffen.

Bromdinitrophenylendiamin $C_6H_5BrN_4O_4 = C_6HBr(NO_2)_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von Dinitro-(a-)Tribrombenzol (Schmelzp.: 135,5°) mit alkoholischem Ammoniak (KÖRNER, *J.* 1875, 354). — Sehr hell chamoisfarbene Flitter. Fast unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch Aethylnitrit nicht verändert. Zerfällt mit Kalilauge, in der Kälte, in NH_3 und Bromdinitroamidophenol (?). Beim Erwärmen mit Kalilauge wird Bromdinitrooxyphenol gebildet.

Triphenylendiamin $C_{18}H_{12}N_2 = N_2(C_6H_4)_3$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen eines mit Salzsäuregas gesättigten Gemisches von (2 Mol.) Anilin und (1 Mol.) Nitrobenzol auf 230°; ebenso aus Diphenylamin, Nitrobenzol und Salzsäure; beim Erhitzen von, mit trockenem Salzsäuregas gesättigten, Azodiphenylblau $C_{18}H_{15}N_3$ (WICHELHAUS, DECHEND, *B.* 8, 1609). — Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. — $C_{18}H_{12}N_2.HCl$.

4. **a-Glykosin** s. Bd. I, S. 837.

2. Basen $C_7H_{10}N_2$.

1. (v-)o-m-**Toluylendiamin** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2(CH_3:NH_2:NH_2 = 1:2:3)$. *Bildung.* Beim Behandeln von (v-)m-Nitro-o-Toluidin mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, *A.* 228, 243). — Krystalle. Schmelzp.: 61—62°; Siedep.: 255°.

Dichlortoluylendiamin $C_7H_8Cl_2N_2 = CH_3.C_6HCl_2(NH_2)_2(CH_3:NH_2:NH_2:Cl_2 = 1:2:3:4:6)$ (?). *Bildung.* Bei der Reduktion von Dinitro-op-Dichlortoluol (SEELIG, *A.* 237, 164). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 110°. Liefert, bei 25stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid, eine bei 170° schmelzende Anhydroverbindung.

Trichtrotoluylendiamin $C_7H_7Cl_3N_2 = CH_3.C_6Cl_3(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen einer möglichst koncentrirten alkoholischen Lösung von 1 Thl. v-Trichlordinitrotoluol in ein heifses Gemisch aus 20 Thln. $SnCl_2.2H_2O$, 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) und 10 Thln. H_2O (SEELIG, *A.* 237, 144). Man erhält das Gemisch einige Stunden lang fast auf Siedetemperatur, indem man gleichzeitig etwas Zinn und $^1/_4$ des Volumens Wasser zusetzt. Das ausgeschiedene Hydrochlorid wird durch Natron zerlegt und die freie Base aus Ligroïn umkrystallisirt. — Schmilzt nicht unzersetzt bei 195—207°.

Acetylderivat $C_9H_7Cl_3N_2 = CH_3.C_6Cl_3.N_2H:C.CH_3$. *Bildung.* Bei 40—50stündigem Kochen von Trichlortoluylendiamin mit Eisessig (SEELIG). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 300—310°.

Bromtoluylendiamin $C_7H_9BrN_2 = CH_3.C_6H_2Br(NH_2)_2$. *Bildung.* o-Acettoluid wird erst bromirt, dann nitrirt, hierauf verseift und das gebildete Bromnitro-o-Toluidin reducirt (HÜBNER, SCHÜPPHAUS, *B.* 17, 776). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_7H_9BrN_2.HCl$. Sehr leicht lösliche Nadeln. — $(C_7H_9BrN_2)_2.H_2SO_4$. Tafeln.

Methenyltoluylendiamin $C_8H_8N_2 = CH\langle{NH \atop N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von Methenylbromtoluylendiamin (s. u.) mit Natriumamalgam (HÜBNER, SCHÜPPHAUS, *B.* 17, 777). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_8H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Orangefarbene Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_8H_8N_2.HNO_3$. Breite, lange Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Methenylbromtoluylendiamin $C_8H_7BrN_2 = CH\langle{NH \atop N}\rangle C_6H_2Br.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Brom-(v)-o-Toluylendiamin mit Ameisensäure (HÜBNER, SCHÜPPHAUS, *B.* 17, 776). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 187°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr leicht in Aceton, fast unlöslich in Ligroïn. — $C_8H_7BrN_2.HCl$. Leicht lösliche Nadeln. — $(C_8H_7BrN.HCl)_2.HgCl_2$. Nadeln. — $(C_8H_7BrN_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hell röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_8H_7BrN_2.HNO_3$. Nadeln, schwer löslich in Wasser. — $C_8H_7BrN_2.H_2SO_4 + H_2O$. Lange Nadeln. — $(C_8H_7BrN_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Glänzende rothe Nadeln. — Pikrat $C_8H_7BrN_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 143°.

Toluylenthioharnstoff $C_8H_8N_2S = CH_3.C_6H_3\langle{NH \atop NH}\rangle CS$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von salzsaurem Toluylendiamin mit Rhodanammonium auf 100° (LELLMANN, *A.* 228, 244). Man verdunstet die Lösung und erhitzt den Rückstand 1 Stunde lang auf 120°. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 326°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in warmer Natronlauge.

Diallyltoluylendithioharnstoff $C_{15}H_{20}N_4S_2 = CH_3.C_6H_3(NH.CS.NH.C_3H_5)_2$. *Bildung.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Toluylendiamin und (etwas über 2 Mol.) Allylsenföl (LELLMANN, *A.* 228, 246). — Feine, seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 152°, zerfällt aber schon bei 153° nach der Gleichung: $C_{15}H_{20}N_4S_2 = CH_3.C_6H_3(NH)_2CS + CS(NH.C_3H_5)_2$. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

Toluylendiaminsulfonsäure $C_7H_{10}N_2SO_3 = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.SO_3H$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Dinitrotoluolsulfonsäure (durch Nitriren von p-Toluolsulfonsäure bereitet) mit Schwefelammonium (SCHWANERT, *A.* 186, 360). (Da in der Dinitrosäure die NO_2-Gruppen wahrscheinlich in der m-Stellung sich befinden, so kommt der Diamidosäure eine entsprechende Konstitution zu.) — Schiefe, rhombische Säulen. Schmilzt nicht bei 280°. Löslich in 1470 Thln. Wasser von 14°, leichter in heifsem, unlöslich in Weingeist. Die Verbindungen mit Basen krystallisiren schlecht. — $Ba(C_7H_9N_2SO_3)_2 + 4H_2O$. Amorph, leicht löslich in Wasser und Salzsäure. — $C_7H_{10}N_2SO_3.HCl + 2H_2O$. Kleine, schiefe, rhombische Säulen. Löslich in Wasser. Giebt an Wasser einen Theil der Säure ab. — $C_7H_{10}N_2SO_3.HBr + 2H_2O$. — $C_7H_{10}N_2SO_3.HNO_3 + H_2O$. Kleine, schiefe, rhombische Nadeln. — $(C_7H_{10}N_2SO_3)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Rhombische Blätter.

Bromtoluylendiaminsulfonsäure $C_7H_9BrN_2SO_3 = CH_3.C_6HBr(NH_2)_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung von 10 Thln. Toluylendiaminsulfonsäure in 200 Thln. Wasser mit 4 Thln. Brom (SCHWANERT, *A.* 186, 364). — Kleine, graugrüne Tafeln oder kurze, dicke, schiefe, rhombische Säulen. Schwer löslich in Wasser. Geht durch überschüssiges Brom in Dibromtoluylendiaminsulfonsäure über, gleichzeitig wird aber NH_3 und Schwefelsäure abgeschieden. Beim Behandeln mit salpetriger Säure, in Gegenwart von absolutem Alkohol, entsteht eine Diazoverbindung. — $K.C_7H_8BrN_2SO_3 + 2^1/_2H_2O$. Dünne, blassgelbe, längliche Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Färbt sich beim Erhitzen über 100° dunkelblau.

2. (a-)o- oder mp-**Toluylendiamin** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2(CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitro-p-Toluidin mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 351). — Schuppen. Schmelzp.: 88,5°. Siedep.: 265°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft sehr bald schwarz. Beim Kochen von glyoxylsaurem Kalk mit Toluylendiamin entweicht CO_2 und man erhält eine Säure $C_9H_8N_2O_3$ (?) (HINSBERG, *B.* 18, 1234). Beim Kochen von Chloressigsäureäthylester mit Toluylendiamin entsteht Dihydrooxytoluchinoxalin $C_9H_{10}N_2O$ (s. Basen $C_nH_{2n-8}N_2$). Aus Toluylendiamin und Brenztraubensäure entsteht Methyloxytoluchinoxalin $C_{10}H_{10}N_2O$. Mit Chloraceton wird Methyltoluchinoxalin $C_{10}H_{10}N_2$ gebildet. Verbindet sich leicht mit Isatin zu Isatylentoluchinoxalin $C_{15}H_{11}N_3$. Verbindet sich mit

Benzkatechin direkt; beim Erhitzen damit auf 220° entsteht Methylphenazin $C_{12}H_{10}N_2$. — $C_7H_{10}N_2 . 2HCl$. Nadeln (HÜBNER, *A.* 209, 364). — $C_7H_{10}N_2 . H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 19,5° lösen 9,29 Thle. Salz. — Dioxalat $C_7H_{10}N_2 . 2C_2H_2O_4 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ätherischen Toluylendiaminlösung mit überschüssiger Oxalsäure (HINSBERG, *B.* 16, 1532).

Verbindung mit Benzkatechin $C_7H_{10}N_2.C_6H_6O_2$. Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 78° (MERZ, *B.* 19, 726).

Tetramethyltoluylendiamin $C_{11}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_3[N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus mp-Toluylendiamin und CH_3J (NIEMENTOWSKI, *B.* 20, 1888). Flüssig. Siedep: 224,5 bis 225,5° bei 717 mm. Sehr wenig löslich in Wasser; mischt sich mit Alkohol u. s. w. Die wässerige Lösung färbt sich, beim Erwärmen mit Eisenchlorid, roth und schliefslich braun.

Nitrotetramethyltoluylendiamin $C_{11}H_{17}N_3O_2 = CH_3.C_6H_2(NO_2)[N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von $NaNO_2$ in eine essigsaure Lösung von Tetramethyltoluylendiamin (NIEMENTOWSKI). — Hexagonale Säulen. Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in HCl.

Aethylenditoluylendiamin $C_{16}H_{22}N_4 = C_2H_4[NH.C_6H_3(NH_2).CH_3]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitroäthylenditolyldiamin $C_2H_4[NH.C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$ mit Sn + HCl (GATTERMANN, HAGER, *B.* 17, 780). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°. Schwer löslich in Wasser.

Carbotoluylendiphenyltetramin $C_{20}H_{20}N_4 = CH_3.C_6H_3\langle{NH \atop NH}\rangle C(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Carbodiphenylimid $C(N.C_6H_5)_2$ und Toluylendiamin bei 130—140° (DAHM, GASIOROWSKI, *B.* 19, 3057). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 161°. Reichlich löslich in Alkohol, schwer in Benzol. — $(C_{20}H_{20}N_4)_2 . 3HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 173—174°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether. — $C_{20}H_{20}N_4 . H_2SO_4$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Carbotoluylendi-p-Tolyltetramin $C_{22}H_{24}N_4 = CH_3.C_6H_3\langle{NH \atop NH}\rangle C(NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Carboditolylimid $C(N.C_6H_4.CH_3)_2$ und Toluylendiamin bei 130—140° (DAHM, GASIOROWSKI, *B.* 19, 3059). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Sehr wenig löslich in Benzol, leicht in warmen Alkohol und Aether. — $(C_{22}H_{24}N_4)_2 . 3HCl$. Kleine, zerfliefsliche Nadeln. Schmelzp.: 143°.

Methenyltoluylenamidin $C_8H_8N_2 = CH\langle{NH \atop N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Toluylendiamin mit Ameisensäure (LADENBURG, *B.* 10, 1123). — Schmelzp.: 114° (O. FISCHER, *B.* 22, 644). Ziemlich löslich in Alkohol. — $(C_8H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus heifsem Wasser).

Methylmethenyltoluylenamidin $C_9H_{10}N_2 = CH\langle{N(CH_3) \atop N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Aus Methenyltoluylendiamin, CH_3J und Holzgeist (O. FISCHER, *B.* 22, 644). — Flüssig. Siedep.: 280°. — $C_9H_{10}N_2.HJ + H_2O$. Nadeln.

p-Acettoluylendiamin $C_9H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.C_2H_3O$ ($CH_3 : NH_2 : NH = 1:3:4$). *Bildung.* Man erwärmt m-Nitro-p-Acetoluid mit Wasser und etwas Alkohol und giebt allmählich kleine Mengen Essigsäure und überschüssige Eisenspähne hinzu. Man kocht dann mit überschüssiger Soda und genügend Wasser, filtrirt und verdunstet das Filtrat (BÖSSNECK, *B.* 19, 1757). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 130—131°. Oxydirt sich schon an der Luft. Aeufserst löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser. Geht, beim Destilliren, in Aethenyltoluylendiamin über. Liefert mit HNO_2 Acetazimidotoluol $C_7H_6N_3.C_2H_3O$.

Aethenyltoluylenamidin $C_9H_{10}N_2 = CH_3.C\langle{NH \atop N}\rangle C_6H_3.CH_3$ ($CH_3 : NH : N = 1:3:4$). *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitro-p-Acettoluid $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$ mit Zinn und Salzsäure (HOBRECKER, *B.* 5, 920). Beim Kochen von o-Toluylendiamin mit Eisessig (LADENBURG, *B.* 8, 677). Beim Erhitzen des Produktes aus o-Toluylendiamin und Acetessigsäureester (s. S. 917). Entsteht, neben Aethenyläthyltoluylendiamin $C_{11}H_{14}N_2$ (s. S. 914), beim Eintragen von Acetaldehyd in eine Lösung von mp-Toluylendiamin in stark verdünnter Essigsäure (HINSBERG, *B.* 20, 1589). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 198—199° (LADENBURG, *B.* 12, 954). Destillirt unzersetzt oberhalb 360° (H.), bei 350° (NÖLTING, WITT, *B.* 17, 81). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $(C_9H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (H.). — $C_9H_{10}N_2.HNO_3$ (L.).

Acetonsulfit $C_3H_6O.C_9H_{10}N_2.SO_2$. *Darstellung.* Man sättigt Aceton mit SO_2 und fügt Aethenyltoluylenamidin hinzu (BÖSSNECK, *B.* 21, 1909). — Glänzende, rhombische Krystalle.

Aethenylnitrotoluylenamidin $C_9H_9N_3O_2 = CH_3 . C\langle^{NH}_{N}\rangle C_6H_2(NO_2) . CH_3$.

a. α-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von Aethenyltoluylenamidin mit rauchender Salpetersäure entsteht das Nitrat $C_9H_9(NO_2)N_2.HNO_3$, welches in kochendem Wasser sehr leicht löslich ist und sich bei 183—185° zersetzt, ohne zu schmelzen (LADENBURG, *B.* 8, 677). — Das freie Aethenylnitrotoluylendiamin krystallisirt aus Wasser in derben Nadeln. Schmelzp.: 201—202° (NIEMENTOWSKI, *B.* 19, 724). Löst sich bei Siedehitze ziemlich leicht in Wasser und sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol.

b. Verbindung ($CH_3 : NO_2 : N : NH = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitro-p-Acettoluid mit alkoholischem Schwefelammonium (BANKIEWICZ, *B.* 21, 2402). — Nadeln. Schmelzp.: 246°. Aeufserst löslich in starkem Alkohol, schwer in Aether. — $C_9H_9N_3O_2.HCl$ (bei 100°). Grofse Prismen. Leicht löslich in Alkohol.

Aethenylnitrooxytoluylenamidin $C_9H_9N_3O_3 = CH_3.C\overset{O.N}{\cdot}NH.C_6H_2(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethenylnitrotoluylendiamin, beim Behandeln von Dinitro-p-Acettoluid mit einer ungenügenden Menge alkoholischen Schwefelammoniums (BANKIEWICZ, *B.* 21, 2404). Man versetzt das Produkt mit Soda und filtrirt. Das Filtrat wird mit Essigsäure neutralisirt und der erhaltene Niederschlag mit Wasser gekocht. — Grüne, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 255—256°. Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in Soda mit rother Farbe, löslich in Säuren. Wird von konc. HCl bei 200° nicht verändert.

Methyläthenyltoluylenamidin $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3.C\langle^{N(CH_3)}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$ ($CH_3 : N : N.CH_3 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Entsteht, neben Oxymethyläthenyltoluylenamidin, beim Behandeln von Methyl-m-Nitro-p-Acettoluid $CH_3.C_6H_3(NO_2).N(CH_3).C_2H_3O$ mit Sn und HCl (NIEMENTOWSKI, *B.* 20, 1878). Man übersättigt das Produkt mit NaOH und behandelt die freien Basen mit Benzol. In diesem ist die Base $C_{10}H_{12}N_2$ leicht löslich, der Oxykörper aber schwer. — Lange, schmale Blättchen oder Nadeln. Sublimirt, zwischen Uhrgläsern, in Würfeln, die bei 142° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von konc. HCl bei 250° nicht zersetzt. — $C_{10}H_{12}N_2.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelbe, glänzende Täfelchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 234—244°.

Jodmethylat $C_{10}H_{12}N_2.CH_3J$. *Bildung.* Bei 10 stündigem Erhitzen auf 120—130° von 5 g Aethenyltoluylenamidin mit 20 g CH_3J und dem gleichen Volumen Holzgeist (NIEMENTOWSKI, *B.* 20, 1886). Man verjagt den überschüssigen Holzgeist, löst den Rückstand in Wasser und fällt die Lösung durch NaOH. — Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 221°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. Digerirt man das Jodmethylat längere Zeit mit starker Kalilauge, so scheidet sich die freie **Base** $C_{10}H_{12}N_2.CH_3(OH)$ ab. Dieselbe krystallisirt aus wässerigem Alkohol in sehr dünnen Blättchen, erweicht bei 115°, ist bei 135° völlig geschmolzen und destillirt unzersetzt. Sie löst sich nicht in kaltem Wasser, wohl aber in heifsem; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und in Säuren. Wird durch konc. HCl, in der Hitze, nicht gespalten. — Das Pikrat bildet lange, gelbe Nadeln, die bei 110—112° schmelzen.

Oxymethyläthenyltoluylenamidin $C_{10}H_{12}N_2O + 2H_2O = CH_3.C_6H_3\langle^{N(CH_3).C}_{N\text{——}O}\rangle CH_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Siehe Methyläthenyltoluylenamidin (NIEMENTOWSKI, *B.* 20, 1880). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 163°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, weniger in siedendem Benzol und Ligroïn, fast unlöslich in Aether. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert und auch nicht durch Erhitzen mit konc. HCl auf 180°. Zinn und Salzsäure sind ohne Einwirkung. — $C_{10}H_{12}N_2O.HCl$. Glänzende, platte Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Schwer löslich in Wasser.

Aethenyläthyltoluylenamidin $C_{11}H_{14}N_2 + 3H_2O = CH_3.C\langle^{N(C_2H_5)}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3 + 3H_2O = CH_3.C\langle^{NH(C_2H_5).OH}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3 + 2H_2O$ ($CH_3 : N(C_2H_5) : N = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Bei 7 stündigem Erhitzen von 1 Thl. Aethenyltoluylenamidin mit 4 Thl. Aethyljodid auf 150° (HÜBNER, *A.* 210, 351). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht, das in Lösung gegangene jodwasserstoffsaure Salz in das Nitrat umgewandelt und dieses mit Kali zerlegt. Entsteht, neben Aethenyltoluylendiamin, beim Eintragen von Acetaldehyd in eine Lösung von mp-Toluylendiamin in stark verdünnter Essigsäure (HINSBERG, *B.*

20, 1588). $C_7H_{10}N_2 + 2C_2H_4O = C_{11}H_{14}N_2 + 2H_2O$. Man lässt einige Stunden stehen, verdunstet dann auf dem Wasserbade, zerlegt den Rückstand durch NH_3 und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung und schüttelt den Rückstand mit starker Jodwasserstoffsäure. Hierdurch fällt $C_{11}H_{14}N_2.HJ$ aus, während $C_9H_{10}N_2.HJ$ gelöst bleibt. Entsteht auch beim Behandeln von Aethyl-m-Nitro-p-Acettoluid $C_2H_3O.N(C_2H_5).C_6H_3(NO_2).CH_3$ mit Zinkstaub und Essigsäure (NIEMENTOWSKI, *B.* 20, 1884). — Oel, das in der Kälte erstarrt, aber unter 30° wieder flüssig wird. Krystallisirt aus sehr kaltem Wasser in Nadeln, die über Schwefelsäure Wasser verlieren und dabei erst flüssig und hierauf wieder fest werden. Die über H_2SO_4 entwässerte Base $C_{11}H_{14}N_2$ krystallisirt aus absolutem Alkohol in Tafeln. Schmelzp.: 93° (kor.). Destillirt unzersetzt. Mit Wasserdämpfen wenig flüchtig. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $C_{11}H_{14}N_2.HJ + H_2O$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 141,5—143,5°. Verliert nicht über H_2SO_4, wohl aber bei 100—120° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 171°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem. Wird von Kalilauge schwer zersetzt. — $C_{11}H_{14}N_2.HNO_3 + H_2O$. Wird aus dem jodwasserstoffsauren Salze mit $AgNO_3$ bereitet. Lange Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser (HÜBNER). Schmelzp.: 94° (HINSBERG). — **Pikrat** $C_{11}H_{14}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Krystalle; schwer löslich in Alkohol (N.).

Aethenyldiäthyltoluylenamidin $C_{13}H_{20}N_2O = CH_3.C\langle{}^{N(C_2H_5)_2(OH)}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Das Superjodid dieser Base entsteht beim Erhitzen von Aethenyltoluylenamidin mit Aethyljodid auf 200—230° (HÜBNER, *A.* 210, 376). Man befreit das Superjodid vom gleichzeitig entstandenen Aethenylmonoäthyltoluylenamidinjodid durch Auskochen mit Wasser. — Die freie Base, aus dem Jodid durch Kali abgeschieden, fällt als ein Oel nieder, aus dem sich in der Kälte sehr langsam Krystalle abscheiden. — $(C_{13}H_{19}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 218°. — $C_{13}H_{19}N_2J$. Wird durch Kochen des Superjodids mit Alkohol und $Pb(OH)_2$ erhalten. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{13}H_{19}N_2J_3$. Lange, rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem Alkohol, Benzol, Aether und kochendem Eisessig.

Isobutenyltoluylenamidin $C_{11}H_{14}N_2 = (CH_3)_2.CH.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Isobutylderivat $C_{11}H_{13}N_2(C_4H_9)$ (s. u.), beim Versetzen einer kalten Lösung von mp-Toluylendiamin in verdünnter Essigsäure mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Isobutyraldehyd (HINSBERG, *B.* 20, 1589). Man schüttelt, filtrirt vom öligen Isobutylderivat $C_{11}H_{13}N_2(C_4H_9)$ ab, verjagt den überschüssigen Isobutyraldehyd auf dem Wasserbade und fällt dann durch NH_3. Die gefällte Base $C_{11}H_{24}N_2$ wird an Weinsäure gebunden. — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 157—158°. Schmeckt intensiv bitter. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — **Tartrat** $C_{11}H_{14}N_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 98°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Isobutenylisobutyltoluylenamidin $C_{15}H_{22}N_2 = (CH_3)_2.CH.C\langle{}^{N(C_4H_9)}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Siehe Isobutenyltoluylenamidin (HINSBERG, *B.* 20, 1590). Entsteht nur in sehr geringer Menge. — Oelig. Unlöslich in verdünnter Salzsäure. — $C_{15}H_{22}N_2.HCl$. Krystalle, erhalten durch Auflösen der Base in heißer, starker Salzsäure. Leicht löslich in koncentrirter Salzsäure, schwer in verdünnter Salzsäure.

Pentenyltoluylenamidin $C_{12}H_{16}N_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitro-p-Valeryltoluid $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH(C_5H_9O)$ mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 209, 365). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 145—146°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

Toluylenharnstoff (Oxymethenyltoluylendiamin $C_8H_8N_2O = CH_3.C_6H_3\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CO = CH_3.C_6H_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.OH$ (?). *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle o-Toluylendiamin und Harnstoff (SANDMEYER, *B.* 19, 2652). Aus dem Aethyläther $C_8H_7N_2O.C_2H_5$ (s. u.) und koncentrirter Salzsäure bei 130° (SANDMEYER). Beim Erhitzen von Diphenyl-m-Amido-p-Tolylharnstoff (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2125). $CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.CO.N(C_6H_5)_2 = C_8H_8N_2O + NH(C_6H_5)_2$. — Sehr kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 290°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in heißem Alkohol, kaum in Aether. Löst sich leicht in koncentrirter Salzsäure unter Bildung eines Hydrochlorids.

Aethyläther $C_{10}H_{12}N_2O = C_7H_6\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer

Lösung von 1,3 g o-Toluylendiamin und 2 g salzsaurem o-Toluylendiamin in 20 g Wasser mit 2,5 g Imidokohlensäurediäthylester (SANDMEYER). $C_7N_6(NH_2)_2.HCl + NH:C(OC_2H_5)_2 = C_8H_7N_2O.C_2H_5 + NH_4Cl + C_2H_5.OH$. — Kurze Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 163°. Schwer löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Aether. Löst sich leicht in warmer Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Die wässerige Lösung wird durch $HgCl_2$ gefällt. Wird von konc. HCl bei 140° in Toluylenharnstoff und C_2H_5Cl zerlegt.

Toluylendiharnstoff $C_9H_{12}N_4O_2 = CH_3.C_6H_3(NH.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem o-Toluylendiamin und KCNO (LELLMANN, *A.* 221, 14). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 282°. Schwer löslich in Wasser und $CHCl_3$, etwas leichter in Alkohol, leicht in heifser koncentrirter Salzsäure, sehr leicht in Eisessig.

Diphenylamido-p-Tolylharnstoff $C_{20}H_{19}N_3O = CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.CO.N(C_6H_5)_2$ ($CH_3 : NH_2 : NH = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Diphenyl-m-Nitro-p-Tolylharnstoff $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.CO.N(C_6H_5)_2$ abwechselnd mit HCl und $SnCl_2$ (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2123). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—137°. Zerfällt, beim Erhitzen, in Diphenylamin und Toluylenharnstoff $C_7H_6(NH)_2.CO$.

Diamidoditolylharnstoff $C_{15}H_{18}N_4O = CO(NH.C_6H_3[CH_3].NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrodi-p-Tolylharnstoff mit Zinn und Salzsäure (A. PERKIN, *Soc.* 37, 700). — Glänzende, mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{18}N_4O.2HCl$. Amorph; löslich in kochendem Alkohol.

Toluylenthioharnstoff $C_8H_8N_2S = CH_3.C_6H_3\langle{NH \atop NH}\rangle CS$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von o-Toluylendiaminrhodanid auf 120—130° (LELLMANN, *A.* 221, 10). Aus Toluylendiamin und $CSCl_2$ (BILLETER, STEINER, *B.* 20, 231). — Silberglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Bräunt sich bei 275—280° und schmilzt bei 284°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser und $CHCl_3$. Sehr leicht löslich in wenig kalter Natronlauge.

Diäthyltoluylendithioharnstoff $C_{13}H_{20}N_4S_2 = CH_3.C_6H_3(NH.CS.NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer warmen Lösung von 3 g Toluylendiamin in 15 ccm Alkohol mit 5,5 g Aethylsenföl (LELLMANN, *A.* 221, 23). — Krystalle. Schmilzt bei 149°, erstarrt wieder bei 153° und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Diäthylthioharnstoff und Toluylenthioharnstoff. $C_{13}H_{20}N_4S_2 = CS(NH.C_2H_5)_2 + CH_3.C_6H_3(NH)_2CS$. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in heifser verdünnter Natronlauge. Sehr leicht löslich in Eisessig.

Diallyltoluylendithioharnstoff $C_{15}H_{20}N_4S_2 = CH_3.C_6H_3(NH.CS.NH.C_3H_5)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendiamin und Allylsenföl (LELLMANN, *A.* 221, 24). — Krystalle. Schmilzt bei 150°, erstarrt wieder bei 153—154° und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Toluylenthioharnstoff $C_7H_6(NH)_2CS$ und Diallylthioharnstoff $CS(NH.C_3H_5)_2$. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Diphenyltoluylendithioharnstoff $C_{21}N_{20}N_4S_2 = CH_3.C_6H_3(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Toluylendiamin mit Phenylsenföl (LELLMANN, *A.* 221, 19). — Kleine Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und in verdünnter warmer Natronlauge. Zerfällt beim Schmelzen in Toluylenthioharnstoff und Diphenylthioharnstoff.

Toluylensenföl $C_9H_6N_2S_2 = CH_3.C_6H_3(N.CS)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben viel mehr Toluylenthioharnstoff $C_7H_6(NH)_2CS$, aus Toluylendiamin und $CSCl_2$ (BILLETER, STEINER, *B.* 20, 231). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 42°. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ u. s. w. Wird von HCl bei 200° gröfstentheils in Toluylenthioharnstoff übergeführt. $C_7H_6(N.CS)_2 + 2H_2O = C_7H_6(NH)_2.CS + CO_2 + H_2S$. Ebenso wirkt alkoholisches Ammoniak. $C_7H_6(N.CS)_2 + 2NH_3 = C_7H_6(NH)_2.CS + NH_4.SCN$.

o-Toluylendiamin und Acetessigester verbinden sich, schon in der, Kälte zu dem **Aethenyltoluylendiaminessigester** $C_{13}H_{18}N_2O_2 = C_7H_6(NH_2)_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 - H_2O = CH_3.C_6H_3\langle{NH \atop NH}\rangle C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$ (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 12, 953). Der Ester $C_{13}H_{18}N_2O_2$ krystallisirt aus Ligroïn in federartig vereinigten Nadeln. Schmelzp.: 82°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w., sehr leicht in Salzsäure. Die Lösungen färben sich, auf Zusatz von Eisenchlorid, intensiv roth. Zerfällt, beim Erhitzen auf 107—116°, in Essigäther und Aethenyltoluylenamidin. $C_{13}H_{18}N_2O_2 = C_2H_3O_2.C_2H_5 + CH_3.C_6H_3.N_2H.C.CH_3$.

Glyoxyltoluylendiamin $C_9H_8N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O = CH_3.C_6H_3\langle{N \atop NH}\rangle C.CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von glyoxylsaurem Kalk mit Toluylendiaminlösung (HINSBERG, *A.* 237, 358). Der erhaltene Niederschlag wird durch HCl zerlegt. — Feine Nädelchen

(aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich gegen 160° unter Abspaltung von CO_2. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Alkalien und Säuren.

Oxalyltoluylendiamin $C_{16}H_{18}N_4O_2 = C_2O_2(NH.C_7H_6.NH_2)_2$. *Bildung*. Beim Behandeln von m-Dinitrooxatoluid $C_2O_2(NH.C_7H_6.NO_2)_2$ mit Zink und Eisessig (HINSBERG, *B*. 15, 2691). — Kleine Nadeln (aus Alkohol + Ligroïn). Kaum löslich in Wasser. Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Verliert bei 130° 1 H_2O und beim Schmelzen 2 H_2O, dabei in $C_{16}H_{14}N_4$ (s. u.) übergehend. — $C_{16}H_{18}N_4O_2.2HCl + H_2O$. Nädelchen. Giebt mit Wasser in Berührung und bei 100° alle Säure ab. — $C_{16}H_{18}N_4O_2.2HCl.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag. — $C_{16}H_{18}N_4O_2.H_2SO_4 + 5H_2O$. Farblose Nädelchen. Schwer löslich in Wasser; die Lösung fluorescirt blau.

Anhydrooxalyltoluylendiamin $C_{16}H_{14}N_4 = CH_3.C_6H_3\left\langle{N \atop NH}\right\rangle C.C\left\langle{N \atop NH}\right\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Dinitrooxatoluid $[C_7H_6(NO_2).NH]_2.C_2O_2$ mit Sn und HCl (HÜBNER, *A*. 209, 373). Beim Schmelzen von Oxalyltoluylendiamin (HINSBERG). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 193°. — $C_{16}H_{14}N_4.2HCl$. Verliert in der Wärme, oder mit Wasser in Berührung, seine Säure. — $(C_{16}H_{14}N_4)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Gelbliche Nädelchen. — **Acetat** $C_{16}H_{14}N_4.2C_2H_4O_2$. Glänzende Blättchen.

Chlorid $C_9H_6N_2Cl_2 = CH_3.C_6H_3\left\langle{N:C.Cl \atop N:C.Cl}\right.$. *Bildung*. Beim Erwärmen von Dioxytoluchinoxalin $C_9H_6N_2(OH)_2$ mit 2 Mol. PCl_5 auf 160—180° (HINSBERG, *B*. 16, 1532). Das Produkt wird aus $CHCl_3$, Alkohol und Ligroïn umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 114—115°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether. Wird durch Kochen mit Wasser und wässerigen Alkalien nicht verändert; bei anhaltendem Kochen mit koncentrirtem, alkoholischem Kali wird Dioxytoluchinoxalin regenerirt.

Verbindung $C_{13}H_9Cl_3N_2O_3 = CH_3.C_6H_3\left\langle{N:C.CHCl_2 \atop N:C.CHCl.CO.CO_2H}\right.$. *Bildung*. Aus Trichlordiacetylglyoxylsäure $CHCl_2.CO.CO.CHCl.CO.CO_2H$ und salzsaurem o-Toluylendiamin (HANTZSCH, *B*. 21, 2443). Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leichter in Alkohol.

Krokontoluylendiamin $C_{12}H_8N_2O_3 = (OH)_2.C_5O.N_2.C_6H_3.CH_3$. *Bildung*. Beim Vermischen einer wässerigen Lösung von Krokonsäure mit einem Toluylendiaminsalz (NIETZKI, BENCKISER, *B*. 19, 776). Grünlichschillernde, feine Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser; löst sich mit brauner Farbe in Alkohol. — Zweibasische Säure. — $K_2.C_{12}H_6N_2O_3$ (bei 140°). Schwarze, metallschimmernde Nadeln.

Leukonditoluylenchinoxalin $C_{19}H_{12}N_4O = CH_3.C_6H_3\left\langle{N:C.CO.C:N \atop N:C \quad C:N}\right\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung*. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Leukonsäure mit salzsaurem Toluylendiamin (NIETZKI, BENCKISER, *B*. 19, 776). $C_5H_8O_9 + 2C_7H_6(NH_2)_2 = C_{19}H_{12}N_4O + 8H_2O$. — Krystallisirt aus $CHCl_3$ in goldgelben, chloroformhaltigen Nadeln, die erst gegen 140° alles $CHCl_3$ verlieren. Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, leicht in warmem Chloroform. Wird aus der Lösung in konc. HCl durch Wasser gefällt.

Phenylhydrazid $C_{25}H_{18}N_6 = C_{19}H_{12}N_4.N_2H.C_6H_5$. *Bildung*. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Leukonditoluylenchinoxalin mit salzsaurem Phenylhydrazin (NIETZKI, BENCKISER, *B*. 19, 777). — Zinnoberrothe Nadeln (aus Eisessig). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$. — Das **Hydrochlorid** ist ein dunkelgrüner Niederschlag, dem Wasser die Säure entzieht.

Glykuronsäurederivat $C_{19}H_{26}N_2O_{12} = CH_3.C_6H_3(N:C_6H_{10}O_6)_2$. Das Salz $K.C_{19}H_{25}N_2O_{12}$ entsteht beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von glykuronsaurem Kalium mit etwas mehr als 2 Mol. Toluylendiamin (THIERFELDER, *H*. 13, 278). Das Salz ist krystallinisch, linksdrehend. Es zersetzt sich bei 130°, ohne zu schmelzen.

Benzolsulfoamidotoluid $C_{13}H_{14}N_2SO_4 = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_3(CH_3).NH_2$. *Bildung*. Durch Kochen von Benzolsulfo-m-Nitro-p-Toluid $C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_3(CH_3)(NO_2)$ mit Sn und HCl (LELLMANN, *A*. 221, 18). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 146,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

Benzoyltoluylendiamin $C_{14}H_{14}N_2O = NH(C_7H_5O).C_6H_3(NH_2).CH_3$ ($CH_3:NH_2:NH$ = 1 : 3 : 4). *Bildung*. Beim Behandeln von Benzoyl-m-Nitro-p-Toluid mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A*. 208, 314). — Krystalle. Schmelzp.: 193—194°. Zerfällt beim Destilliren in Wasser und Benzenyltoluylenamidin.

Benzenyltoluylenamidin $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5.C\left\langle{N \atop NH}\right\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung*. Bei der Reduktion von Benzoyl-m-Nitro-p-Toluid $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und

Salzsäure (HÜBNER, *A.* 208, 316). Bei 36stündigem Erhitzen, zuletzt auf 180°, von Toluylendiamin mit Acetophenon (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 12, 951). $C_7H_6(NH_2)_2 + CH_3.CO.C_6H_5 = CH_4 + H_2O + C_{14}H_{12}N_2$. — Derbe Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 240° (L., R.). Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Mit Benzoylchlorid entsteht bei 200° Benzoësäure und das salzsaure Salz. — $C_{14}H_{12}N_2.HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in kochendem Wasser. — $(C_{14}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol und in kochendem Wasser (HÜBNER).

Dibenzoyltoluylendiamin $C_{21}H_{18}N_2O_2 = (NH.C_7H_5O)_2.C_6H_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Monobenzoylderivat und Benzoylchlorid (HÜBNER). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 260—261°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol oder Eisessig.

o-Chlorbenzoyltoluylendiamin $C_{14}H_{13}ClN_2O = C_6H_4Cl.CO.NH.C_6H_3(CH_3).NH_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Chlorbenzoyl-m-Nitro-p-Toluid $C_7H_4ClO.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$ mit Zinn und Eisessig, welcher mit trockenem Salzsäuregas gesättigt ist (SCHREIB, *B.* 13, 467). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkohol. Geht bei der Destillation in die Anhydrobase $C_{14}H_{11}ClN_2$ über. — $C_{14}H_{13}ClN_2O.HCl$. — $C_{14}H_{13}ClN_2O.HNO_3$.

Benzoylderivat $C_{21}H_{17}ClN_2O_2 = C_7H_4ClO.NH(C_6H_3.CH_3).NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus o-Chlorbenzoyltoluylendiamin und Benzoylchlorid (SCHREIB). — Nadeln. Schmelzp.: 178°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

o-Chlorbenzenyltoluylenamidin $C_{14}H_{11}ClN_2 = C_6H_4Cl.C\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Durch Destillation von o-Chlorbenzoyl-o-Toluylendiamin $C_7H_4ClO.NH(C_6H_3.CH_3).NH_2$ (SCHREIB, *B.* 13, 468). — $C_{14}H_{11}ClN_2.HCl$.

Benzoylnitrotoluylendiamin $C_{14}H_{13}N_3O_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_2(NO_2)(NH_2).CH_3$ $(CH_3:NO_2:NH:NH_2 = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoyl-m-Dinitro-p-Toluid $[CH_3:NO_2:NH(C_7H_5O):NO_2 = 1:3:4:5]$ mit Schwefelammonium (HÜBNER, *A.* 208, 317). — Sehr kleine, rothe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137—139°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Amidobenzenyltoluylenamidin $C_{14}H_{13}N_3 + H_2O = NH_2.C_6H_4.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrobenzoyl-m-Nitro-p-Toluid $CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.CO.C_6H_4(NO_2)$ (HÜBNER, *A.* 210, 336). — Farblose Blätter. Schmelzp.: 228°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{14}H_{13}N_3.HNO_3$. In Wasser sehr lösliche Nadeln. — $(C_{14}H_{13}N_3)_2.H_2SO_4$. Mikroskopische Prismen, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Benzenyldimethyltoluylenamidin $C_{16}H_{18}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N(CH_3)_2(OH)}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Das Superjodid dieser Base entsteht beim Erhitzen von Benzenyltoluylenamidin mit Methyljodid auf 240° (HÜBNER, *A.* 210, 368). — Die freie Base, aus dem Jodid durch Kali gefällt, scheidet sich aus Alkohol in derben Krystallen ab. Schmelzp.: 144°. Unlöslich in Wasser und Kalilauge, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{16}H_{17}N_2Cl + 2H_2O$. In Wasser sehr leicht lösliche Tafeln. — $(C_{16}H_{17}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser und Salzsäure. — $C_{16}H_{17}N_2J$. Wird durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Superjodids mit $Pb(OH)_2$ erhalten. Krystalle, sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{16}H_{17}N_2J_3$. Lange, braunrothe Nadeln. Schmelzp.: 106°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether; zerfliefst in $CHCl_3$. — Das Nitrat ist ölig. — $C_{16}H_{17}N_2.HSO_4$. Krystalle.

Nitrobenzenyldimethyltoluylenamidin $C_{16}H_{17}N_3O_3 = C_{16}H_{17}(NO_2)N_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Benzenyldimethyltoluylenamidin oder beim Eintragen dieser Base in abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (HÜBNER, *A.* 210, 371). Die saure Lösung wird mit kaltem Wasser verdünnt, mit Soda versetzt, nöthigenfalls filtrirt und das Filtrat durch Kali gefällt. Den Niederschlag krystallisirt man aus Alkohol um. — Kleine, gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 165°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. — $(C_{16}H_{17}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser.

Amidobenzenyldimethyltoluylenamidin $C_{16}H_{19}N_3O = C_{16}H_{17}(NH_2)N_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrobenzenyldimethyltoluylenamidin mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER). — $(C_{16}H_{18}N_3Cl)_2.PtCl_4$. Rothgelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Benzenyldiäthyltoluylenamidin $C_{18}H_{22}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N(C_2H_5)_2(OH)}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Das Superjodid dieser Base entsteht beim Erhitzen von Benzenyltoluylen-

amidin mit Aethyljodid auf 300° (HÜBNER, *A.* 210, 372). Das gebildete Superjodid wird durch Auskochen mit Wasser von gleichzeitig entstandenen Salzen befreit. — Die freie Base, aus dem Jodid durch Kali gefällt, scheidet sich aus Alkohol in Krystallen aus. Schmelzp.: 152—153°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem und in Benzol. — $C_{18}H_{22}N_2Cl_2$. Sehr zerfliefslich. Wird aus dem Sulfat durch $BaCl_2$ gefällt. — $(C_{18}H_{21}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, goldgelbe Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $C_{18}H_{21}N_2J$. Nadeln, sehr leicht löslich in kochendem Wasser und in kochendem Alkohol. — $C_{18}H_{21}N_2J_3$. Granatrothe Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Eisessig und kochendem Alkohol, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich ln Aether. — $C_{18}H_{21}N_2.HSO_4 + H_2O$. In Wasser leicht lösliche Krystalle.

Benzenyl-p-Tolyltoluylenamidin $C_{21}H_{18}N_2 = C_6H_5.C\langle{}^{N(C_6H_4.CH_3)}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von Benzoylnitro-p-Ditolylamin $CH_3.C_6H_4.N(C_7H_5O).C_6H_3(NO_2).CH_3$ mit Zinn und Essigsäure (LELLMANN, *B.* 15, 832). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°. — $C_{21}H_{18}N_2.HCl + H_2O$. Derbe Krystalle.

Tolenyltoluylenamidin $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_4.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Toluylsäure-m-Nitro-p-Toluid $CH_3.C_6H_4.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$ mit Zinn und alkoholischer Salzsäure (HÜBNER, *A.* 210, 331). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{15}H_{14}N_2.HCl$. Lange Nadeln. Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Salzsäure. — $C_{15}H_{14}N_2.HNO_3$. Lange Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $(C_{15}H_{14}N_2)_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Phtalyl-Toluylendiamin $C_{15}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NH)_2.C_8H_4O_2$. Schmelzp.: 104° (BIEDERMANN, *B.* 10, 1165).

Diphtalyl-Toluylendiamin $C_{23}H_{14}N_2O_4 = CH_3.C_6H_3(N.C_8H_4O_2)_2$. Schmelzp.: 272° (BIEDERMANN). Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Toluol (LADENBURG, *B.* 10, 1125).

Toluylenopiamin. *Bildung.* Aus Opiansäure $C_{10}H_{10}O_5$ und Toluylendiamin: BISTRZYCKI, *B.* 21, 2523.

Toluylendiamincyanid $C_9H_{10}N_4 + H_2O = C_7H_{10}N_2(CN)_2 + H_2O =$ $CH_3.C_6H_3\langle{}^{NH.C:NH}_{NH.C:NH} + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von o-Toluylendiamin (BLADIN, *B.* 18, 666). — Krystallle. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann unter Zersetzung bei 242—244°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, sublimiren. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser in NH_3 und zwei isomere Verbindungen $C_9H_9N_3O$. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° entsteht Dioxytoluchinoxalin. Zweisäurige Base. — $C_9H_{10}N_4.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Warzenförmig gruppirte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $C_9H_{10}N_4.2HCl$. Wird durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäuregas in feinen Nadeln oder mikroskopischen Tafeln erhalten. Giebt an Wasser 1 Mol. HCl ab. — $C_9H_{10}N_4.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, mikroskopische Tafeln, erhalten durch Versetzen einer warmen, alkoholischen Lösung des Cyanids mit HCl und $PtCl_4$. Geht durch Behandeln mit Wasser in das Salz $(C_9H_{10}N_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ über, das in kleinen, gelben Nadeln krystallisirt und sich wenig in Wasser und Alkohol löst. — $C_9H_{10}N_4.H_2SO_4 + H_2O$. Mikroskopische Tafeln.

α-**Verbindung** $C_9H_9N_3O = CH_3.C_6H_3\langle{}^{NH.C:NH}_{N\ :\ C.OH}$ (?). *Bildung.* Bei mehrstündigem Digeriren von o-Toluylendiamincyanid mit wässeriger Salzsäure, auf dem Wasserbade (BLADIN, *Bl.* 42, 106). $C_9H_{10}N_4 + H_2O = C_9H_9N_3O + NH_3$. Man fällt die saure Lösung mit NH_3. — Kleine Nadeln. Schmilzt nicht bei 290°. Sublimirbar. Aeufserst schwer löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr, in NH_3 und Dioxytoluchinoxalin. Einsäurige Base, doch verlieren die Salze beim Trocknen, durch Wasser oder Alkohol, die Säure. Löst sich in Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. — Das Hydrochlorid bildet feine Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen.

β-**Isomere Verbindung** $C_9H_9N_3O$. *Bildung.* Entsteht, neben Dioxytoluchinoxalin, beim Erhitzen von o-Toluylendiamincyanid mit Wasser, im Rohr, auf 150° (BLADIN, *Bl.* 42, 107). Man behandelt das Produkt mit NH_3, wobei Dioxytoluchinoxalin in Lösung geht. — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Fängt bei 230—240° an sich zu zersetzen und verkohlt, ohne zu schmelzen, bei 290°. Sublimirbar. Löst sich schwer in Wasser und Alkohol, aber doch leichter als die *α*-Verbindung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, im Rohr auf 150°, in NH_3 und Dioxytoluchinoxalin.

Aldehydine. **Tolufurfuraldehydin** $C_{17}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3.(N.C_5H_4O)_2$. *Darstellung.* Man versetzt 1 Thl. salzsaures o-Toluylendiamin, gelöst in 4 Thln. Wasser, mit 1 Thl. Furfurol und lässt 10—20 Stunden lang stehen (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 11, 1658). — Krystallisirt. Schmilzt, nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn, bei 128,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroïn (LADENBURG, *B.* 11, 596). — $(C_{17}H_{14}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in, mit koncentrirter Salzsäure versetztem, Alkohol. — $C_{17}H_{14}N_2O_2.HNO_3$. Schwer löslich in Wasser.

Chlormethylat $C_{17}H_{14}N_2O_2.CH_3Cl$. In Wasser leicht lösliche Blättchen. Sehr giftig (LADENBURG, RÜGHEIMER). — $(C_{17}H_{14}N_2O_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. — $C_{17}H_{14}N_2O_2.CH_3J$. Blätter, schmilzt bei 195,5° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schmeckt äufserst bitter. — $C_{17}H_{14}N_2.O_2CH_3.J_3$. Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—128°. — $C_{17}H_{14}N_2O_2.CH_3.J_5$. Dunkel stahlblaue, schiefe Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°.

Tolubenzaldehydin $C_{21}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}N:C.C_6H_5\\ N.CH_2.C_6H_5\end{smallmatrix}\rangle$. *Bildung.* Aus salzsaurem o-Toluylendiamin und Bittermandelöl (LADENBURG, *B.* 11, 591). Bei 6-stündigem Erhitzen auf 160° von 3 g Anhydrobenzdiamidotoluol $CH_3.C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}NH\\ N\end{smallmatrix}\rangle C.C_6H_5$ (durch Zusammenschmelzen von m-p-Toluylendiamin mit Benzoësäure bereitet) mit 1,3 g Benzylchlorid und 10 ccm Benzol (HINSBERG, *B.* 19, 2026). — Monokline (BODEWIG, *B.* 11, 592) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 195,5°. Kleine Mengen lassen sich unzersetzt sublimiren. Kaum löslich in Wasser. Leicht löslich in warmem Alkohol (L., *B.* 10, 1126). Sehr beständig. Wird von $KMnO_4$ zu Dibenzylidenamidobenzoësäure oxydirt. — $C_{21}H_{18}N_2.HCl + H_2O$. Lange Nadeln. — $(C_{21}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Warzen (L., *B.* 10, 1127).

Jodmethylat $C_{21}H_{18}N_2.CH_3J$. Krystallisirt aus Wasser in dünnen Nadeln, die bei 209° unter Zersetzung schmelzen (LADENBURG). — $(C_{21}H_{18}N_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen.

Jodäthylat $C_{21}H_{18}N_2.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln; kurze, dicke Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 180—181° (L.). Ziemlich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Aus dem Jodür lässt sich durch Silberoxyd das freie Aethyltolubenzaldehydin darstellen. Es ist ein stark alkalisch reagirendes Oel. — $(C_{21}H_{18}N_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. — $C_{21}H_{18}N_2.C_2H_5J_3$. Braune Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—125°.

Dibenzylidenamidobenzoësäure $C_{21}H_{16}N_2O_2 = CO_2H.C_6H_3.(N.CH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Man oxydirt 1 Thl. Tolubenzaldehydin, gelöst in Eisessig, durch allmählichen Zusatz von 1½ Thln. $KMnO_4$, gelöst in 60—70 Thln. Wasser (LADENBURG, *B.* 11, 594). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 253,5—254,5°. Sehr schwer löslich in Wasser und verdünnter Essigsäure, ziemlich leicht in verdünnter Salzsäure. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200°. — $Ca(C_{21}H_{15}N_2O_2)_2$. Nadeln oder sechsseitige Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* 11, 1657). — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

o-Toluylendiamin und Salicylaldehyd (LADENBURG, *B.* 11, 596). a. **Verbindung** $C_{28}H_{22}N_2O_3$ (?). *Bildung.* Bei längerem Erhitzen auf 108—110° von (1 Mol.) Toluylendiamin mit (2 Mol.) Salicylaldehyd. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 106—110°. Sehr leicht zersetzbar. Entwickelt, beim Kochen mit Salzsäure, Salicylaldehyd und liefert ein Kondensationsprodukt.

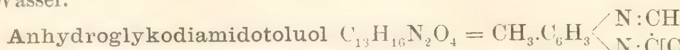
b. **Azurin** $C_{35}H_{32}N_4O_3$. *Darstellung.* Man erhitzt 18 Stunden lang 1 Thl. Toluylendiamin mit 1,5—2 Thln. Salicylaldehyd auf 135°, zieht die Masse mit sehr verdünnter heifser Salzsäure aus und fällt die Lösung mit koncentrirter Salzsäure. Das salzsaure Salz bindet man an Goldchlorid und krystallisirt das Doppelsalz wiederholt aus wässerigem Alkohol um. $3C_7H_6O_2 + 2C_7H_{10}N_2 = C_{35}H_{32}N_4O_3 + 3H_2O$. — Kleine, glänzende Täfelchen (aus Fuselöl). Schmelzp.: 250,5°. Leicht löslich in Isoamylalkohol und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in $CHCl_3$, CS_2, fast gar nicht in Ligroïn. Sehr leicht löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar. Die Lösungen, namentlich die alkalische, zeigen eine blaue Fluorescenz. — Verbindet sich mit Säuren. Das Pikrat bildet gelbe Nadeln. Auch das Golddoppelsalz krystallisirt in gelben Nadeln.

Toluanisaldehydin $C_{23}H_{22}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}N:C.C_6H_4.OCH_3\\ N:C.C_6H_4.OCH_3\end{smallmatrix}\rangle$. *Bildung.* Aus Anisaldehyd und salzsaurem o-Toluylendiamin (RÜGHEIMER, LADENBURG, *B.* 11, 1660). — Nadeln. Schmelzp.: 152—156°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

Glykosetoluylendiamin $C_{19}H_{30}N_2O_{10}$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Toluylendiamin mit 2 Mol. Glykose (HINSBERG, *B.* 20, 495). — Feine, seideglänzende Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Bräunt sich bei 100° und schmilzt

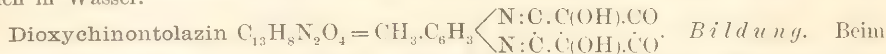
gegen 160° unter Gasentwickelung. Kaum löslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Wasser, die Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Wird von verdünnten Alkalien nicht verändert. Mineralsäuren bewirken Spaltung in Glykose und Toluylendiamin.

Glykodiamidotoluol $C_{13}H_{18}N_2O_5$. *Bildung.* Aus essigsaurem o-Toluylendiamin und Glykose (GRIESS, HARROW, *B.* 20, 2209). — Kleine Warzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

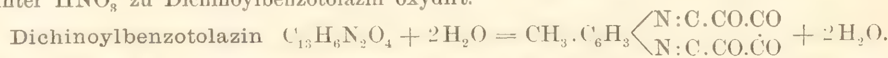


Anhydroglykodiamidotoluol $C_{13}H_{16}N_2O_4 = CH_3.C_6H_3\langle{N:CH \atop N:\dot{C}[CH.OH]_3.CH_2.OH}$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Glykoson $C_6H_{10}O_6$ mit o-Toluylendiamin (E. FISCHER, *B.* 22, 93). — Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wenig oberhalb 180° unter Zersetzung. Leicht löslich in verdünnter HCl.

Arabinodiamidotoluol $C_{12}H_{16}N_2O_4$. *Bildung.* Aus Arabinose und o-Toluylendiamin (GRIESS, HARROW, *B.* 20, 3114). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 238°. Schwer löslich in Wasser.

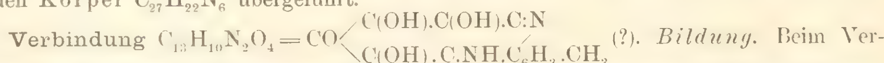


Dioxychinontolazin $C_{13}H_8N_2O_4 = CH_3.C_6H_3\langle{N:C.C(OH).CO \atop N:\dot{C}.\dot{C}(OH).\dot{C}O}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von rhodizonsaurem Natrium in verdünnter HCl mit einem o-Toluylendiaminsalz (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 323). $C_6H_2O_6 + C_7H_{10}N_2 = C_{13}H_8N_2O_4 + 2H_2O$. Beim Erwärmen der Verbindung $C_{13}H_{10}N_2O_4$ (s. u.) an der Luft (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 3150). — Feine, gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löslich in Alkalien mit violetter Farbe. Wird von verdünnter HNO_3 zu Dichinoylbenzotolazin oxydirt.

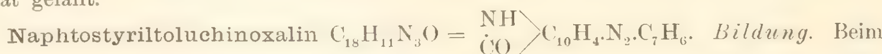


Dichinoylbenzotolazin $C_{13}H_6N_2O_4 + 2H_2O = CH_3.C_6H_3\langle{N:C.CO.CO \atop N:C.CO.\dot{C}O} + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Salpetersäure, unter Abkühlen, in einen Brei von Dioxychinontolazin und Wasser (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 324). — Hellgelbe Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; leicht löslich in warmem Eisessig. Wird von wässeriger schwefliger Säure zu Dioxychinontolazin reducirt. Verbindet sich mit o-Toluylendiamin zu Benzotritolazin.

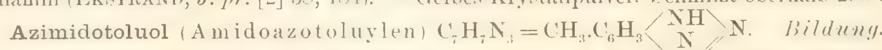
Benzotritolazin $C_{27}H_{18}N_6 = (CH_3.C_6H_3.N_2)_3C_6$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dichinoylbenzotolazin mit einer wässerigen Lösung von überschüssigem o-Toluylendiaminsalz (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 324). Der erhaltene Niederschlag wird wiederholt aus $CHCl_3$ umkrystallisirt. Versetzt man eine wässerige Lösung von rhodizonsaurem Natrium mit o-Toluylendiaminsalz und Natriumacetat, so entsteht ein Niederschlag, der von verdünnter HNO_3 zu Benzotritolazin oxydirt wird (N., K.). — Krystallisirt aus Chloroform mit 1 Mol. $CHCl_3$ in langen, gelben Nadeln. Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Wird durch salzsaures Zinnchlorür in den Körper $C_{27}H_{22}N_6$ übergeführt.



Verbindung $C_{13}H_{10}N_2O_4 = CO\langle{C(OH).C(OH).C:N \atop C(OH).C.NH.C_6H_3.CH_3}$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Tetraoxychinon mit salzsaurem m p-Toluylendiamin und dann mit Natriumacetat (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 3150). — Kleine, dunkelgrüne Krystalle. Wandelt sich, beim Erwärmen an der Luft, in Dioxychinontolazin $C_{13}H_8N_2O_4$ um. Löst sich sehr leicht in verdünnten Mineralsäuren und wird daraus durch Natriumacetat gefällt.



Naphtostyriltoluchinoxalin $C_{18}H_{11}N_3O = {NH \atop \dot{C}O}\rangle C_{10}H_4.N_2.C_7H_6$. *Bildung.* Beim Vermischen der essigsauren Lösung von Naphtostyrilchinon $C_{10}H_4O_2\langle{NH \atop \dot{C}O}$ und o-Toluylendiamin (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 184). — Gelbes Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 290°.



Azimidotoluol (Amidoazotoluylen) $C_7H_7N_3 = CH_3.C_6H_3\langle{NH \atop N}\rangle N$. *Bildung.* Aus o-Toluylendiaminsulfat mit Kaliumnitrit (LADENBURG, *B.* 9, 220). Beim Kochen von Acetazimidotoluol (s. u.) mit verdünnter H_2SO_4 (BÖSSNECK, *B.* 19, 1759). — *Darstellung.* Man kocht das Acetylderivat (S. 922) mit mäfsig starker Salzsäure und dampft ein. Hierbei krystallisirt ein Theil des Azimidotoluols aus. Den Rest gewinnt man durch Abstumpfen der meisten Salzsäure durch NaOH, Uebersättigen mit $KHCO_3$ und Ausschütteln mit Aether. Das in den Aether übergegangene Azimidotoluol destillirt man im Vakuum (ZINCKE, LAWSON, *A.* 240, 116). In eine koncentrirte Lösung von reinem salzsauren Toluylendiamin wird, bei höchstens 0°, 1 Mol. $NaNO_2$ eingetragen und die ersten, gefärbten Antheile des Niederschlages entfernt (NÖLTING, ABT, *B.* 20, 3001). —

Krystallisirt aus Toluol in toluolhaltigen Prismen, die an der Luft, und noch rascher über Schwefelsäure im Vakuum, verwittern. Schmelzp.: 83°; Siedep.: 323° (L.). Siedep.: 210—212° bei 12 mm (ZINCKE, LAWSON). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Aether, ziemlich leicht in heifsem Wasser, wenig in heifsem Benzol, sehr leicht in heifsem Toluol. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° oder mit Wasser auf 200° unverändert. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in NH_3 und Amidokresol. Schwache Base.

Metallsalze: ZINCKE, LAWSON. — $Na.C_7H_6N_3$. Feine Nädelchen, erhalten durch Abdampfen der alkoholischen Lösung von Azimidotoluol mit (1 Mol.) NaOH. Ziemlich schwer und nicht unzersetzt löslich in Wasser; löslich in Alkohol. Unlöslich in Benzol (NÖLTING, ABT). — $Hg.\bar{A}_2$. Voluminöser Niederschlag, der aus heifsem Wasser in langen Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 234—235°. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag. — Das salzsaure Salz wird durch Wasser zerlegt. — $(C_7H_7N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Prismen.

Dimethyltoluolazammoniumjodid $C_9H_{12}N_3J = C_7H_6N_3(CH_3)_2.J$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Azimidotoluol oder dessen Acetylderivaten mit CH_3J und Holzgeist auf 100° (ZINCKE, LAWSON, *A.* 240, 126). — Nadeln. Schmelzp.: 217°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Verliert, in der Hitze, CH_3J. — Die freie Base, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, ist krystallinisch, leicht löslich in Wasser und stark alkalisch. Die Salze schmecken bitter. — $C_9H_{12}N_3Cl.ClJ$. *Darstellung.* Durch Kochen des Jodids mit HCl und HNO_3; durch Versetzen des Chlorids mit einer heifsen Lösung von KJO_3 und dann mit konc. HCl. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149 bis 151°. Liefert mit NH_3 Jodstickstoff. — $(C_9H_{12}N_3Cl)_2.PtCl_4$. Lange, bräunlichrothe Nadeln. Schmelzp.: 223—224°. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_9H_{12}N_3Cl.AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 133—135°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — $C_9H_{12}N_3Br_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. — $C_9H_{12}N_3J.HgJ_2$. Lange Nadeln (aus KJ). Schmelzp.: 207°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Anilin und KCN. — $C_9H_{12}N_3J.2AgJ$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des Azimidotoluols und CH_3J; aus $C_9H_{12}N_3J$ und AgJ (gelöst in $Na_2S_2O_3$). — Blätter und Schuppen (aus $Na_2S_2O_3$). Schmelzp.: 128—130°. Sehr leicht löslich in Nitrobenzol. Löst sich in Anilin unter Bildung von $C_9H_{12}N_3J + 2AgJ + C_6H_7N$ — lange, glänzende, asbestähnliche Nadeln; Schmelzp.: 120—121°. Ebenso entsteht mit Chinolin: $C_9H_{12}N_3J + 2AgJ + C_9H_9N$ — glänzende Nadeln, die bei 154—156° zusammensintern. — $C_9H_{12}N_3J.J_2$. Rothbraune, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—102°. — $C_9H_{12}N_3J.J_4$. Dunkelbraune Nadeln. Schmelzp.: 80°. — $(C_9H_{12}N_3)_2CrO_7$. Gelbrothe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 223—224°.

Aethylazimidotoluol $C_9H_{11}N_3 = CH_3.C_6H_3\langle{}^{N(C_2H_5)}_{N}\rangle N$. *Bildung.* Beim Versetzen einer koncentrirten, wässerigen Lösung von völlig reinem salzsauren Aethyltoluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH.C_2H_5 = 1:3:4$), unter 0°, mit 1 Mol. $NaNO_2$ (NÖLTING, ABT, *B.* 20, 3000). Die ersten Antheile des Niederschlages werden entfernt. Entsteht auch aus Azimidotoluol, NaOH, (1 Mol.) C_2H_5J und Alkohol bei 100° (N., A.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Unlöslich in Alkalien. — $(C_9H_{11}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Diäthyltoluolazammoniumjodid $C_{11}H_{16}N_3J = C_7H_6N_3(C_2H_5)_2J$. *Bildung.* Die Verbindung $C_{11}H_{16}N_3J + 2AgJ + C_6H_5$ entsteht aus dem Silbersalz des Azimidotoluols, CH_3J, etwas Alkohol und Lösen des Produktes in Anilin (ZINCKE, LAWSON, *A.* 240, 130). — Feine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 95—97°. — Verbindung mit Chinolin $C_{11}H_{16}N_3J + 2AgJ + C_9H_9N$. Glänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 158—160°.

Benzylazimidotoluol $C_{14}H_{13}N_3 = C_7H_6N_3.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Chlorid $C_{21}H_{20}N_3Cl$ (s. S. 922), bei mehrstündigem Erhitzen auf 140° von 1 Thl. Azimidotoluol mit 1 Thl. Benzylchlorid und 2 Thln. Alkohol (ZINCKE, LAWSON, *A.* 240, 130). Man verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in Alkohol und fällt die Lösung durch Wasser, wodurch nur das Benzylazimidotoluol gefällt wird. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—103°. Unlöslich in Wasser. Krystallisirt unverändert aus verdünnter HCl.

Jodmethylat $C_{15}H_{16}N_3J = C_7H_6N_3(C_7H_7).CH_3J$. Warzen. Schmelzp.: 190—192° (ZINCKE, ARZBERGER, *A.* 249, 351). Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol. — $[C_7H_6N_3(C_7H_7).CH_3Cl]_2.PtCl_4$. Gelb, krystallinisch. Schwer löslich in Wasser und in Alkohol.

Dibenzyltoluolazammoniumchlorid $C_{21}H_{20}N_3Cl = C_7H_6N_3(CH_2.C_6H_5)_2Cl$. *Bildung.* Siehe Benzylazimidotoluol (ZINCKE, LAWSON). — Rhombische Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 192°. Zerfällt, in höherer Temperatur, in Benzylchlorid und Benzylazimidotoluol. — Die freie Base, aus dem Chlorid mit Ag_2O dargestellt, reagirt stark alkalisch. — $(C_{21}H_{20}N_3Cl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelbe Blättchen oder Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Acetylazimidotoluol $C_9H_9N_3O = C_7H_6N_3.C_2H_3O$. a. α-Derivat. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Acet-o-Toluylendiamin in verdünnter HCl mit $NaNO_2$ (Bössneck, *B.* 19, 1758). $CH_3[1].C_6H_3(NH_2)[3].NH(C_2H_3O)[4] + HNO_2 = C_9H_9N_3O + 2H_2O$. Entsteht, neben dem β-Derivat, aus Azimidotoluol und Acetylchlorid (Zincke, Lawson, *A.* 240, 119). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 132°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren. Wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren leicht verseift.

b. β-Derivat. *Bildung.* Siehe das α-Derivat. Entsteht auch aus p-Acet-o-Toluylendiamin und HNO_2 (Zincke, Lawson). — Lange Nadeln (aus Wasser); grofse, monokline Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 93—94°.

Das α- und β-Derivat sind wohl nur physikalisch-isomer. Beim Verseifen liefern beide dasselbe Azimidotoluol. Durch Erhitzen oberhalb 200° können beide Modifikationen theilweise ineinander umgewandelt werden.

Trichlorazimidotoluol $C_7H_4Cl_3N_3 = CH_3.C_6HCl_3.N_3H$. *Bildung.* Beim Kochen von Azimidotoluol mit Königswasser (Zincke, Arzberger, *A.* 249, 370). — Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 240°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig.

Methyltrichlorazimidotoluol $C_8H_6Cl_3N_3 = CH_3.C_6HCl_3N_3.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Dimethylderivat (s. unten), aus Trichlorazimidotoluol, CH_3J und Holzgeist (Zincke, Arzberger). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213°.

Dimethyltrichlortoluolazammoniumjodid $C_9H_9Cl_3N_3J = CH_3.C_6HCl_3.N_3(CH_3)_2J$. *Bildung.* Siehe Methyltrichlorazimidotoluol (Zincke, Arzberger). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 210°. — Das Chlorojodid schmilzt bei 210°, das Perjodid bei 195°.

Methylpiaselenol $C_7H_6N_2Se = CH_3.C_6H_3\langle{N \atop N}\rangle Se$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) SeO_2 in die wässerige Lösung von o-Toluylendiamin (Hinsberg, *B.* 22, 863). $C_7H_{10}N_2 + SeO_2 = C_7H_6N_2Se + 2H_2O$. Man erwärmt schliefslich auf 80°, säuert mit verdünnter HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 72—73°; Siedep.: 267°. Riecht, in der Wärme, nach Chinoxalin. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether. Wird von salpetriger Säure und Essigsäureanhydrid nicht verändert. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in Toluylendiamin und Selen zerlegt. — Die Salze sind gelb und werden durch Wasser zerlegt. Mit HJ und Jod entsteht ein grünes, schwer lösliches Perjodid. — $(C_7H_6N_2Se.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Nädelchen. Wird durch Wasser zersetzt.

Methylderivat. *Bildung.* Aus Methyltoluylendiamin $NH_2.C_7H_6.NH(CH_3)$ und SeO_2 (Hinsberg, *B.* 22, 865). — $C_7H_6N_2Se.CH_3J.HJ$. Braune oder blauschwarze Krystalle.

3. (v-)m-(oo-)**Toluylendiamin** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2$ ($CH_3:NH_2:NH_2 = 1:2:6$). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitro-o-Toluidin mit Sn und HCl (Ullmann, *B.* 17, 1959). — Prismen. Schmelzp.: 103,5° (aus Wasser). Wird durch Eisenchlorid tiefbraun gefärbt. Giebt mit salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin erst eine grüne und dann eine dunkelblaue Färbung. — $C_7H_{10}N_2.HCl$. Krystalle. Ungemein löslich in Wasser.

(v-)m-**Toluylendiaminthiosulfonsäure** $C_7H_{10}N_2S_2O_2 = (NH_2)_2.C_6H_2(CH_3).SO_2.SH$[$CH_3:NH_2:SO_2:NH_2 = 1:2:4:6$ (?)]. *Bildung.* Beim Eintragen des Chlorids der Dinitrotoluol-p-Sulfonsäure in koncentrirtes Ammoniumhydrosulfid (Perl, *B.* 18, 67). $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.SO_2Cl + 7NH_4.HS = C_7H_{10}N_2S_2O_2.NH_3 + 5NH_3 + NH_4Cl + S_6 + 4H_2O$. Man verdunstet die stets ammoniakalisch zu haltende Lösung im Wasserbade und zersetzt den Rückstand durch Eisessig. Entsteht auch beim Behandeln der entsprechenden Dinitrotoluolsulfinsäure mit $NH_4.SH$ (Perl). — Kleine, seideglänzende Prismen (aus Wasser). Färbt sich bei 152° dunkel. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 13—13,5° 0,084—0,098 g Säure. Unlöslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Toluylendiaminsulfinsäure und das isomere (basische) Toluol-p-Sulfindiamin. — Na.Ā (bei 120°). Zerfliefsliche, grofse Tafeln. Unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 120°). Halbkugelige Drusen. Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Unlöslicher Niederschlag.

vm-**Toluylendiaminsulfinsäure** $C_7H_{10}N_2SO_2 + H_2O = (NH_2)_2.C_6H_2(CH_3).SO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von (v-)m-Toluylendiaminthiosulfonsäure mit koncentrirter Salzsäure (Perl, *B.* 18, 69). Man übersättigt die filtrirte Lösung mit Natron, filtrirt das gefällte Toluol-p-Sulfindiamin ab und übersättigt die alkalische Lösung mit Eisessig. — Seideglänzende Nadeln. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 20,5° 0,0474 g wasserfreie Säure. Unlöslich in Alkohol, Aether und Essigsäure; löslich in Mineralsäuren. Geht beim Digeriren mit Schwefelammonium in Toluylendiaminthiosulfonsäure über. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln.

4. (a-)m- oder op-**Toluylendiamin** (gewöhnliches) $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2$ ($CH_3:NH_2:NH_2 =$

1 : 2 : 4). *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Dinitrotoluol (HOFMANN, *J.* 1861, 513). Beim Behandeln von p-Nitro-o-Toluidin mit Sn + HCl (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 268). — Lange Nadeln (aus Wasser). Rhombische Prismen (LEHMANN, *J.* 1882, 369). Schmelzp.: 99°. Siedep.: 280°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Die wässerige Lösung wird an der Luft dunkel.

Salze: HOFMANN; HELL, SCHOOP, *B.* 12, 723. — $C_7H_{10}N_2.HCl$ (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1759). Krystallinisch. — $C_7H_{10}N_2.2HCl$. — $C_7H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$. — $C_7H_{10}N_2.2HBr$. — $C_7H_{10}N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange, monokline (STRAUSS, *A.* 148, 157) Prismen. 100 Thle. Wasser von 19,5° lösen 5,58 Thle. Salz (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 251). — Rhodanür $C_7H_{10}N_2.(HCNS)_2$. *Bildung.* Aus Rhodankalium und Toluylendiaminsulfat (LUSSY, *B.* 7, 1265). — Prismen, löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Geht schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald in den isomeren Toluylendithiodiharnstoff über.

Dichlortoluylendiamin $C_7H_8Cl_2N_2 = CH_3.C_6HCl_2(NH_2)_2$ ($CH_3 : NH_2 : NH_2 : Cl_2$ = 1 : 2 : 4 : 5 : 6). *Bildung.* Bei der Reduktion von Dinitro-(v-)o m-Dichlortoluol (SEELIG, *A.* 237, 164). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°.

Bromtoluylendiamin $C_7H_9BrN_2 = CH_3.C_6H_2Br(NH_2)_2$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von m-Bromdinitrotoluol mit Zinn und Salzsäure (GRETE, *A.* 177, 262). — Rhombische Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107°. Fast unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. — $C_7H_9BrN_2.2HCl$. Lange Nadeln. — $C_7H_9BrN_2.2HNO_3$. — $C_7H_9BrN_2.H_2SO_4$. Kleine, sechsseitige Säulen. — Oxalat $C_7H_9BrN_2.C_2H_2O_4$.

Dasselbe (?) Bromtoluylendiamin entsteht beim Erhitzen von Dibenzoylbrom-m-Toluylendiamin mit alkoholischem Kali, im Rohr, auf 100° (RUHEMANN, *B.* 14, 2659; vgl. KOCH, *A.* 153, 134; TIEMANN, *B.* 3, 220). — Blättchen. Schmelzp.: 104° (R.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2. Verbindet sich mit Säuren.

Nitrotoluylendiamin $C_7H_9N_3O_2 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diacetylnitrotoluylendiamin mit Natronlauge (TIEMANN, *B.* 3, 219) oder mit koncentrirter Salzsäure (LADENBURG, *B.* 8, 1211). — Lange, gelbe Nadeln mit violettem Glanze (aus Wasser). Schmelzp.: 154°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, etwas leichter in heifsem Alkohol. — Schwache Base: die Salze werden durch Wasser zerlegt. Das Platindoppelsalz ist leicht löslich in Wasser.

Diazoderivat $C_{14}H_{15}N_7O_4 = [CH_3.C_6H_2(NO_2).N_2H_2]_2HN$. *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitrotoluylendiamin. Daneben entsteht eine in Alkohol lösliche Verbindung, die, beim Kochen mit Alkohol, in Nitrokresoläthyläther $CH_3.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5$ übergeht (LADENBURG, *B.* 8, 1212). — Roth, amorph, in Lösungsmitteln nur spurenweise löslich. Sehr beständig.

o-Amido-p-Aethyltoluidin $C_9H_{14}N_2 = NH_2.C_6H_3(CH_3).NH(C_2H_5)$ ($CH_3 : NH_2 : NH$ = 1:2:4). *Bildung.* Durch Reduktion von o-Nitro-p-Aethyltoluidin (NÖLTING, STRICKER, *B.* 19, 549). — Flüssig. Siedep.: 280—283°. Verhält sich gegen Diazosalze wie m-Diamine.

Methyltoluylendiamin (m-Amido-p-Methyltoluidin) $C_8H_{12}N_2 = CH_3[1].C_6H_3.NH_2[3].NH(CH_3)[4]$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitro-p-Methyltoluidin mit Sn und HCl (GATTERMANN, *B.* 18, 1487). — Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 43—44°.

Aethyltoluylendiamin (m-Amido-p-Aethyltoluidin) $C_9H_{14}N_2 = CH_3[1].C_6H_3.NH_2[3].NH(C_2H_5)[4]$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitro-p-Aethyltoluidin mit Sn und HCl (GATTERMANN, *B.* 18, 1484). — Grofse Tafeln (aus Schwefelwasserstoffwasser). Schmelzp.: 54—55°. Sehr leicht löslich. Wenig beständig.

Dinitrophenyltoluylendiamin $C_{13}H_{12}N_4O_4 = NH_2.C_7H_6.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Durch Kochen von m-Toluylendiamin mit (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol und Alkohol (LEYMANN, *B.* 15, 1237). — Rothe Täfelchen. Schmelzp.: 184°.

Formyldinitrophenyltoluylendiamin $C_{14}H_{12}N_4O_5 = NH(CHO).C_7H_6.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Aus Dinitrophenyltoluylendiamin und Ameisensäure (LEYMANN). — Schmelzp.: 157°.

Acettoluylendiamin $C_9H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_3(NH_2).NH(C_2H_3O)$. a. o-Acetamidoderivat ($CH_3 : NH : NH_2$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Man schüttet 10 g Eisenpulver in die Lösung von p-Nitro-o-Acettoluidin ($CH_3 : NH.C_2H_3O : NO_2$ = 1 : 2 : 4) in 50 ccm Alkohol und 100 g Wasser ein, erhitzt zum Kochen und lässt langsam ein Gemisch aus 24 ccm Eisessig und 40 ccm Wasser einfliefsen. Nach beendeter Reaktion verdunstet man den Alkohol, fällt das gelöste Eisen durch K_2CO_3 und verdunstet die Lösung bis auf 100 ccm (WALLACH, *A.* 234, 360). — Nadeln. Schmelzp.: 140°. — $(C_9H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

b. p-Acetamidoderivat ($CH_3 : NH_2 : NH$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Bei längerem Kochen von (1 Mol.) Toluylendiamin mit (etwas weniger als 2 Mol.) Eisessig, dem etwas Wasser zugesetzt wird (TIEMANN, *B.* 3, 221). Beim Eintragen von 20 g Eisenpulver in die heifse Lösung von 20 g o-Nitro-p-Acettoluid in 50 ccm Eisessig und 200 ccm Wasser

(WALLACH, *A.* 234, 354). — Lange, hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 158—159°. Schwieriger löslich in Alkohol, aber leichter löslich in siedendem Alkohol als Diacettoluylendiamin. Liefert mit salpetriger Säure p-Acetamido-o-Kresol.

Acetbromtoluylendiamin $C_9H_{11}BrN_2O = CH_3 . C_6H_2Br(NH_2) . NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Diacetbromtoluylendiamin mit Kalilauge auf 120° (KOCH, *A.* 153, 134). — Blättchen. Schmilzt unter 100°. In heifsem Wasser ziemlich löslich.

Acetdibromtoluylendiamin $C_9H_{10}Br_2N_2O = CH_3.C_6HBr_2.(NH_2).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Eingiefsen von Bromwasser in, mit Wasser angerührtes, Acettoluylendiamin (TIEMANN, *B.* 3, 221). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 208° unter Schwärzung.

Acetdinitrophenyltoluylendiamin $C_{15}H_{14}N_4O_5 = NH(C_2H_3O).C_7H_6.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Dinitrophenyltoluylendiamin und Essigsäureanhydrid (LEYMANN, *B.* 15, 1237). — Schmelzp.: 163—164°.

Diacettoluylendiamin $C_{11}H_{14}N_2O_2 = CH_3 . C_6H_3(NH . C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendiamin und Essigsäureanhydrid (KOCH, *A.* 153, 132); bei längerem Kochen von Toluylendiamin mit Eisessig (TIEMANN, *B.* 3, 8). Acetylchlorid wirkt nicht auf Toluylendiamin ein (LADENBURG, *B.* 8, 1211). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 221° (T.); 224° (L.). Löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Natron, in Toluylendiamin und Essigsäure. Beim Kochen mit nur 1 Mol. Natronlauge entsteht Acettoluylendiamin (K.).

Diacetbromtoluylendiamin $C_{11}H_{13}BrN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Diacettoluylendiamin und Bromwasser (KOCH). — Feine Nadeln, sehr wenig löslich in heifsem Wasser. Schmilzt nicht bei 240° (TIEMANN, *B.* 3, 220).

Diacetnitrotoluylendiamin $C_{11}H_{13}N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Diacettoluylendiamin in rauchende Salpetersäure (TIEMANN, *B.* 3, 9) vom spec. Gew. = 1,47 (LADENBURG, *B.* 8, 1211). — Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 253° (L.). Löst sich nur spurenweise in Alkohol, Aether u. s. w. Löslich in 300 Thln. heifsem Aceton (L.).

Toluylendiglycinäthylester $C_{15}H_{22}N_2O_4 = CH_3.C_6H_3.(NH.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendiamin und Chloressigsäureester (ZIMMERMANN, KNYRIM, *B.* 16, 516). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 70°.

Amidotoluolharnstoff $C_8H_{11}N_3O = NH_2.CO.NH.C_6H_3.(CH_3).NH_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Toluylenharnstoff, bei der Umsetzung von Toluylendiaminsulfat mit Kaliumcyanat (STRAUSS, *A.* 148, 159). — Krystalle. Leicht löslich in Alkohol.

Toluylendiharnstoff $C_9H_{12}N_4O_2 = CH_3.C_6H_3(NH.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Kaliumcyanat und Toluylendiaminsulfat (STRAUSS, *A.* 148, 157). Aus Toluylendicarbimid (S. 925) und Ammoniak (LUSSY, *B.* 8, 292). — Nadeln. Schmelzp.: 220°. Sehr schwer löslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3, Cyanursäure und Toluylendiamin. Zweisäurige Base. — $C_9H_{12}N_4O_2.2HCl$ (ST.)

Diäthyltoluylenharnstoff $C_{13}H_{20}N_4O_2 = CH_3.C_6H_3.(NH.CO.NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Toluylenharnstoff und Aethyljodid bei 110° (LUSSY, *B.* 8, 292). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenyltoluylendiharnstoff $C_{21}H_{20}N_4O_2 = C_7H_6(NH.CO.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Toluylendiamin mit Phenylcarbimid (KÜHN, *B.* 18, 1477). — Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich leicht in heifsem Anilin, zerfällt aber dabei unter Bildung von Carbanilid.

Toluylendicarbaminsäure $C_9H_{10}N_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NH.CO_2H)_2$. **Diäthylester** (Toluylenurethan) $C_{13}H_{18}N_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester $ClCO_2.C_2H_5$ und Toluylendiamin (LUSSY, *B.* 7, 1263). Aus Toluylendicarbimid und Alkohol (SNAPE, *Soc.* 49, 257). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt, ein Theil zerfällt in Alkohol und Toluylendicarbimid. Löslich in Aether.

Diphenylester $C_{21}H_{18}N_2O_4 = C_9H_8N_2O_4(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendicarbimid und Phenol bei 140° (SNAPE). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 147,5°.

Toluylendicarbimid (Toluylenisocyanat) $C_9H_6N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(N.CO)_2$. *Bildung.* Aus Toluylenurethan und P_2O_5 (LUSSY, *B.* 8, 291). Beim Erhitzen von Toluylendiamin in einem Strome von $COCl_2$ (SNAPE, *Soc.* 49, 257). — Gelbe, heftig riechende Krystalle. Schmelzp.: 95°. Verbindet sich mit Alkohol zu Toluylenurethan, mit Ammoniak zu Amidotoluolharnstoff.

Toluylenthioharnstoff $C_8H_8N_2S = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle CS$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von Toluylendiamin mit CS_2 und Alkohol (LUSSY, *B.* 8, 293). — Gelbliches, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 149°. Löslich in Aether, Eisessig, leicht in

Alkohol, unlöslich in Benzol. Giebt mit alkoholischem Kali und Chloroform die Isocyanürreaktion. Aethyljodid und Acetylchlorid wirken nicht ein. Es gelingt nicht, durch Behandeln mit P_2O_5 oder koncentrirter Salzsäure, aus dem Thioharnstoff ein Senföl darzustellen.

Toluylendithiodiharnstoff $C_9H_{12}N_4S_2 = CH_3 . C_6H_3 . (NH . CS . NH_2)_2$. *Bildung.* Toluylendiaminrhodanür $C_7H_{10}N_2(CNSH)_2$ wandelt sich, bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, in Toluylendithiodiharnstoff um (LUSSY, *B.* 7, 1265; BILLETER, STEINER, *B.* 18, 3293). — Krystallpulver. Schmelzp.: 218° (L.); 206° (B., ST.). Unlöslich in Wasser und Aether, spurenweise löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in NH_3, Toluylendiamin und Thiocarbanilid (GEBHARDT, *B* 17, 3046).

Diäthyltoluylendithiodiharnstoff $C_{13}H_{20}N_4S_2 = CH_3 . C_6H_3(NH . CS . NH . C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendithiodiharnstoff und Aethyljodid bei 105° (LUSSY, *B.* 8, 668). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 225°.

Diallyltoluylendithiodiharnstoff $C_{15}H_{20}N_4S_2 = CH_3.C_6H_3(NH.CS.NH.C_3H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Toluylendiamin mit (2 Mol.) Allylsenföl und Alkohol LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 205). — Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 150,5°. Fast unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Zersetzt sich nicht beim Schmelzen.

Diphenyltoluylendithiodiharnstoff $C_{21}H_{20}N_4S_2 = CH_3 . C_6H_3 . (NH . CS . NH . C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendiamin und Phenylsenföl (LUSSY, *B.* 8, 670). - Krystallpulver. Schmelzp.: 173° (GEBHARDT, *B.* 17, 3046); 168° (BILLETER, STEINER, *B.* 18, 3293; 20, 228). Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in Toluylendiamin und Thiocarbanilid (G.). Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl, in Toluylensenföl, Anilin, Toluylendiamin, Phenylsenföl u. s. w.

Diacetyltoluylendithiodiharnstoff $C_{13}H_{16}N_4S_2O_2 = CH_3.C_6H_3.(NH.CS.NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendithiodiharnstoff und Acetylchlorid bei 105° (LUSSY, *B.* 8, 668. — Nadeln. Schmelzp.: 232°. Schwer löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig.

Toluylensenföl $C_9H_6N_2S_2 = CH_3 . C_6H_3(N . CS)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diphenyltoluylendithiodiharnstoff mit koncentrirter Salzsäure (BILLETER, STEINER, *B.* 18, 3294, vgl. LUSSY, *B.* 8, 669). Aus m-Toluylendiamin und $CSCl_2$ (BILLETER, STEINER, *B.* 20, 230). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56°. Siedet nicht unzersetzt bei etwa 300°. Verbindet sich mit NH_3 zu Toluylendithiodiharnstoff und mit Anilin zu Diphenyltoluylendithiodiharnstoff.

Toluylendithiourethan $C_{13}H_{18}N_2S_2O_2 = CH_3 . C_6H_3[N . C(SH) . OC_2H_5]_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Toluylensenföl mit Alkohol (BILLETER, STEINER, *B.* 20, 230). — Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 119—120°.

Verbindung $C_9H_9PO_6 + 2C_7H_{10}N_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von Phosphortrianhydrobrenztraubensäure mit einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Toluylendiamin (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 2924). — Krystallinisch. Schmilzt bei 178° unter Zersetzung.

Toluylenoxamethan $C_{11}H_{14}N_2O_3 = CH_3 . C_6H_3(NH_2) . NH . C_2O_2 . OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen gleicher Moleküle Toluylendiamin und Oxaläther mit absolutem Alkohol (TIEMANN, *B.* 3, 222). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Sublimirt nicht unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem. Löslich in siedendem Wasser. Wird von Natronlauge, bei längerer Einwirkung, in Toluylendiamin und Oxalsäure gespalten. Verbindet sich mit Salzsäure und giebt ein Platindoppelsalz.

Akonitotoluylendiaminsäure (?) $C_{13}H_{12}N_2O_4 = CO_2H . CH_2 . \begin{matrix} CH . CO . NH \\ \vdots \\ C . CO . NH \end{matrix} \rangle C_7H_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Toluylendiamin mit (1 Mol.) Akonitsäure auf 160—170° (SCHNEIDER, *B.* 21, 668). Die Schmelze wird in heifsem Eisessig gelöst. — Grünes, amorphes Pulver. Schmilzt nicht bei 295°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Löslich in Alkalien.

Citrotoluylendiamin $C_{13}H_{12}N_2O_4 = \begin{matrix} CH_2 . CO \\ | \\ C(OH)CO \\ | \\ CH_2 . CO \end{matrix} \rangle \begin{matrix} N . C_6H_3 . CH_3 \\ | \\ NH \end{matrix}$. *Bildung.* Bei 24stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Citronensäure mit (1 Mol.) m-Toluylendiamin auf 120 bis 130°, unter nachherigem Zusatz von etwas geschmolzenem Natriumacetat (SCHNEIDER, *B.* 21, 665). — Mikroskopische Oktaëder (aus kochendem Alkohol). Zersetzt sich gegen 187°. Löst sich langsam beim Kochen mit Alkalien oder Säuren.

Benzoyltoluylendiamin $C_{14}H_{14}N_2O = CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzoyl-o-Nitro-p-Toluid $CH_3 . C_6H_3(NO_2) . NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und

Salzsäure (BELL, *B.* 7, 1505). — Prismen. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Aether und in verdünnten Säuren.

Thiobenztoluylendiamin $C_{14}H_{14}N_2S = CH_3.C_6H_3(NH_2).NH.CS.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzenylamidotolylamidin $C_{14}H_{15}N_3$ (aus salzsaurem Toluylendiamin und Benzonitril) mit CS_2 auf 100° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1760). $C_{14}H_{15}N_3 + CS_2 = C_{14}H_{14}N_2S + CNSH$. — Kleine, gelbe, undeutliche Blättchen. Schmelzp.: 197°.

Dibenzoyltoluylendiamin $C_{21}H_{18}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3.(NH.C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Aus Toluylendiamin und Benzoylchlorid (RUHEMANN, *B.* 14, 2656). — Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 224°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Dibenzoylbromtoluylendiamin $C_{21}H_{17}BrN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br(NH.C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dibenzoyltoluylendiamin mit Brom (RUHEMANN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214°. Löslich in Eisessig und CS_2. Wird von alkoholischem Kali, erst beim Erhitzen im Rohr auf 100°, zerlegt in Benzoësäure und Bromtoluylendiamin.

Dibenzoylnitrotoluylendiamin $C_{21}H_{17}N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH.C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dibenzoyltoluylendiamin mit rauchender Salpetersäure (RUHEMANN). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 245°. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Benzoësäure und Nitrotoluylendiamin (Schmelzp.: 154°). Liefert, beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, Benzenylamidotoluylenamidin.

Monophtalyl-m-Toluylendiamin $C_{15}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3\left\langle{NH.CO \atop NH.CO}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Aus Phtalsäureanhydrid und (a-)m-Toluylendiamin (Schmelzp.: 99°) (BIEDERMANN, *B.* 10, 1161). — Goldgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 192°. Unlöslich in kaltem Alkohol, reichlich löslich in heifsem. Wird von koncentrirter Salzsäure in Phtalsäure und Toluylendiamin zerlegt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure tritt Spaltung in Phtalsäure und die Base $C_{37}H_{34}N_6O_4$ ein.

Die **Base** $C_{37}H_{34}N_6O_4 = (C_6H_4.C_2O_2)_2.N_6H_8(C_7H_6)_3$ ist sehr löslich in Wasser und zerfällt durch längeres Kochen mit Salzsäure in Phtalsäure und Toluylendiamin (BIEDERMANN).

Diphtalyl-m-Toluylendiamin $C_{23}H_{14}N_2O_4 = CH_3.C_6H_3(N.C_8H_4O_2)_2$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 232—233° (BIEDERMANN). Unlöslich in Wasser und Alkohol. Wird von Salzsäure nicht verändert.

Toluylendiamidocyanurchlorid $C_{10}H_9N_5Cl_2 = Cl_2(CN)_3.NH.C_6H_3(CH_3).NH_2$. *Bildung.* Man vermischt die ätherische Lösung von 1 Mol. Cyanurchlorid mit der alkoholischen Lösung von 2 Mol. Toluylendiamin und verdunstet die abfiltrirte Lösung (FRIES, *B.* 19, 2058). — Zersetzt sich beim Schmelzen.

Ditoluylendiamidocyanurchlorid $C_{17}H_{18}N_7Cl = Cl(CN)_3(NH.C_7H_6.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus 1 Mol. Cyanurchlorid, gelöst in absolutem Aether, und 4 Mol. Toluylendiamin, gelöst in absolutem Alkohol (FRIES, *B.* 19, 2058). Man verdunstet die filtrirte Lösung. — Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Zersetzt sich bei 172°.

Toluidylmelamin $C_{24}H_{27}N_9 = (CN.NH.C_7H_6.NH_2)_3$. *Bildung.* Aus Cyanurchlorid und 6 Mol. Toluylendiamin bei 160° (FRIES, *B.* 19, 2059). Man wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um. — Zersetzt sich beim Schmelzen.

Tetraphenyltoluylenguanidin $C_{33}H_{30}N_6 = CH_3.C_6H_3[NH.C(NC_6H_5).NH.C_6H_5]_2$. *Bildung.* Diphenyltoluylendithiodiharnstoff zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Toluylensenföl und Tetraphenyltoluylenguanidin (LUSSY, *B.* 8, 671). — Das salzsaure Salz bildet braune Krystalle, das Platinsalz gelbe Blättchen.

Ein Tetraphenyltoluylenguanidin erhielt TIEMANN (*B.* 3, 8) durch Kochen eines Gemisches von Diphenylthioharnstoff und Toluylendiamin mit Alkohol und PbO. — Helles Harz. Schmelzp.: 76°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. — Das **Nitrat** ist besonders schwer löslich. — $C_{33}H_{30}N_6.2HCl.PtCl_4$.

Toluylendiaminsulfonsäuren $C_7H_{10}N_2SO_3 = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.SO_3H$. a. Säure aus m-Toluylendiamin. *Bildung.* Aus Toluylendiamin mit rauchender Schwefelsäure (WIESINGER, *B.* 7, 464). — Kleine Prismen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. — $Na.C_7H_9N_2SO_3 + 4H_2O$. Grofse, schiefe Tafeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange Prismen. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6^1/_2H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Sr.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 6^1/_2H_2O$. Schiefe Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Mn.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

b. (s-)m-Sulfonsäure ($CH_3 : NH_2 : NH_2 : SO_3H = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Nitro-p-Toluidin-(s-)m-Sulfonsäure mit salzsaurem Zinnchlorür (FOTH, *A.* 230, 309). Man entfernt das gelöste Zinn durch H_2S, verdunstet zur Trockne und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus. — Kleine, glänzende Prismen oder Rhomboëder (aus heifsem Wasser). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$.

Glänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Glänzende Blättchen oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{10}N_2SO_3.HCl + H_2O$. Grofse, rhombische Prismen. Verliert beim Kochen mit Wasser alle Salzsäure. — $C_7H_{10}N_2SO_3.HBr + H_2O$.

c. Diamidobenzylsulfonsäure $(NH_2)_2.C_6H_3.CH_2.SO_3H$ ($CH_2 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrobenzylsulfonsäure $C_6H_3(NO_2)_2.CH_2.SO_3H$ mit Schwefelammonium (G. MOHR, *A.* 221, 228). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

m-Toluylendiamin und Aldehyde. **Diönanthylidentoluylendiamin** $C_{21}H_{34}N_2 = CH_3.C_6H_3(N.CH.C_6H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Oenanthol und Toluylendiamin bei 100° (H. SCHIFF, *A.* 140, 97). — Sehr dicke Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist. Sehr schwache Base.

Glyoxal und Toluylendiamin verbinden sich in Alkohol gelöst, zu dem Körper $C_{18}H_{18}N_4O$ (bei 100°). Derselbe bildet eine braune Krystallmasse. Giebt kein Platindoppelsalz (SCHIFF, *B.* 11, 831).

Difurfurotoluylendiamin $C_{17}H_{14}N_2O_2 = C_7H_6N_2(C_5H_4O)_2$. *Bildung.* Durch Versetzen von 10 g Toluylendiamin mit 100 ccm Alkohol und 15 ccm Furfurol (SCHIFF, *A.* 201, 360). — Sehr kleine, orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 120—125°, ohne zu schmelzen. Giebt mit Salzsäure eine tief karmoisinroth gefärbte Lösung. — $C_{17}H_{14}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Zimmtfarbig, krystallinisch.

Toluylendiamindifurfuranilinhydrochlorid $2C_5H_4O_2 + C_7H_{10}N_2 + 2C_6H_5.NH_2 + 2HCl$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von (2 Mol.) Furfurol, (1 Mol.) Toluylendiamin und (2 Mol.) salzsaurem Anilin (SCHIFF, *A.* 239, 358). — Fuchsinähnliche Masse. Löst sich in Weingeist mit rothvioletter Farbe. Wird durch Wasser zersetzt.

Dibenzylidentoluylendiamin $C_{21}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_3(N.CH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendiamin und Benzaldehyd bei 100° (SCHIFF, *A.* 140, 98). — Gelbliche, krystallinische Masse. Schmelzp.: 122—128°. Indifferent. Geht bei 140—150° in Amarin über. Wird von Säuren, in der Wärme, nur wenig angegriffen. Entwickelt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, kein Ammoniak.

Dicinnamoltoluylendiamin $C_{25}H_{22}N_2 = CH_3.C_6H_3(N.C_9H_8)_2$. *Bildung.* Aus Zimmtaldehyd und Toluylendiamin (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 161—162°.

Kupfersalhydrotoluylenamid $Cu(OC_6H_4.CH.N)_2.C_7H_6$. *Bildung.* Aus m-Toluylendiamin und Kupfersalicylür (SCHIFF, *A.* 150, 198). — Dunkelgrünes Krystallpulver.

Helicintoluylendiamin $C_{33}H_{38}N_2O_{12} + xH_2O = CH_3.C_6H_3(N.CH.C_6H_4O.C_6H_{11}O_5)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von 2 Thln. Toluylendiamin und 5 Thln. Helicin in wenig kaltem Wasser (SCHIFF, *G.* 12, 467). — Krystalle. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure.

Toluylenblau $C_{15}H_{18}N_4.HCl + H_2O = \begin{matrix} CH.CH:C:N.C:CH.C.CH_3 \\ N(CH_3)_2.\ddot{C}.CH:\dot{C}H\dot{N}H.C:CH.\ddot{C}.NH_2.HCl \end{matrix} + H_2O$. *Bildung.* Beim Vermischen der 30° warmen Lösungen von 36 g p-Nitrosodimethylanilinhydrochlorid und 24 g m-Toluylendiamin in je $^1/_2$ Liter Wasser (WITT, *B.* 12, 933). $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.HCl + CH_3.C_6H_3(NH_2)_2 = C_{15}H_{18}N_4.HCl + H_2O$. — Flache, prismatische, kupferbraun glänzende Krystalle. Leicht löslich mit kornblumenblauer Farbe in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig. Spuren von Säuren führen die Färbung in rothbraun über. Alkalien fällen aus dem salzsauren Salze die freie Base als ein braunes Harz. Von Zinn und Salzsäure wird das Toluylenblau in Leukotoluylenblau übergeführt. Beim Kochen der Lösungen zerfällt das Toluylenblau in das Leukoblau und Toluylenroth.

Leukotoluylenblau $C_{15}H_{20}N_4 = \begin{matrix} CH.CH:C.NH.C:CH.C.CH_3 \\ N(CH_3)_2.\ddot{C}.CH:\dot{C}HNH_2.\dot{C}:CH.\ddot{C}.NH_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Toluylenblau mit Zinn und Salzsäure entsteht salzsaures Leukotoluylenblau, das krystallinisch, zerfliefslich und äufserst zersetzlich ist. Von Oxydationsmitteln wird es sofort in Toluylenblau übergeführt (WITT, *B.* 12, 936). — $C_{15}H_{20}N_4.HCl.SnCl_2$. Krystalle.

Toluylenroth $C_{15}H_{16}N_4 + 4H_2O = \begin{matrix} CH.CH:C.N.C:CH.C.CH_3 \\ N(CH_3)_2.\ddot{C}.CH:\dot{C}.\dot{N}.\dot{C}:CH.\ddot{C}.NH_2 \end{matrix} + 4H_2O$ *Bildung.* Man kocht eine Lösung von Toluylenblau $N(CH_3)_2.C_{13}H_8N(NH_2)_2$ (in Wasser) 15—20 Minuten lang und fällt das gebildete Toluylenroth durch Zinnchlorlösung (WITT, *B.* 12, 937). — Die freie Base bildet orangerothe Nadeln. Die wasserfreie Base ist blutroth und sehr schwer löslich in Alkohol. Die neutralen Salze sind rosenroth, in Wasser leicht löslich; die sauren Salze sind himmelblau und werden von Wasser in freie Säure

und neutrales Salz gespalten. Wird von salpetriger Säure, in Gegenwart von Alkohol, in Dimethylamidomethylphenazin $N(CH_3)_2.C_{13}H_{10}N_2$ umgewandelt.

Toluylenviolett $C_{14}H_{14}N_4$. *Bildung.* Man erhitzt 12 Stunden lang 9 g Toluylenblau $N(CH_3)_2.C_{13}H_8N(NH_2)_2$ und 2,4 g m-Toluylendiamin in wässeriger, mit Essigsäure angesäuerter, Lösung auf 35—40° (WITT, *B.* 12, 938). $2CH_3.C_6H_3(NH_2)_2 + 3C_{15}H_{18}N_4 = 3C_{15}H_{20}N_4$ (Leukoblau) $+ C_{14}H_{14}N_4$. — Karminroth; schwerer löslich als Toluylenroth. Die Lösungen sind fleischfarben und zeigen eine orangegelbe Fluorescenz. Die neutralen Salze sind violett, schwer löslich, die sauren sind grasgrün.

5. (s-)m-**Toluylendiamin** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2$ ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Behandeln von (s-)m-Dinitrotoluol mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, *A.* 217, 200). — Flüssig. Siedep.: 283—285°. — $C_7H_{10}N_2.2HCl + SnCl_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Trinitrotoluylendiamin $C_7H_7N_5O_6 = C_6(CH_3.NO_2.NH_2.NO_2.NH_2.NO_2)$. *Bildung.* Aus s-Dibromtrinitrotoluol und alkoholischem NH_3 bei 100° (PALMER, *B.* 21, 3501). — Kleine, gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 222°.

s-**Diphenyltoluylendiamin** $C_{19}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_3(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei 20stündigem Erhitzen auf 220° von 1 Thl. Orcin mit 4 Thln. Anilin und einer Mischung aus ½ Thl. $ZnCl_2$ und 1½ Thln. $CaCl_2$ (ZEGA, BUCH, *J. pr.* [2] 33, 542). Man wäscht das Produkt nacheinander mit verdünnter warmer Salzsäure, Natronlauge und wenig kaltem Eisessig. — Undeutliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 105°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol.

Dinitrosoderivat $C_{19}H_{16}N_4O_2 = CH_3.C_6H_3(N.NO,C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Diphenyltoluylendiamin mit 2 Mol. $NaNO_2$ (ZEGA, BUCH). Man fällt die Lösung mit Wasser und wäscht den Niederschlag mit Aceton. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 170° unter Zersetzung.

Dimethyldiphenyltoluylendiamin $C_{21}H_{22}N_2 = CH_3.C_6H_3(N.CH_3,C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenyltoluylendiamin, Kali und CH_3J bei 140° (ZEGA, BUCH, *J. pr.* [2] 33, 546). — Kleine Plättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 124°. Erheblich löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

Diacetyldiphenyltoluylendiamin $C_{23}H_{22}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(N.C_2H_3O,C_6H_5)_2$ *Bildung.* Durch Kochen von Diphenyltoluylendiamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., B., *J. pr.* [2] 33, 544). — Nadeln oder kleine Rhomboëder. Schmelzp.: 160°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

Dibenzoyldiphenyltoluylendiamin $C_{33}H_{26}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(N.C_7H_5O.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenyltoluylendiamin und Benzoylchlorid (ZEGA, BUCH). — Kleine Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 190—191°.

6. p-**Toluylendiamin** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2$ ($CH_3 : NH_2 : NH_2 := 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitro-o-Toluidin (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 352), von o-Amidozaotoluol (NIETZKI, *B.* 10, 832) oder von m-Amidoazotoluol (NIETZKI, *B.* 10, 1158) mit Zinn und Salzsäure. Bei der Reduktion von (a-)o-Nitro-m-Toluidin (FILETI, CROSA, *G.* 18, 306). — Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 64° (N.); Siedep.: 273—274° (NIETZKI, *B.* 10, 1157). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heifsem Benzol, schwierig in kaltem Benzol. Giebt, beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure, Toluchinon. Das salzsaure Salz entwickelt mit Bittermandelöl keine Salzsäure (LADENBURG, *B.* 11, 1652; NIETZKI, *B.* 12, 2237). Versetzt man die Lösung eines Toluylendiaminsalzes mit wenig o-Toluidin und dann mit Eisenchlorid, so entsteht eine intensiv grüne Färbung (N.). — $C_7H_{10}N_2.2HCl$. Blättchen, leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{10}N_2.H_2SO_4$. Pulverig. 100 Thle. Wasser von 11,5° lösen 0,84 Thle. Salz (B., K.).

Trichlortoluylendiamin $C_7H_7Cl_3N_2 = CH_3.C_6Cl_3(NH_2)_2$. *Bildung.* Man trägt eine möglichst koncentrirte Eisessiglösung von 1 Thl. α-Trichlordinitrotoluol in ein heifses Gemisch aus 20 Thln. $SnCl_2 + 2H_2O$, 10 Thln. Wasser und 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) ein, kocht kurze Zeit, lässt erkalten, wäscht das auskrystallisirte Salz mit Wasser und zerlegt es dann durch Natron (SEELIG, *A.* 237, 143). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Chromsäuremischung, Trichlortoluchinon. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, ein bei 220° schmelzendes, in Nädelchen krystallisirendes **Tetracetylderivat** (S.).

Dimethyltoluylendiamin $C_9H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Nitrosodimethyl-m-Toluidin mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1801). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 28°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn. Liefert, beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, Toluchinon (RIEDEL, *B.* 13, 126).

Acetylderivat $C_{11}H_{16}N_2O = CH_3.C_6H_3(NH.C_2H_3O).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dimethyltoluylendiamin und Essigsäureanhydrid (W., R.). — Schmelzp.: 158°. — $(C_{11}H_{16}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$.

Tetramethyltoluylendiamin $C_{11}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_3[N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethyltoluylendiamin mit Salzsäure und Holzgeist auf 180° (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1802). — Oel. Siedep.: 260°. Die freie Base giebt, in wässeriger Lösung, mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, die mit HCl verschwindet. — $C_{11}H_{18}N_2.CH_3J$. Feine, lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160°. Zerfällt bei der Destillation in Methyljodid und die freie Base $C_{11}H_{18}N_2$.

Aethyltoluylendiamin $C_9H_{14}N_2 = NH_2.C_6H_3(CH_3).NH(C_2H_5)$ ($CH_3 : NH : NH_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Bei der Reduktion von (a-)m-Nitroso-o-Aethyltoluidin (KOCH, *A.* 243, 307). — Dickflüssig. Siedet im Wasserstoffstrome bei 264° (kor.). — $C_9H_{14}N_2.2HCl$. Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 124°.

Diacettoluylendiamin $C_{11}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3.(NH.C_2H_3O)_2$. Grofse Prismen (aus wässerigem Alkohol) (NIETZKI, *B.* 10, 1157). Schmelzp.: 220° (N., *B.* 12, 2237).

Diallyltoluylendithioharnstoff $C_{15}H_{20}N_4S_2 = CH_3.C_6H_3(NH.CS.NH.C_3H_5)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendiamin und Allylsenföl (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 209). — Blättchen oder kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, fast unlöslich in Aether.

Diphenyltoluylendithioharnstoff $C_{21}H_{20}N_4S_2 = CH_3.C_6H_3(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Toluylendiamin und Phenylsenföl (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 206). — Blättchen. Schmelzp.: 181°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Spaltet bei 190° Thiocarbanilid ab.

7. **Toluylendiaminderivate** von unbekannter Konstitution. **Toluylendiamin** $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von „flüssigem" Dinitrotoluol (durch Nitriren von o-Nitrotoluol gebildet) (CUNERTH, *A.* 172, 227). — $C_7H_{10}N_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Kleine, feine Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten, bei gewöhnlicher Temperatur, 18,29 Thle. Salz.

Nitrotoluylendiamin $CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH_2)_2$ ($CH_3 : NH_2 : NH_2 : NO_2 = 1:2:4:6$) (?). *Bildung.* Bei der Reduktion von (s-)Trinitrotoluol mit alkoholischem Schwefelammonium (TIEMANN, *B.* 3, 218). — Kleine, rothe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Sublimirt nicht unzersetzt. Löslich in verdünnter Salzsäure.

8. o-**Amidobenzylamin** $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzylamin mit Sn und HCl (GABRIEL, *B.* 20, 2229). — Krystallinisch. Zersetzt sich, bei der Destillation, unter Ammoniakabspaltung. Langsam flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Wasser. Zieht CO_2 an. — $C_7H_{10}N_2.HCl$ (bei 100°). — $C_7H_{10}N_2.2HCl$. Schuppen (aus Alkohol). — Pikrat $C_7H_{10}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol).

Diacetylderivat $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_7H_6(NH.C_2H_3O)_2$. Flache Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 136—137° (GABRIEL). Schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Wasser. — $(C_{11}H_{14}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Krystalle.

9. m-**Amidobenzylamin** $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzylamin mit Sn und HCl (GABRIEL, HENDESS, *B.* 20, 2870). — Oel. — $C_7H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Blättchen. — Das Pikrat bildet schwer lösliche Blättchen.

10. p-**Amidobenzylamin** $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *Bildung.* p-Nitrobenzylacetamid $CH_3.C_6H_4(NO_2).NH.C_2H_3O$ zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in salzsaures p-Amidobenzylamin und Essigsäure (AMSEL, HOFMANN, *B.* 19, 1287). — Flüssig. Siedep.: 268—270°; spec. Gew. = 1,08 bei 20°. Ziemlich löslich in Wasser und noch löslicher in Alkohol, unlöslich in Aether. Starke Base; zieht rasch CO_2 an.

Sekundäres p-Amidobenzylamin $C_{14}H_{17}N_3 = (NH_2.C_6H_4.CH_2)_2.NH$. *Bildung.* Aus Di-p-Nitrodibenzylamin $[C_6H_4(NO_2).CH_2]_2.NH$ mit Zinn und Salzsäure (STRAKOSCH, *B.* 6, 1060). — Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 106°. Destillirt unzersetzt. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{17}N_3.3HCl$. Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Salzsäure. Unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{17}N_3.3HCl.PtCl_4$. Rothgelbe Spiefse. — Das Nitrat und Sulfat sind in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Tertiäres Amidobenzylamin $C_{21}H_{24}N_4 = (NH_2.C_6H_4.CH_2)_3N$. *Bildung.* Bei kurzer Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Tri-p-Nitrotribenzylamin $(NO_2.C_6H_4.CH_2)_3N$ (STRAKOSCH). — Glänzende Oktaëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Destillirbar. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Zerfällt, bei längerer Behandlung mit Zinn und Salzsäure, in p-Toluidin und sekundäres Amidobenzylamin. — Das salzsaure Salz ist in Wasser, Alkohol und Salzsäure äufserst löslich. — Das Platindoppelsalz ist amorph.

Amidobenzylanilin $C_{13}H_{14}N_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylnitrobenzylamin $C_6H_5.NH.(CH_2.C_6H_4.NO_2)$ und Schwefelammonium bei 100° (STRAKOSCH, *B.* 6, 1063). — Seideglänzende Schuppen. Schmelzp.: 88°. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. — $C_{13}H_{14}N_2.2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

p-Amidobenzylamindiharnstoff $C_9H_{12}N_4O_2 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_2.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem p-Amidobenzylamin und KCNO (AMSEL, HOFMANN, *B.* 19, 1289). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 167°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

p-Amidobenzylamindithioharnstoff $C_9H_{12}N_4S_2 = NH_2.CS.NH.C_6H_4.CH_2.NH.CS.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem p-Amidobenzylamin und KSCN (AMSEL, HOFMANN, *B.* 19, 1289). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 176°.

11. **p-Amidolutidin** $C_7H_{10}N_2 = N\left\langle\begin{matrix} C(CH_3):CH \\ C(CH_3):CH \end{matrix}\right\rangle C.NH_2$.

Anilidolutidin $C_7H_8N.NH.C_6H_5$ s. S. 679.

12. **β-Glykosin und Glykose** s. Bd. I, S. 837.

5. Basen $C_8H_{12}N_2$.

1. **ω_2-Diamidoxylol** (o-Xylylendiamin) $NH_2.CH_2.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen von (1 Thl.) o-Xylylendiphtalimid $C_6H_4(CH_2.N.C_8H_4O_2)_2$ mit (4 Thln.) HCl auf 200° (STRASSMANN, *B.* 21, 579). — Flüssig. Riecht stark nach NH_3. Reagirt alkalisch. Zieht an der Luft CO_2 an. Giebt mit Eisenchlorid einen Niederschlag von gelbrothen Nadeln. — $C_8H_{12}N_2(HCl.AuCl_3)_2$. Gelbe Blättchen. — Pikrat $C_8H_{12}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 170°, ohne zu schmelzen.

Diphenyl-o-Xylylendiamin $C_{20}H_{20}N_2 = C_6H_4(CH_2.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von ω_2-Dibrom-o-Xylol $C_6H_4(CH_2Br)_2$ mit einer alkoholischen Lösung von viel überschüssigem Anilin (LESER, *B.* 17, 1825). Man fällt nach 1 Stunde die Lösung mit Wasser, löst den mit Wasser und wässerigem Alkohol gewaschenen Niederschlag in konc. HCl, fällt die Lösung mit Natron und krystallisirt die freie Base aus Alkohol um. — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Aus der Lösung in konc. HCl fällt Wasser die freie Base.

Diacetyl-ω_2-Diamido-o-Xylol $C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4(CH_2.NH.C_2H_3O)_2$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 146° (STRASSMANN, *B.* 21, 580). Löslich in $CHCl_3$.

Dibenzoyldiamido-o-Xylol $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_8H_8(NH.C_7H_5O)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168° (STRASSMANN, *B.* 21, 580).

2. **m-Xylylendiamin** $C_6H_4(CH_2.NH_2)_2$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen auf 200—220° von 1 Thl. m-Xylylendiphtalimid (s. u.) mit 3—4 Thln. konc. HCl (BRÖMME, *B.* 21, 2705). — Flüssig. Siedep.: 245—248°. Mischt sich mit Alkohol und Aether. — $C_8H_{12}N_2.2HCl$. Lange Nadeln. — $C_8H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Bernsteingelbe Blättchen. — Pikrat $C_8H_{12}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe, glänzende Blättchen. Zersetzt sich bei 185—190°, ohne zu schmelzen.

Diacetylderivat $C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4(CH_2.NH.C_2H_3O)_2$. Strahlig-krystallinisch. Schmelzp.: 118—119° (BRÖMME, *B.* 21, 2706). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in heißem Wasser.

Xylylendiphtalimid $C_{24}H_{16}N_2O_4 = C_6H_4(CH_2.N.C_8H_4O_2)_2$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen auf 180—200° von 45 g Phtalimidkalium mit 26 g ω_2-Dibrom-m-Xylol $C_6H_4(CH_2Br)_2$ (BRÖMME, *B.* 21, 2704). — Glänzende Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 237°.

3. **Diamido-m-Xylol** $(CH_3)_2.C_6H_2(NH_2)_2$ ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1:3:4:6$). *Bildung.* Aus s-Dinitro-m-Xylol mit Zinn und Salzsäure (LUHMANN, *A.* 144, 275; FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 20). Durch Reduktion von Nitroxylidin ($CH_3 : CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:3:4:6$) (WITT, *B.* 21, 2419). — Die freie Base sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 104° (GREVINGK, *B.* 17, 2426). Giebt mit Diazobenzolchlorid ein Chrysoïdin. Das Hydrochlorid liefert mit Nitrosodimethylanilin und Natriumacetat kein Eurhodin (WITT). — $C_8H_{12}N_2.2HCl$. Monokline Prismen (F., A., M.). — $C_8H_{12}N_2.2HCl.SnCl_2$. Monokline Prismen (F., A., M.). — $C_8H_{12}N_2.H_2SO_4$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Bromdiamido-m-Xylol $C_8H_{11}BrN_2 = (CH_3)_2.C_6HBr(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Diamido-m-Xylol und Bromwasser (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 555). — Feine Nadeln.

Nitrodiamido-m-Xylol $C_8H_{11}N_3O_2 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)(NH_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dinitroamidoxylol, beim Behandeln von Trinitro-m-Xylol mit alkoholischem Schwefelammonium (BUSSENIUS, EISENSTUCK, *A.* 113, 159; FITTIG, VELGUTH, *A.* 148, 6). — Zoll-

lange, rubinrothe Prismen. Schmelzp.: 212—213°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

Salze: BUSSENIUS, EISENSTUCK. — $C_8H_{11}N_3O_2.HCl$. — $C_8H_{11}N_3O_2.2HCl$. — $C_8H_{11}N_3O_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Rothe, monokline Krystalle (F., V.). — $C_8H_{11}N_3O_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Trikline Prismen. — $C_8H_{11}N_3O_2.(H_2SO_4)_2 + 2H_2O$. — $(C_8H_{11}N_3O_2)_2.H_2SO_4$.

Triäthylnitrodiamidoxylol $C_{14}H_{23}N_3O_2 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2).N_2H(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitrodiamidoxylol mit Aethyljodid auf 105° entsteht das jodwasserstoffsaure Salz $C_{14}H_{23}N_3O_2.HJ$ (BUSSENIUS, EISENSTUCK). — Kleine, gelbe Schuppen. Löslich in Weingeist und Aether. — $(C_{14}H_{23}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Klinorhombische, sechsseitige Prismen. — $C_{14}H_{23}N_3O_2.HJ$. Rothe, rhombische Krystalle.

Diamidoxylolsulfonsäure $C_8H_{12}N_2SO_3 = (CH_3)_2C_6H(NH_2)_2.SO_3H$ ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1:2$ oder $5:3:4:6$). *Bildung.* Beim Kochen von Nitroxylidinsulfonsäure ($CH_3 : NO_2 : CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1:2$ oder $5:3:4:6$) mit salzsaurem Zinnchlorür (SARTIG, *A.* 230, 343). — Kurze Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt. — $K.\bar{A} + H_2O$. Feine Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Stark glänzende, mikroskopische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_8H_{12}N_2SO_3.HCl + H_2O$. Prismen. Giebt an Wasser HCl ab. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung entweicht alle Salzsäure. Unlöslich in Alkohol.

4. **o-Diamido-m-Xylol** $(CH_3)_2.C_6H_2(NH_2)_2$ ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1:3:5:6$). *Bildung.* Aus o-Nitro-m-Xylidin ($CH_3 : CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:3:5:6$) mit Zinn und Salzsäure (HOFMANN, *B.* 9, 1298). Beim Behandeln von Amidoazo-m-Xylol [$CH_3[1]CH_3[3]\ N[4]$ — $N[4']CH_3[2']CH_3[6']NH_2[3']$] mit Sn und HCl (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2683). — Blättchen oder feine Nadeln. Schmelzp.: 77—78° (N., F.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Wasser, schwer in Ligroïn. Schwer löslich in kaltem Benzol. Wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. — $C_8H_{12}N_2.2HCl$. Kurze, vierseitige Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (JACOBSEN, *B.* 21, 2826).

Aethenylxylenamidin $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_2(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Acetylnitroxylidin $(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH(C_2H_3O)$ ($CH_3 : CH_3 : NH : NO_2 = 1:3:4:5$) mit Zinn und Salzsäure (HOBRECKER, *B.* 5, 922). — Spröde, harzartige Masse. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze krystallisiren gut. — $C_{10}H_{12}N_2.HCl$. Grofse Nadeln. — $(C_{10}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{10}H_{12}N_2.HNO_3$. Lange Nadeln.

Aethenylxylenamidinurethan $C_{13}H_{16}N_2O_2 = CH_3.C\langle{}^{N(CO_2.C_2H_5)}_{N}\rangle C_8H_8$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester und Aethenylxylenamidin (HOBRECKER). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzenylxylenamidin $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_2(CH_3)_2$. a. *α*-Derivat ($CH_3 : CH_3 : NH : N = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoylnitroxylid (Schmelzp.: 184,5°) $(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und Eisessig (HÜBNER, *A.* 208, 320). — Nadeln. Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Giebt, beim Kochen mit rauchender Salpetersäure, ein in gelben Nadeln krystallisirendes, bei 201—202° schmelzendes Derivat. Wird von Isoamyljodid erst bei 200° angegriffen. — $C_{15}H_{14}N_2.HCl$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{14}N_2.HNO_3$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{15}H_{14}N_2)_2.H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln, schwer löslich in Wasser. — Oxalat $C_{15}H_{14}N_2.C_2H_2O_4$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

b. *β*-Derivat $C_{15}H_{14}N_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzoylnitroxylid (Schmelzp.: 178°) (HÜBNER). — Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Ammoniak bei 200° nicht verändert. — $C_{15}H_{14}N_2.HCl + 3H_2O$. Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich.

Tolenylxylenamidin $C_{16}H_{16}N_2 = CH_3.C_6H_4.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_2(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von p-Toluylnitroxylid $C_8H_7O.NH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$ mit Zinn und Salzsäure (BRÜCKNER, *A.* 205, 125; HÜBNER, *A.* 210, 333). — Lange Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 217°. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Benzoylchlorid nicht angegriffen. — Die Salze krystallisiren meist undeutlich und sind in Wasser schwer löslich. — $C_{16}H_{16}N_2.HCl$. In Alkohol leichter löslich als in Wasser. — $C_{16}H_{16}N_2.HNO_3$. Nadeln, leicht löslich in Alkohol. — $(C_{16}H_{16}N_2)_2.H_2SO_4$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser.

5. (v-)m-**Diamidoxylol** $(CH_3)_2.C_6H_2(NH_2)_2$ ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : NH_2 = 1:2:3:4$). *Bil-*

dung. Beim Behandeln von v-m-Dinitroxylol ($CH_3 : NO_2 : CH_3 : NO_2 = 1:2:3:4$) mit Sn + HCl (GREVINGK, *B.* 17, 2427). — Krystalle (aus Ligroïn).

6. (v-)o m-**Diamido-p-Xylol** ($CH_3 : NH_2 : NH_2 : CH_3 = 1:2:3:4$). *Bildung.* Durch Reduktion des entsprechenden Dinitro-p-Xylols (LELLMANN, *A.* 228, 251; NÖLTING, GEISSMANN, *B.* 19, 1145). — Sublimirt in Nädelchen. Schmelzp.: 75°. Das Hydrochlorid wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt; beim Erwärmen damit entsteht kein Chinon. Verhält sich gegen HNO_2 wie eine o-Diamidobase.

7. oo-**Diamidoxylol** $(CH_3)_2.C_6H_2(NH_2)_2$ ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : NH_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Durch Reduktion des entsprechenden Dinitro-p-Xylols (LELLMANN, *A.* 228, 252; NÖLTING, GEISSMANN, *B.* 19, 145). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 101,5—102,5°. Verhält sich gegen HNO_2, Diazosalze u. s. w. wie ein m-Diamidoderivat.

Diallyldiamidoxyloldithioharnstoff $C_{16}H_{22}N_4S_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NH.CS.NH.C_3H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diamidoxylol und Allylensenföl (LELLMANN, *A.* 228, 252). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unzersetzt bei 112,5°.

8. p-(s-o-m-)**Diamido-p-Xylol** $(CH_3)_2.C_6H_2(NH_2)_2$ ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : NH_2 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Durch Behandeln von Amidoazo-m-p-Xylol mit Zink und Salzsäure (NIETZKI, *B.* 13, 471; NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2685, 2686). Beim Behandeln von p-Xylochinondioxim $(CH_3)_2.C_6H_2.(N.OH)_2$ mit Sn und HCl (SUTKOWSKI, *B.* 20, 979). — Nadeln; Schmelzp.: 150° (N.). Blättchen, die bei 142° unter Zersetzung schmelzen (S.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol, schwieriger in Benzol und Aether. Wird durch Oxydation in p-Xylochinon übergeführt. — $C_8H_{12}N_2.2HCl$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol.

6. Basen $C_9H_{14}N_2$.

1. **Diamidomesitylen** $(CH_3)_3.C_6H(NH_2)_2$ ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4:5:6$). *Bildung.* Aus Dinitromesitylen (FITTIG, *A.* 141, 134) oder Trinitromesitylen (LADENBURG, *A.* 179, 176) mit Zinn und Salzsäure. — Lange, haarförmige Nadeln (aus Wasser); monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 90° (F.). Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, fast unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation mit Chromsäure oder Eisenchlorid entsteht Oxyisoxylochinon $(CH_3)_2.C_6H(OH)O_2$ (FITTIG, SIEPERMANN, *A.* 180, 27).

Salze: FITTIG. — $C_9H_{14}N_2.2HCl$. Quadratische Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in koncentrirter Salzsäure. — $C_9H_{14}N_2.H_2SO_4$. Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser, kaum in kaltem Alkohol. — Oxalat $C_9H_{14}N_2.C_2H_2O_4$. Harte Körner (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Nitrodiamidomesitylen $C_9H_{13}N_3O_2 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei längerem Behandeln von Trinitromesitylen mit alkoholischem Schwefelammonium (FITTIG, *A.* 141, 139). — Grofse, orangerothe Blätter (aus Wasser); grofse, monokline Krystalle (aus Alkohol) (LANG, *A.* 141, 140; HINTZE, *A.* 235, 183). Schmelzp.: 184°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in Aether und in heifsem Alkohol. — $C_9H_{13}N_3O_2.2HCl$. Quadratische Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diacetamidomesitylen $C_{13}H_{18}N_2O_2 = (CH_3)_3.C_6H(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diamidomesitylen mit Eisessig (LADENBURG, *A.* 179, 177). — Nadeln. Schmilzt über 360°. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt sublimiren. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

2. **Cumylendiamin** $C_9H_{14}N_2 = (C_3H_7).C_6H_3(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Dinitrocumol mit Essigsäure und Eisen (HOFMANN, *J.* 1862, 354). — Krystalle. Schmelzp.: 47°.

3. o-**Diamidopseudocumol** (Pseudocumylendiamin) $(CH_3)_3.C_6H(NH_2)_2$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1:2:4:5:6$). *Bildung.* Durch Reduktion des Nitropseudocumidins ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1:2:4:5:6$) (EDLER, *B.* 18, 630). Entsteht, neben Pseudocumidin, beim Behandeln von o-Amidoazopseudocumol mit salzsaurem Zinnchlorür (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1148). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 90°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Das trockne salzsaure Salz entwickelt, beim Erwärmen mit Benzaldehyd, HCl. Die sehr verdünnte Lösung des salzsauren Salzes wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Die Lösung der Base in verdünnter H_2SO_4 giebt mit $NaNO_2$ eine schwach bräunliche Färbung. Das Hydrochlorid entwickelt HCl beim Erwärmen mit Benzaldehyd.

4. m-**Pseudocumylendiamin** $(CH_3)_3.C_6H(NH_2)_2(CH_3.CH_3.NH_2.CH_3.NH_2.H)$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitropseudocumidin oder der Sulfonsäure dieser Base mit Sn und HCl (MAYER, *B.* 20, 970). — Lange Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Benzol. Eisenchlorid färbt eine Lösung der freien Base intensiv dunkelroth. Verhält sich gegen Diazokörper wie eine m-Verbindung.

7. Basen $C_{10}H_{16}N_2$.

1. (v-)op-**Diamidoisobutylbenzol** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_3(NH_2)_2$ ($C_4H_9 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Aus (v-)o-Nitro-m-Amidoisobutylbenzol mit $SnCl_2$ und HCl (GELZER, *B.* 21, 2951). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. — Oxalat $(C_{10}H_{16}N_2)_2.C_2H_2O_4$. Flache Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser und in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Benzilisobutylphenazin $C_{24}H_{22}N_2 = C_4H_9.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N.C.C_6H_5\\ \vdots\\ N.C.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus v-Diamidoisobutylbenzol und Benzil (GELZER, *B.* 21, 2952). — Sehr kleine, hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 96°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Unzersetzt löslich in koncentrirten Mineralsäuren.

Phenanthroisobutylphenazin $C_{24}H_{20}N_2 = C_4H_9.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N.C.C_6H_4\\ \vdots\\ N.C.C_6H_4\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von v-Diamidoisobutylbenzol mit einer Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig (GELZER, *B.* 21, 2951). — Hellgelbe Warzen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 144°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in warmem Alkohol, in Aether und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit scharlachrother Farbe und ist daraus, durch Wasser, unverändert fällbar.

2. **mp-Diamidoisobutylbenzol** $C_4H_9.C_6H_3(NH_2)_2$ ($C_4H_9 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Aus m-Nitro-p-Amidoisobutylbenzol und salzsaurem Zinnchlorür (GELZER, *B.* 20, 3254). — Glimmerartige, dicke Blätter oder Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 97,5°; Siedep.: 280—282°. Sublimirt leicht in Blättern. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, in kaltem Alkohol, Aether oder Benzol. — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl$. Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. — Oxalat $(C_{10}H_{16}N_2)_2.C_2H_2O_4$. Feine Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kochendem Weingeist. — Pikrat $C_{10}H_{16}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelbe, feine Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, leicht löslich in Weingeist.

Benzilisobutylphenazin $C_{24}H_{22}N_2 = C_4H_9.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N:C.C_6H_5\\ \vdots\\ N:C.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Vermischen der warmen, alkalischen Lösungen von Diamidoisobutylbenzol und Benzil (GELZER, *B.* 20, 3257). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, CS_2 und Benzol. Wird aus der Lösung in koncentrirten Mineralsäuren durch Wasser gefällt. — $(C_{24}H_{22}N_2)_2.HCl$. Grünliches Pulver.

Phenanthroisobutylphenazin $C_{24}H_{20}N_2 = C_4H_9.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N : C.C_6H_4\\ \vdots\\ N : C.C_6H_4\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenanthrenchinon mit der alkoholischen Lösung von Diamidoisobutylbenzol (GELZER, *B.* 20, 3256). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146,5°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit kirschrother Farbe. Die Salze werden durch Wasser zersetzt. — $C_{24}H_{20}N_2.2HCl$. Feine, gelbe Nädelchen.

Bromdiamidoisobutylbenzol $C_{10}H_{15}BrN_2 = C_4H_9.C_6H_2Br(NH_2)_2$ ($CH_3 : Br : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Aus dem entsprechenden Brom-m-Nitro-p-Amidoisobutylbenzol mit $SnCl_2$ und HCl (GELZER, *B.* 21, 2954). — Feine Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 85,5°. Sublimirt unter starker Zersetzung. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — Oxalat $(C_{10}H_{15}BrN_2)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in Aether und Benzol, ziemlich reichlich in siedendem Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{15}BrN_2.2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nädelchen. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, Weingeist und namentlich in Aether.

Benzilobromisobutylphenazin $C_{24}H_{21}BrN_2 = C_4H_9.C_6H_2Br\left\langle\begin{matrix}N.C.C_6H_5\\ \vdots\\ N.C.C_6H_5\end{matrix}\right.$ ($C_4H_9 : Br : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Aus Bromdiamidoisobutylbenzol und Benzil (GELZER, *B.* 21, 2956). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°.

Phenanthrobromisobutylphenazin $C_{24}H_{19}BrN_2 = C_4H_9.C_6H_2Br\left\langle\begin{matrix}N.C.C_6H_4\\ \vdots\\ N.C.C_6H_4\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus Bromdiamidoisobutylbenzol und Phenanthrenchinon (GELZER, *B.* 21, 2955). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Löst sich unverändert und mit rother Farbe in Vitriolöl.

3. **p-Diamidocymol** $(CH_3,C_3H_7).C_6H_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Polythymodioxim $(CH_3,C_3H_7).C_6H_2(N.OH)_2$ mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, ILINSKI,

B. 18, 3200). — Wird von CrO_3 oder $FeCl_3$ zu Thymochinon oxydirt. — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl$. Leicht lösliche Nadeln.

4. v-**Prehnitylendiamin** $(CH_3)_4.C_6(NH_2)_2(CH_3.CH_3.CH_3.CH_3.NH_2.NH_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von v-Nitroprehnidin $(CH_3)_4.C_6(NO_2).NH_2$ mit Sn und HCl (Töhl, *B.* 21, 906). — Grofse, glänzende Blätter (aus Wasser); lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Ligroïn. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 giebt mit HNO_2 haltigem Wasser eine, namentlich beim Erhitzen, rasch schwindende rothe Färbung. — $C_{10}H_{16}N_2(HCl)_2 + H_2O$. Grofse Blätter. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in konc. HCl. Die verdünnte, wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelroth gefärbt.

Aethenylprehnitylendiamin $C_{12}H_{16}N_2 = (CH_3)_4.C_6\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Das Salz $C_{12}H_{16}N_2.HCl + 2H_2O$ entsteht beim Behandeln von Nitroacetprehnid $(CH_3)_4.C_6(NO_2).NH.C_2H_3O$ mit Sn und HCl (Töhl, *B.* 21, 906). Es krystallisirt in feinen Nadeln; leicht löslich in Wasser, sehr schwer in konc. HCl.

5. **Diamidodurol** $(CH_3)_4.C_6(NH_2)_2 = C_6(CH_3.CH_3.NH_2.CH_3.CH_3.NH_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dinitrodurol mit Zinkstaub und Eisessig (Nef, *A.* 237, 4). — Perlmutterglänzende Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether. Wird durch Oxydationsmittel (sogar $FeCl_3$) sehr leicht zu Durolchinon oxydirt.

6. **Hydronikotin** s. Nikotin $C_{10}H_{14}N_2$.

8. **Base** $C_{14}H_{24}N_2$ s. Sparteïn S. 588.

9. **Sparteïn** $C_{15}H_{26}N_2$ s. S. 587.

10. **Base** $C_{16}H_{28}N_2O_2$. *Bildung.* Aus Dialdan und NH_3 (Wurtz, *J.* 1880, 524).

2. Hydrazine $C_nH_{2n-4}N_2 = C_nH_{2n-7}.NH.NH_2$.

(E. Fischer, *A.* 190, 67.)

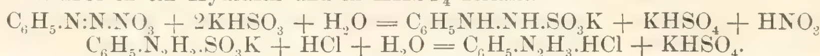
Das in der Fettreihe angewandte Verfahren zur Darstellung von Hydrazinen: Reduktion der Nitrosoamine mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung, ist auch in der aromatischen Reihe verwendbar, soweit Nitrosoamine überhaupt dargestellt sind. Es werden auf diese Weise die sekundären Hydrazine (mit einem Alkoholradikal) erhalten.



$$C_6H_5N(CH_3).NO + H_4 = C_6H_5.N(CH_3).NH_2 + H_2O.$$

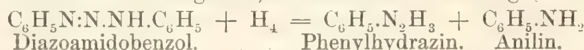
Nitrosomethylanilin. Methylphenylhydrazin.

Allgemeiner anwendbar ist die Reduktion der Diazokörper zu Hydrazinen durch überschüssiges Alkalidisulfit. Es entsteht ein hydrazinsulfonsaures Salz, das durch Kochen mit konc. HCl in ein Hydrazin und in $KHSO_4$ zerfällt.



$$C_6H_5.N:N.NO_3 + 2KHSO_3 + H_2O = C_6H_5NH.NH.SO_3K + KHSO_4 + HNO_3$$
$$C_6H_5.N_2H_2.SO_3K + HCl + H_2O = C_6H_5.N_2H_3.HCl + KHSO_4.$$

Eine andere Bildungsweise der Hydrazine besteht in der Reduktion von Diazoamidokörpern durch Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung (E. Fischer).



$$C_6H_5N:N.NH.C_6H_5 + H_4 = C_6H_5.N_2H_3 + C_6H_5.NH_2$$

Diazoamidobenzol. Phenylhydrazin. Anilin.

Phenylhydrazin entsteht auch sehr leicht bei der Einwirkung von salzsaurem Zinnchlorür auf Diazobenzolchlorid (V. Meyer, Lecco, *B.* 16, 2976). $C_6H_5.N_2Cl + 2SnCl_2 + 3HCl = C_6H_5.NH.NH_2 + 2SnCl_4$.

Die aromatischen Hydrazine sind ölig oder besitzen einen niederen Schmelzpunkt und sieden unter geringer Zersetzung. Sie lösen sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Abweichend von den Hydrazinen der Fettreihe verbinden sie sich nur mit 1 Mol. einer einbasischen Säure.

Die Hydrazine sind ziemlich beständig gegen Reduktionsmittel. Bei anhaltendem Behandeln mit Zinkstaub und koncentrirter Salzsäure erfolgt aber doch eine Lostrennung der beiden Stickstoffatome. $C_6H_5.NH.NH_2 + H_2 = C_6H_5.NH_2 + NH_3$. — $C_6H_5.N(CH_3).NH_2 + H_2 = C_6H_5.NH(CH_3) + NH_3$.

Von Oxydationsmitteln werden die aromatischen Hydrazine äufserst leicht angegriffen. Die primären Hydrazine reduciren Fehling'sche Lösung. Sekundäre, unsymmetrische Hydrazine verlieren bei der Oxydation (mit HgO. in alkoholischer Lösung) zwei Atome Wasserstoff und gehen in Tetrazonderivate über.



$$2C_6H_5N(CH_3).NH_2 + O_2 = C_6H_5N(CH_3).N:N.N(CH_3).C_6H_5 + 2H_2O.$$

Die symmetrischen, sekundären Hydrazine reduciren FEHLING'sche Lösung leichter (schon bei Zimmertemperatur) als die unsymmetrischen. Auch auf organische Verbindungen wirken die Hydrazine zuweilen reducirend ein (s. Phenylhydrazin). Beim Kochen mit Kupfervitriollösung gehen die primären Hydrazine in den zugehörigen Kohlenwasserstoff über (BAEYER, *B.* 18, 90). $C_6H_5.N_2H_3 + 2CuSO_4 + H_2O = C_6H_6 + N_2 + 2H_2SO_4 + Cu_2O$. Ebenso beim Behandeln mit Eisenchlorid (ZINCKE, *B.* 18, 786).

Durch salpetrige Säure wird der Wasserstoff der NH-Gruppe im Phenylhydrazin durch NO vertreten: es resultirt ein Nitrosohydrazin. Durch Alkylbromide wird ebenfalls zunächst der Wasserstoff der NH-Gruppe vertreten, doch entsteht gleichzeitig ein isomeres, symmetrisches, sekundäres Hydrazin.



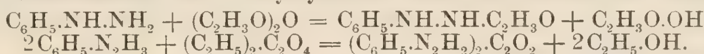
$$C_6H_5.NH.NH_2 + C_2H_5Br = C_6H_5N(C_2H_5).NH_2.HBr = C_6H_5.NH.NH(C_2H_5).HBr.$$

Bei der Einwirkung von C_2H_5Br auf Phenylhydrazin wird das zunächst entstehende unsymmetrische Aethylphenylhydrazin sofort in das Bromür einer Ammoniumbase übergeführt.



$$C_6H_5.N(C_2H_5).NH_2 + C_2H_5Br = C_6H_5.\overset{v}{N}(C_2H_5)_2(NH_2)Br.$$

Gegen Säurechloride, Säureanhydride oder zusammengesetzte Aether organischer Säuren verhält sich Phenylhydrazin wie Ammoniak, d. h. es entstehen amidartige Säurederivate, wobei ein Wasserstoffatom des Phenylhydrazins durch ein Säureradikal vertreten wird.



$$C_6H_5.NH.NH_2 + (C_2H_3O)_2O = C_6H_5.NH.NH.C_2H_3O + C_2H_3O.OH$$
$$2C_6H_5.N_2H_3 + (C_2H_5)_2.C_2O_4 = (C_6H_5.N_2H_2)_2.C_2O_2 + 2C_2H_5.OH.$$

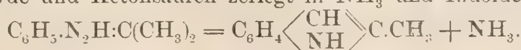
Diese Säurederivate entstehen auch beim Erwärmen von Hydrazinen mit Säureamiden (PELLIZZARI, *G.* 16, 200; JUST, *B.* 19, 1202). $C_6H_5.NH.NH_2 + CHO.NH_2 = C_6H_5.NH.NH.CHO + NH_3$.

Durch Säureradikale (z. B. Benzoylchlorid) kann aber auch ein zweites Wasserstoffatom im Phenylhydrazin vertreten werden. Auch darin gleicht das Phenylhydrazin dem Ammoniak, dass 2 Mol. desselben sich mit 1 Mol. CO_2 oder CS_2 verbinden. Dagegen vereinigt sich Phenylhydrazin mit nur 1 Mol. von Aldehyden, unter Abscheidung von Wasser. $C_6H_5.N_2H_3 + CH_3.CHO = C_6H_5.N_2H(CH.CH_3) + H_2O$.

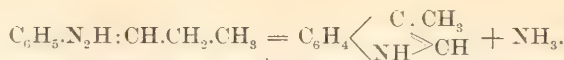
Anhydride mehratomiger Säuren verbinden sich auch mit Phenylhydrazin, allein, nicht unter Austritt von Wasser, sondern direkt. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O + C_6H_5.N_2H_3 = C_{14}H_{14}N_2O_2$. Die gebildeten Verbindungen zerfallen, beim Erwärmen mit Säuren und Alkalien, in ihre Komponenten. Man erhält dergleichen Additionsprodukte überhaupt nur gut bei Anwendung von freiem Phenylhydrazin. Erhitzt man jene Anhydride mit einem Gemisch aus (2 Thln.) salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Thln. krystallisirtem Natriumacetat, so entstehen die Additionsprodukte nur spurenweise (Unterschied der Anhydride von Aldehyden und Ketonen).

Säurecyanide reagiren auf Phenylhydrazin nicht wie Ketone, sondern wie Säurechloride (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 2999). $C_6H_5.N_2H_3 + CH_3.CO.CN = C_6H_5.N_2H_2.CO.CH_3 + HCN$.

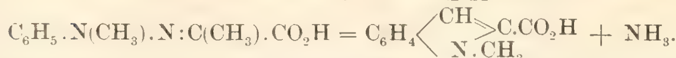
Phenylhydrazin kann als charakteristisches und empfindliches Erkennungsmittel von Aldehyden und Ketonen benutzt werden. Es verbindet sich mit diesen Körpern unter Wasseraustritt (E. FISCHER, *B.* 17, 572). $C_6H_5.N_2H_3 + C_nH_mO = C_6H_5.N_2H.C_nH_m + H_2O$. Um diese Reaktion auszuführen fällt man die Lösung von 1 Thl. Phenylhydrazin in 10 Thln. Alkohol mit konc. HCl, wäscht den Niederschlag mit Alkohol und Aether und bereitet sich jedesmal eine frische Lösung durch Auflösen von 1 Thl. des reinen salzsauren Phenylhydrazins und $1^1/_2$ Thln. krystallisirtem Natriumacetat in 10 Thln. Wasser. Die Aldehyde und Ketone verwendet man in wässeriger Lösung; die Lösung darf keine freie Mineralsäuren, namentlich keine salpetrige Säure enthalten. Erstere sind durch Natron zu neutralisiren, die salpetrige Säure wird durch Harnstoff zerstört. Aldehyde und Ketone der aromatischen Reihe erwärmt man mit der Phenylhydrazinlösung. Die Derivate der Ketone $R.CO.R_1$ heifsen Ketohydrazone. Verbindungen von Ketonen mit 2 Mol. Phenylhydrazin bezeichnet man als Osazone. Die Produkte aus Aldehyden und Hydrazinen sind meist krystallinisch, jene mit Ketonen ölig. Letztere sieden unzersetzt im luftverdünnten Raume. Sie sind beständig gegen Alkalien, werden aber von Säuren leicht in Ketone und Phenylhydrazin zerlegt. Durch Behandeln der Phenylhydrazinderivate der Aldehyde und Ketone, in alkoholischer Lösung, mit Natriumamalgam und Essigsäure erfolgt Spaltung in primäre Basen und Anilin. $CH_3.CH:N.NH.C_6H_5 + H_4 = CH_3.CH_2.NH_2 + NH_2.C_6H_5$. Von $ZnCl_2$ werden die Hydrazinderivate der Ketone, Aldehyde und Ketonsäuren zerlegt in NH_3 und Indolderivate.



$$C_6H_5.N_2H:C(CH_3)_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\right\rangle C.CH_3 + NH_3.$$



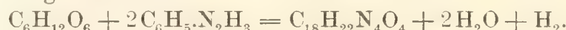
$$C_6H_5.N_2H:CH.CH_2.CH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.CH_3\\NH>CH\end{matrix}\right. + NH_3.$$



$$C_6H_5.N(CH_3).N:C(CH_3).CO_2H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH>C.CO_2H\\N.CH_3\end{matrix}\right. + NH_3.$$

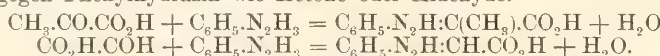
Diketone von der Formel $R.CO.CHR_1.COR_{11}$ verbinden sich mit primären Hydrazinen zu Pyrazolderivaten. $CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CO.C_6H_5 + C_6H_5.NH.NH_2 = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5\\N \quad = C.C_6H_5\end{matrix}\right. + 2H_2O$. Pyrazolderivate entstehen auch bei der Einwirkung von ungesättigten Ketonen $R.CO.CR_1:CHR_{11}$, und ungesättigten Aldehyden $CHR:CR_1.CHO$ auf primäre Hydrazine. Verwendet man β-Ketonsäuren, so resultiren sauerstoffhaltige Pyrazole.

Diketone können sich mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin verbinden zu Ketohydrazoximen (Pechmann, Wehsarg, *B.* 21, 2994). $CH_3.CO.CO.CH_3 + NH_3O = CH_3.CO.C(N.OH).CH_3 + H_2O$ und $CH_3.CO.C(N.OH).CH_3 + C_6H_5.N_2H_3 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C(N.OH).CH_3 + H_2O$. Man erhält sie durch Behandeln der Ketohydrazone (Phenylhydrazinderivate der Diketone) mit Hydroxylamin oder zweckmäfsiger, aus den Monoximen der Diketone und Phenylhydrazin. Die Hydrazoxime der Diketone $R.CO.CO.R_1$ geben an konc. HCl erst Hydroxylamin ab und dann Phenylhydrazin. I. $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH:N.OH + H_2O = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CHO + NH_3O$ und II. $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CHO + H_2O = CH_3.CO.CHO + C_6H_5.N_2H_3$. Doch entstehen mit HCl, infolge sekundärer Reaktion, häufig Oxazone.



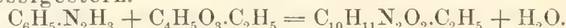
$$C_6H_{12}O_6 + 2C_6H_5.N_2H_3 = C_{18}H_{22}N_4O_4 + 2H_2O + H_2.$$

Ketonsäuren (z. B. Brenztraubensäure) und Aldehydsäuren (Glyoxylsäure) verhalten sich gegen Phenylhydrazin wie Ketone oder Aldehyde.



$$CH_3.CO.CO_2H + C_6H_5.N_2H_3 = C_6H_5.N_2H:C(CH_3).CO_2H + H_2O$$
$$CO_2H.COH + C_6H_5.N_2H_3 = C_6H_5.N_2H:CH.CO_2H + H_2O.$$

Mit Acetessigester verbinden sich die primären Hydrazine, schon in der Kälte zu Hydrazinacetessigestern.



$$C_6H_5.N_2H_3 + C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_{10}H_{11}N_2O_2.C_2H_5 + H_2O.$$

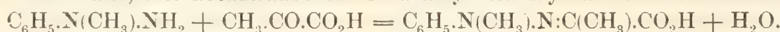
Der gebildete Hydrazinacetessigester verliert bei 130—140° 1 Mol. Alkohol und geht in Derivate des Pyrazolons $NH\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2\\N:CH\end{matrix}\right.$ über.



$$C_{10}H_{11}N_2O_2.C_2H_5 = C_2H_5.OH + C_{10}H_{10}N_2O.$$

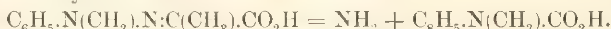
In Pyrazolonderivaten kann der Wasserstoff des Imids durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden. Die verdünnte wässerige Lösung dieser tertiären Pyrazolone wird durch salpetrige Säure blaugrün gefärbt.

Die sekundären Hydrazine (gelöst in verdünnter HCl) verbinden sich sehr leicht, schon in der Kälte, mit Brenztraubensäure zu alkylirten Hydrazinbrenztraubensäuren.



$$C_6H_5.N(CH_3).NH_2 + CH_3.CO.CO_2H = C_6H_5.N(CH_3).N:C(CH_3).CO_2H + H_2O.$$

Diese Säuren spalten, beim Erwärmen mit konc. HCl, Ammoniak ab und bilden Carbonsäuren von alkylirtem Indol.



$$C_6H_5.N(CH_3).N:C(CH_3).CO_2H = NH_3 + C_8H_5.N(CH_3).CO_2H.$$

Die alkylirten Indolcarbonsäuren zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und alkylirte Indole, welche sich durch Oxydation in alkylirte Pseudoindole überführen lassen.

Die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$, welche Fehling'sche Lösung reduciren, verbinden sich mit Phenylhydrazin. Die gebildeten Produkte entstehen aber unter gleichzeitigem Austritt von Wasser und Wasserstoff (E. Fischer, *B.* 17, 579).

Phenylhydrazin verbindet sich direkt mit Cyan $(CN)_2$. Bei der Vereinigung mit Alkylcarbimiden oder Senfölen entstehen substituirte Hydrazinharnstoffe.

Die Diazoderivate der Amidosulfonsäuren gehen bei der Reduktion in Sulfonsäuren der Hydrazine über. $C_6H_4N_2.SO_3 + 2K_2SO_3 + H_2O = SO_3K.C_6H_4.N_2H_2.SO_3K + K_2SO_4$. Das gebildete Salz wird durch Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure zerlegt. $SO_3K.C_6H_4.N_2H_2.SO_3K + HCl + H_2O = SO_3H.C_6H_4.N_2H_3 + KCl + KHSO_4$. Diese Sulfonsäuren entstehen ebenfalls sehr leicht durch Eintragen der Hydrazine in kaltes Vitriolöl. Weil die hierbei gebildeten Säuren p-Derivate sind, kann aus einem p-Derivat — z. B. Tolylhydrazin — durch H_2SO_4 keine Sulfonsäure erhalten werden (Gallinek, Richter, *B.* 18, 3173).

1. Phenylhydrazin (Hydrazinbenzol) $C_6H_8N_2 = C_6H_5.NH.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von phenylhydrazinsulfonsaurem Alkali mit koncentrirter Salzsäure (Fischer).

$C_6H_5.NH.NH(SO_3K) + HCl + H_2O = C_6H_5.N_2H_3.HCl + KHSO_4$. Diazoamidobenzol zerfällt beim Behandeln seiner alkoholischen Lösung, in der Kälte, mit Zinkstaub und Essigsäure, in Anilin und Phenylhydrazin. Beim Behandeln von Diazobenzolchlorid mit salzsaurem Zinnchlorür (V. MEYER, LECCO, *B.* 16, 2976). — *Darstellung.* Man löst 10 g Anilin in 200 ccm koncentrirter Salzsäure, fügt zur abgekühlten Lösung allmählich 7,5 g $NaNO_2$, gelöst in 50 ccm Wasser, hinzu und dann die kalte Lösung von 45 g Zinnchlorür in 45 g konc. HCl. Sehr bald scheidet sich salzsaures Phenylhydrazin aus (MEYER, LECCO). — Man leitet SO_2 in ein Gemisch aus 28 g Anilin, 21 g K_2CO_3 und 300 g H_2O, bis Lösung erfolgt, und giefst die Flüssigkeit in eine mit Essigsäure genau neutralisirte Lösung von 1 Mol. (26—30 g) $NaNO_2$ und lässt ein paar Stunden stehen. Dann erwärmt man, bis Lösung erfolgt, säuert durch verdünnte Essigsäure an und entfärbt durch verdünnte HCl und Zinkpulver. Die filtrirte Lösung wird mit HCl versetzt und auf die Hälfte abgedampft (REYCHLER, *B.* 20, 2463). Das salzsaure Salz übergiefst man mit Natronlauge. Das meiste Phenylhydrazin wird dadurch ölig gefällt, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. Das rohe Hydrazin wird über K_2CO_3 entwässert und dann rektificirt. — Erstarrt im Kältegemisch zu monoklinen Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1882, 365). Schmelzp.: 23°. Siedet unter geringer Entwickelung von NH_3 bei 241—242° (i. D.) bei 750 mm; spec. Gew. = 1,097 bei 22,7°/4° (E. FISCHER, *A.* 236, 198). Molekularverbrennungswärme (bei konst. Vol.) = 805,2 Cal. (PETIT, *Ph. Ch.* 2,557); Lösungswärme in verdünnter HCl = 8,9 Cal. (P.). Mit Wasserdämpfen etwas schwerer flüchtig als Anilin. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, fast unlöslich in koncentrirten Alkalien. Mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol in jedem Verhältniss mischbar. Wird von Oxydationsmitteln äufserst leicht zerstört. Uebergiefst man überschüssiges Quecksilberoxyd mit Phenylhydrazinsulfatlösung, so scheidet sich wenig Diazobenzolimid $C_6H_6N_3$ ab, während die Lösung Diazobenzolsulfat enthält: $(C_6H_5N_2H_3)_2.H_2SO_4 + O_4 = (C_6H_5N_2)_2SO_4 + 4H_2O$. Beim Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in eine ätherische Phenylhydrazinlösung wird neben Anilin und Stickstoff auch viel Quecksilberdiphenyl $Hg(C_6H_5)_2$ gebildet (FISCHER, *A.* 199, 320). Mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen Benzol und Diazobenzolimid (WURSTER, *B.* 20, 2633). FEHLING'sche Lösung wird selbst von sehr verdünnten Phenylhydrazinlösungen, in der Kälte, unter lebhafter Stickstoffentwickelung reducirt. Es fällt Cu_2O aus, und es werden Anilin und Benzol gebildet. Dieses Verhalten giebt eine empfindliche Reaktion ab auf primäre Hydrazine und daher indirekt auf Diazokörper. Will man Letztere nachweisen, so versetzt man die wässerige Lösung derselben mit überschüssigem $KHSO_3$, erhitzt zum Kochen, neutralisirt mit Kali und giebt Kupferlösung hinzu. Unter Stickstoffentwickelung fällt Cu_2O nieder. Etwa vorhandenes Hydroxylamin zerstört man vorher durch Kochen mit Kali. Auch auf manche organische Verbindungen wirkt Phenylhydrazin reducirend ein. So reagirt es z. B. lebhaft mit o- und p-Nitrophenol und erzeugt o- und p-Amidophenol, neben NH_3, Stickstoff und Benzol (BARR, *B.* 20, 1497). $OH.C_6H_4(NO_2) + 3C_6H_5.N_2H_3 = OH.C_6H_4.NH_2 + 3C_6H_6 + 2H_2O$. Wird von Reduktionsmitteln langsam angegriffen; zerfällt, bei anhaltendem Behandeln mit Zinkstaub und konc. HCl, in NH_3 und Anilin (E. FISCHER, *A.* 239, 248). Natrium wirkt nach der Gleichung: $3C_6H_8N_2 + Na_2 = 2C_6H_7N_2.Na + C_6H_5.NH_2 + NH_3$ (MICHAELIS, *B.* 19, 2448). — Chlor und Brom wirken sehr heftig auf Phenylhydrazin ein. Jod oxydirt eine wässerige Emulsion von Phenylhydrazin zu Diazobenzolimid und Anilin: $2C_6H_8N_2 + J_4 = C_6H_5N_3 + C_6H_5.NH_2 + 4HJ$. Mit überschüssigem Jod erfolgt Bildung von Jodbenzol (E. MEYER, *J. pr.* [2] 36, 115). $C_6H_5.N_2H_3 + J_4 = C_6H_5J + 3HJ + N_2$ (Quantitative Bestimuung von Phenylhydrazin). Beim Einleiten von Cyan in Phenylhydrazin, in Gegenwart von Wasser, entsteht das Cyanid $C_6H_5.N(NH_2).C(NH).CN$. Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Phenylhydrazinlösung entsteht aber Cyanphenylhydrazin $C_{14}H_{16}N_6$. Erhitzt man Phenylhydrazin mit Cyananilin und $CHCl_3$, so resultirt das Hydrochlorid $C_{21}H_{23}N_8.2HCl$. Aethyljodid wirkt explosionsartig ein. Mit Aethylbromid entstehen Diäthylphenylazoniumbromid $C_6H_5N_2.H_2(C_2H_5)_2Br$, symmetrisches $C_6H_5.N_2H_2(C_2H_5)$ und unsymmetrisches $(C_6H_5)(C_2H_5)N.NH_2$ Aethylphenylhydrazin und andere Körper. Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Epichlorhydrin C_3H_5ClO entsteht Phenylpyrazol $C_9H_8N_2$ (s. Basen $C_nH_{2n-10}N_2$). Beim Erwärmen mit Chloroform und alkoholischem Kali entsteht Carbophenylhydrazin $(C_6H_5.NH.NC\ )_2$. Beim Erhitzen mit Säureamiden entstehen Säurederivate des Phenylhydrazins. $C_nH_m.CO.NH_2 + NH_2.HN.C_6H_5 = C_nH_m.CO.NH.NH.C_6H_5 + NH_3$. Beim Erhitzen von Phenylhydrazin in einem Strome von $COCl_2$ auf 220—250° wird Phenylcarbimid gebildet (SNAPE, *Soc.* 49, 259). Beim Erhitzen von salzsaurem Phenylhydrazin mit 2 Mol. Harnstoff resultirt Phenylsemicarbazid $C_7H_9N_3O$, während mit 3 Mol. Harnstoff Phenylurazol $C_8H_7N_3O_2$ gebildet wird. Beim Kochen von salzsaurem Phenylhydrazin mit Biuret und Fuselöl entsteht Phenylurazol $C_8H_7N_3O_2$. — Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Schwefelblumen auf 80—130° entweichen NH_3,

Stickstoff und H_2S, während daneben Benzol, Anilin, Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$, Phenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ und Thiophenol $C_6H_5(SH)$ gebildet werden. Phenylhydrazinrhodanid (schwerlösliche Blättchen, erhalten durch Sättigen von Phenylhydrazin mit HCNS) wandelt sich bei 160—170° in das isomere Phenylsulfosemicarbazid $C_7H_9N_3S$ um. Die Nitrile der Oxysäuren $C_nH_{2n-1}(OH)O_2$ verbinden sich mit Phenylhydrazin zu Nitrilen von Phenylhydrazidsäuren. $CH_3.CH(OH).CN + C_6H_5.N_2H_3 = CH_3.CH(N_2H_2.C_6H_5).CN + H_2O$. Mit salzsaurem Formimidoäther $CH(NH).OC_2H_5HCl$ liefert Phenylhydrazin Methenyldiphenylazidin $C_{13}H_{14}N_4$ und mit salzsaurem Acetimidoäther Aethenylphenylazidinhydrochlorid $C_8H_{11}N_3.HCl$. Aus salzsaurem Benzimidoäther und Phenylhydrazin entsteht Benzenyldiphenylazidin $C_{19}H_{18}N_4$. Phenylhydrazin verbindet sich ganz allgemein mit Aldehyden, Ketonen und mit einigen Kohlenhydraten, unter Abscheidung von Wasser. Dieses Verhalten äufsert das Phenylhydrazin auch gegen Ketonsäuren. $CH_3.CO.CO_2H + C_6H_5.N_2H_3 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H + H_2O$. Mit Acetessigester entsteht Phenylmethylpyrazolon $C_{10}H_{10}N_2O$, mit Methylacetessigester: Phenyldimethylpyrazolon $C_{11}H_{12}N_2O$, mit Acetbernsteinsäureester: Phenylizinacetbernsteinsäureester $C_{12}H_{12}N_2O_4(C_2H_5)_2$, mit Diacetbernsteinsäureester: zwei Ester $C_{14}H_{14}N_2O_5(C_2H_5)$ und $C_{20}H_{20}N_4O_4(C_2H_5)_2$, sowie Bis-Phenylmethylpyrazolon $C_{20}H_{18}N_4O_2$, mit Succinylbernsteinsäureester: die Ester $C_{14}H_{12}N_2O_5(C_2H_5)_2$, $C_{20}H_{18}N_4O_4(C_2H_5)_2$, $C_{20}H_{17}N_4O_3.C_2H_5$ und Dichinizinhydrobenzol $C_{20}H_{16}N_4O_2$. Perbromaceton wirkt heftig ein und erzeugt Brombenzol (LEVY, JEDLICKA, *B.* 20, 2318). Beim Erhitzen mit Sulfanilsäure erfolgt Umsetzung nach der Gleichung: $NH_2.C_6H_4.SO_3H + C_6H_5.NH.NH_2 = C_6H_5NH.NH.C_6H_4.SO_3H + NH_3$ und $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.SO_3H + C_6H_5.NH.NH_2 = NH_2.C_6H_4.SO_3H + C_6H_5.NH_2 + C_6H_6 + N_2$ (JUST, *B.* 19, 1208). Versetzt man ein Phenylhydrazinsalz mit einem Diazobenzolsalz, so scheidet sich Diazobenzolimid aus, während Anilin in Lösung beleibt. $C_6H_5.N_2H_3.HCl + C_6H_5N_2.NO_3 = C_6H_5N_3 + C_6H_5.NH_2.HNO_3 + HCl$. — Starkes Gift (G. HOPPE, *H.* 9, 34). — $C_6H_5.NNa.NH_2$. *Darstellung.* Man trägt allmählich 8 g Natrium in 60 g Phenylhydrazin ein und erwärmt von Zeit zu Zeit, indem gleichzeitig Wasserstoff durch den Apparat geleitet wird. Schliefslich erhitzt man im Oelbade auf 200—210° und wäscht den erkalteten und zerkleinerten Rückstand mit Benzol (MICHAELIS, *B.* 19, 2448; 20, 43). — Rothgelbe Masse. Zieht an der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfliefst. Wird von Wasser sofort in NaOH und Phenylhydrazin zerlegt. Aethylbromid wirkt lebhaft ein und erzeugt **a-Aethylphenylhydrazin** $C_6H_5.N(C_2H_5).NH_2$.

Salze: E. FISCHER, *A.* 190, 83. — $C_6H_8N_2.HCl$. Feine seideglänzende Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser, etwas schwerer in kaltem, fast unlöslich in rauchender Salzsäure. Die wässerige Lösung reducirt Ag-, Pt-, Au-Salze in der Kälte. — $C_6H_8N_2.HBr$. Glänzende Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol (BALBIANO, *G.* 16, 138). — Sulfit $C_6H_8N_2.SO_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von SO_2 in eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin. — Krystallinischer Niederschlag. Verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur SO_2 und geht dabei in $(C_6H_8N_2)_2.SO_2$ (?) über. Auch diese Verbindung ist unbeständig. Beim Kochen mit Wasser entlässt sie SO_2. — $(C_6H_8N_2)_2.H_2SO_4$. Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in Alkohol. — Oxalat $(C_6H_8N_2)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, fast unlöslich in Alkohol und Aether. — Pikrat $C_6H_8N_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Verpufft in höherer Temperatur unter Feuererscheinung. — Das benzolsulfinsaure Salz bildet Blättchen; Schmelzp.: 130—131° (ESCALES, *B.* 18, 895).

p-Chlorphenylhydrazin $C_6H_7ClN_2 = C_6H_4Cl.N_2H_3$. *Bildung.* Wie bei Tribromphenylhydrazin. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 83° (ELSINGHORST, *A.* 248, 94).

p-Bromphenylhydrazin $C_6H_7BrN_2 = C_6H_4Br.N_2H_3$. Lange Nadeln (aus Wasser); Schmelzp.: 106° (NEUFELD, *A.* 248, 94). Ziemlich schwer löslich in Ligroïn.

p-Dibromphenylhydrazin $C_6H_6Br_2N_2 = C_6H_3Br_2.N_2H_3(N:Br_2 = 1:2:5)$. *Bildung.* Aus p-Dibromdiazobenzol mit $SnCl_2$ oder mit $NaHSO_3$ (NEUFELD, *A.* 248, 96). — Glänzende Nadeln oder Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

s-Tribromphenylhydrazin $C_6H_5Br_3N_2 = C_6H_2Br_3.N_2H_3(N:Br_3 = 1:2:4:6)$. *Bildung.* Man vertheilt 1 Thl. s-Tribromanilin in 10 Thln. starker Salzsäure, fügt 1 Mol. $NaNO_2$ hinzu und giefst die klare Lösung in eine salzsaure Lösung von überschüssigem $SnCl_2$ (NEUFELD, *A.* 248, 96). Das ausgeschiedene Hydrochlorid wird durch NH_3 zerlegt. — Schmilzt unter Zersetzung gegen 146°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und in warmem Alkohol.

Tetrabromphenylhydrazin $C_6H_4Br_4N_2 = C_6HBr_4.N_2H_3(N:Br_4 = 1:2:3:4:6)$. *Bildung.* Aus Tetrabromanilin (Schmelzp.: 115°) (NEUFELD, *A.* 248, 97). — Sehr feine Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 167°. Schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

p-Jodphenylhydrazin $C_6H_7JN_2 = C_6H_4J.N_2H_3$. Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 103° (NEUFELD, *A.* 248, 98). Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

m-Dijodphenylhydrazin $C_6H_6J_2N_2 = C_6H_3J_2.N_2H_3$ (N : J_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus dem entsprechenden m-Dijodanilin (NEUFELD). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Nitrosophenylhydrazin $C_6H_7N_3O = C_6H_5.N(NO).NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Phenylhydrazin entsteht Diazobenzolimid $C_6H_5N_3$. Löst man aber salzsaures Phenylhydrazin in 10 Thln. Wasser und giebt zu der gut gekühlten Lösung überschüssiges, neutrales Natriumnitrit, so fallen sehr bald gelbbraune Flocken nieder, die man abpresst, in warmem Aether löst und mit Ligroïn fällt (FISCHER, *A.* 190, 92). Bei gleichzeitiger Einwirkung von Hydroxylamin und Wasserstoffsuperoxyd auf Phenylhydrazin entstehen Nitrosophenylhydrazin und dann Diazobenzolimid (WURSTER, *B.* 20, 2633). — Blassgelbe Blättchen. Giebt mit Phenol und koncentrirter H_2SO_4 die Reaktion auf Nitrosokörper. Zersetzt sich rasch beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäfsen. Wird von Reduktionsmitteln in Anilin übergeführt. Beim Erwärmen mit verdünntem wässerigem Kali oder mit alkoholischer Salzsäure entsteht Diazobenzolimid: $C_6H_5N_2H_2(NO) = C_6H_5N_3 + H_2O$. — Sehr giftig; erzeugt, in geringer Menge eingeathmet, heftigen Kopfschmerz und Uebelkeit.

m-Amidophenylhydrazin $C_6H_9N_3 = NH_2.C_6H_4.NH.NH_2$. *Bildung.* Durch Kochen der Säure $OH.C_2O_2.NH.C_6H_4.N_2Cl$ mit salzsaurem Zinnchlorür (GRIESS, *B.* 18, 964).

Alkylderivate des Phenylhydrazins: E. FISCHER, *A.* 190, 102.

α-Methylphenylhydrazin $C_7H_{10}N_2 = C_6H_5.N(CH_3).NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrosomethylanilin (F., *A.* 190, 152). Beim Erhitzen von Methylbenzoylphenylhydrazin $C_6H_5.N(CH_3).NH(C_7H_5O)$ mit koncentrirter Salzsäure auf 100° (TAFEL, *B.* 18, 1744). — *Darstellung.* Man trägt allmählich ein Gemisch aus 5 Thln. Nitrosomethylanilin und 10 Thln. Eisessig in 20 Thle. Zinkstaub, die mit 35 Thln. Wasser übergossen sind, unter fortwährendem Umrühren ein, wobei die Temperatur nicht über 10—20° steigen darf. Dann lässt man einige Stunden stehen, erwärmt nahe zum Sieden und filtrirt heifs. Der Rückstand wird wiederholt mit warmem, salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen (E. F., *A.* 236, 198). Alle sauren Lösungen übersättigt man mit Natron und zieht sie mit Aether aus. Dem Methylphenylhydrazin ist dann noch Methylanilin beigemengt, zu dessen Entfernung man das Gemenge mit der theoretischen Menge Schwefelsäure (von 40%) versetzt, auf 0° abkühlt und mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt. Das meiste Methylphenylhydrazinsulfat fällt dann aus. — Flüssig. Siedet unter schwacher Entwickelung von NH_3 bei 227° (i. D.) bei 745 mm; siedet unzersetzt bei 131° (i. D.) bei 35 mm. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme; dabei werden (aufser Cu_2O) Stickstoff und Methylanilin gebildet. Bei der Oxydation mit HgO entsteht Dimethyldiphenyltetrazon $C_{14}H_{16}N_4$. Schwefelsaures Methylphenylhydrazin wird von Natriumnitritlösung in Stickoxydul und Nitrosomethylanilin umgesetzt. $C_6H_5.N(CH_3).NH_2 + 2HNO_2 = N_2O + C_6H_5.N(CH_3).NO + 2H_2O$. Wird durch anhaltendes Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in NH_3 und Methylanilin gespalten (E. FISCHER, *A.* 239, 249). Versetzt man Methylphenylhydrazin mit einer Lösung von Diazobenzolnitrat, so erhält man Diazobenzolimid und Methylanilin. $C_6H_5N_2H_2(CH_3) + C_6H_5N_2.NO_3 = C_6H_5N_3 + C_6H_5.NH(CH_3) + NHO_3$. — Methylphenylhydrazin ist eine einsäurige Base. Die Salze krystallisiren meist schwer und sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Methylphenylhydrazin verbindet sich mit C_2H_5Br oder C_2H_5J zu dem Bromid (resp. Jodid) einer Ammoniumbase. — $(C_7H_{10}N_2)_2.H_2SO_4$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol.

Dimethyldiphenyltetrazon $C_{14}H_{16}N_4 = C_6H_5N(CH_3)N:N.N(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Methylphenylhydrazin, gelöst in 8 Thln. $CHCl_3$, wird allmählich und unter Abkühlen mit HgO versetzt. Die filtrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade abgedampft und der Rückstand mit Alkohol gefällt (E. F., *A.* 190, 167). $2C_7H_{10}N_2 + O_2 = C_{14}H_{16}N_4 + 2H_2O$ (vgl. *B.* 11, 2210). — Blättchen. Monokline Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1882, 367). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 137° (TAFEL, *B.* 18, 1744). Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, schwer in Aether, kaltem Alkohol und Ligroïn. Bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert. Versetzt man die alkoholische Lösung mit verdünnter HCl oder H_2SO_4, so entweicht genau die Hälfte des Stickstoffes gasförmig, und der Rückstand hält Methylanilin.

Jodür $C_{14}H_{16}N_4.J_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in eine kalt gehaltene Lösung von Dimethyldiphenyltetrazon in $CHCl_3$ (FISCHER). — Schwarzer, krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, etwas leichter in CS_2. Verpufft freiwillig, sobald es trocken wird. Zerfällt, beim Schütteln mit Silberpulver oder verdünnten Alkalien, in Jod und Dimethyldiphenyltetrazon.

Aethylphenylhydrazin $C_8H_{12}N_2$. a. Unsymmetrisches a-$C_6H_5.N(C_2H_5).NH_2$. *Bildung.* Aus Nitrosoäthylanilin mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung (FISCHER, *B.* 8, 1642); entsteht auch, neben anderen Basen, bei der Einwirkung von Aethylbromid auf Phenylhydrazin (E. FISCHER, *A.* 199, 325). — *Darstellung.* Trockenes Natriumphenylhydrazin wird unter Benzol zerrieben, mit 1 Mol. Aethylbromid übergossen, einige Stunden stehen gelassen (am Kühler) und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Die abfiltrirte Benzollösung sättigt man mit trockenem Salzsäuregas, verdunstet die filtrirte Lösung, nimmt den Rückstand in Aether auf und verdunstet die Lösung. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, mit KOH übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt (PHILIPS, *B.* 20, 2485). — Unzersetzt flüchtiges Oel. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme. Wird durch HgO zu Diäthyldiphenyltetrazon oxydirt. — $C_8H_{12}N_2.HCl$. Blättchen. Färbt sich im feuchten Zustande an der Luft rasch bläulich. Leicht löslich in Benzol und Aether (Unterschied von salzsaurem Phenylhydrazin).

b. Das isomere symmetrische (s-) oder (ω-)Aethylphenylhydrazin (Hydrazophenyläthyl) $C_6H_5.NH.NH(C_2H_5)$ entsteht bei der Reduktion von Azophenyläthyl $C_6H_5.N:N.C_2H_5$ und bei der Einwirkung von C_2H_5Br auf Phenylhydrazin, neben Diäthylphenylhydrazin u. s. w. (FISCHER, EHRHARD, *A.* 199, 325). — *Darstellung.* Man trägt in die Lösung von 1 Thl. Azophenyläthyl in 2 Thln. Alkohol (von 90 %) überschüssiges, einprocentiges Natriumamalgam ein, bis die Rosafärbung verschwunden ist. Dann verdünnt man mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und fällt die freie Base, in ätherischer Lösung, mit Oxalsäure. Das Oxalat wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Flüchtiges Oel, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird durch HgO glatt in Azophenyläthyl zurückverwandelt; ebenso durch salpetrige Säure. Zerfällt, beim Erwärmen mit Essigsäure und Zinkstaub, langsam in Anilin und Aethylanilin. Verbindet sich sehr leicht mit Methyljodid. — Oxalat $C_8H_{12}N_2.C_2H_2O_4$. Feine Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser.

Aethylpikrazid $C_8H_9N_5O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.N_2H_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Versetzen einer kalten, alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ mit Aethylhydrazin (FISCHER, *A.* 199, 299). — Kleine, gelbe, sechsseitige Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 200°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Wird von HgO, Ag_2O u. s. w. nicht verändert. Löst sich leicht und unzersetzt in koncentrirter Salzsäure. Entwickelt, beim Erwärmen mit Kalilauge, Aethylamin, aber kein Hydrazin.

Diäthylphenylhydrazin $C_6H_5.N(C_2H_5)_2(OH).NH_2$. *Bildung.* Man erhält das Bromid $C_6H_5.N_2H_2(C_2H_5)_2Br$ beim Digeriren gleicher Moleküle Phenylhydrazin und $C_2H_5.Br$. Gleichzeitig entstehen andere Basen (Aethylphenylhydrazin u. s. w.), zu deren Abscheidung man das Produkt in Wasser löst, mit Natron übersättigt und mit Aether ausschüttelt. Das Bromid bleibt in der wässerigen Lösung und wird daraus durch koncentrirte Natronlauge gefällt (E. FISCHER, *A.* 190, 102). Dasselbe Bromid entsteht beim Erhitzen von Aethylphenylhydrazin mit Aethylbromid.

Das Bromid $C_6H_5.N_2H_2(C_2H_5)_2Br$ bildet rhombische (ARZRUNI, *A.* 190, 104) Krystalle. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr schwer in koncentrirten Alkalien. Bei 193° zersetzt es sich unter Gasentwickelung. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Beim Schütteln mit Silberoxyd entsteht das alkalisch reagirende Diäthylphenylhydrazin. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure, glatt in Diäthylanilin und NH_3 (F., *B.* 17, 2843). — $[C_6H_5.N_2H_2(C_2H_5)_2.Cl]_2.PtCl_4$. Kleine, braungelbeKrystalle. Schwer löslich. — $[C_6H_5.N_2H_2(C_2H_5)_2]_3.H_5Fe_2(CN)_{12} + 2H_2O$. Schwer löslich (FISCHER, *A.* 190, 187).

Diäthyldiphenyltetrazon $C_{16}H_{20}N_4 = C_6H_5.N(C_2H_5)N:N.N(C_2H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von a-Aethylphenylhydrazin mit HgO (FISCHER, EHRHARDT, *A.* 199, 326). — *Darstellung.* Die bei der Einwirkung von (63 Thln.) C_2H_5Br auf (50 Thle.) Phenylhydrazin gebildeten Basen werden vom Diäthylphenylhydrazinbromid (s. dieses) durch Versetzen mit Natron und Ausschütteln mit Aether getrennt. Man verdunstet den Aether und versetzt den Rückstand mit koncentrirter HCl, wodurch salzsaures Phenylhydrazin gefällt wird. Das saure Filtrat übersättigt man mit Natron, schüttelt mit Aether aus und behandelt die ätherische Lösung mit HgO. Die filtrirte Lösung giebt an (6procentige) Salzsäure basische Körper ab und hinterlässt dann beim Verdunsten ein Gemenge von Diäthyldiphenyltetrazon und öligem Azophenyläthyl $C_6H_5N_2.C_2H_5$. Das feste Diäthyldiphenyltetrazon krystallisirt man aus Alkohol um. Das flüchtige Azophenyläthyl kann durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden. — Monokline Prismen. Schmilzt bei 180° unter Gasentwickelung.

α-Isopropylphenyhydrazin $C_9H_{14}N_2 = C_6H_5.N(C_3H_7).NH_2$. *Bildung.* Aus Natriumphenylhydrazin und Isopropyljodid (PHILIPS, *B.* 20, 2486). — Siedep.: 233°; 185° bei 172 mm. — $C_9H_{14}N_2.HCl$. Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 135°.

Diisopropyldiphenyltetrazon $C_{18}H_{24}N_4 = C_6H_5.N(C_3H_7).N:N.N(C_3H_7).C_6H_5$. Schmelzp.: 85° (PHILIPS).

α-**Isobutylphenylhydrazin** $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_5.N(C_4H_9).NH_2$. *Darstellung.* Wie a-Aethylphenylhydrazin (PHILIPS, *B.* 20, 2486). — Siedet nicht unzersetzt bei 240—245°; Siedep.: 193—195° bei 179 mm.

α-**Isoamylphenylhydrazin** $C_{11}H_{18}N_2 = C_6H_5.N(C_5H_{11}).NH_2$. Siedep.: 260°; 210° bei 57 mm (PHILIPS, *B.* 20, 2487).

Allylphenylhydrazin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5.NH.NH.C_3H_5$. *Bildung.* Beim Eingiefsen von 55 g Allylbromid in die Lösung von 100 g Phenylhydrazin in 200 g reinem Aether (E. FISCHER, KNÖVENAGEL, *A.* 239, 204). Man hält die Lösung bei 20—25°, filtrirt nach 30 Stunden ab, schüttelt die ätherische Lösung mit Schwefelsäure von 20 % und verdunstet sie dann. Den Rückstand destillirt man im Dampfstrome. — Hellgelbes Oel. Siedep.: 172° bei 60 mm. Reducirt FEHLING'sche Lösung, schon in der Kälte.

Azophenylallyl $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5.N:N.C_3H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von gelbem HgO in eine Lösung von 1 Thl. Allylphenylhydrazin in 5 Thln. Aether (FISCHER, KNÖVENAGEL, *A.* 239, 205). Man verdunstet die filtrirte ätherische Lösung, schüttelt den Rückstand mit verdünnter H_2SO_4 und hierauf mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt. — Gelbrothes Oel. Siedep.: 95—100° bei 27 mm. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Mit Zinkstaub und HCl wird Anilin gebildet.

α-**Aethylenphenylhydrazin** $C_{14}H_{18}N_4 = [C_6H_5.N(NH_2)]_2.C_2H_4$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von (½ Mol.) Aethylenbromid in ein Gemisch aus trockenem Natriumphenylhydrazin und Benzol (BURCHARD, MICHAELIS, *B.* 21, 3203). Man schüttelt mit verdünnter HCl und fällt dann mit konc. HCl. Das gefällte Hydrochlorid wird durch Natron zerlegt. — Prismen oder Blätter. Schmelzp.: 90°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung allmählich und erst in der Wärme. Verbindet sich mit zwei Mol Acetaldehyd. — $C_{14}H_{18}N_4.2HCl$. Seideglänzende Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in HCl.

Diphenylhydrazin $C_{12}H_{12}N_2 = (C_6H_5)_2N.NH_2$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Nitrosodiphenylamin in 5 Thln. Alkohol, giebt überschüssigen Zinkstaub hinzu und dann allmählich Eisessig. Die filtrirte Flüssigkeit wird auf ¼ des Volumens eingedampft, mit gleichviel Wasser verdünnt und durch überschüssige rauchende Salzsäure gefällt. Den Niederschlag löst man in heifser, sehr verdünnter Salzsäure, filtrirt vom ungelösten Diphenylamin ab und fällt die Lösung mit Salzsäure (E. FISCHER, *A.* 190, 174). — Gelbliches Oel. Bleibt bei — 17° flüssig. Zerfällt bei der Destillation zum Theil in NH_3 und Diphenylamin. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Aether, Alkohol u. s. w. Bräunt sich an der Luft. Wirkt (infolge der Schwerlöslichkeit) selbst bei Siedehitze kaum auf FEHLING'sche Lösung. Löst sich in konc. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe. Erzeugt mit salpetriger Säure Nitrosodiphenylamin und Stickoxydul. $(C_6H_5)_2N_2H_2 + 2HNO_2 = (C_6H_5)_2N(NO) + N_2O + 2H_2O$. Von HgO, Ag_2 u. s. w. wird Diphenylhydrazin, in der Hitze, zu Diphenylamin oxydirt. $2(C_6H_5)_2N_2H_2 + O = 2(C_6H_5)_2NH + N_2 + H_2O$. In der Kälte entsteht aber Tetraphenyltetrazon. — $C_{12}H_{12}N_2.HCl$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in konc. HCl. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen durch Abscheidung von freier Base. — $(C_{12}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Wird von Wasser theilweise zersetzt.

Tetraphenyltetrazon $C_{24}H_{20}N_4 = (C_6H_5)_2.N.N:N.N(C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Man schüttelt Diphenylhydrazin mit einer sehr verdünnten, möglichst neutralen, gut gekühlten Lösung von Eisenchlorid und wäscht den Niederschlag erst mit Wasser und dann mit Alkohol (E. FISCHER, *A.* 190, 182). — Krystalle (aus CS_2). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 123°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, ziemlich leicht in warmem CS_2. Färbt sich beim Uebergiefsen mit koncentrirten Säuren blau und löst sich langsam unter Zersetzung.

α-**Phenylbenzylhydrazin** $C_{13}H_{14}N_2 + H_2O = C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).NH_2 + H_2O$. *Bildung.* Man löst 1 Thl. Nitrosophenylbenzylamin in 7 Thln. Alkohol, fügt überschüssigen Zinkstaub hinzu und dann allmählich Eisessig, wobei die Temperatur nicht über 25—30° steigen darf (ANTRICK, *A.* 227, 361). Man kocht auf, filtrirt, verdunstet das Filtrat auf ¼ des Volumens, übersättigt hierauf mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Aus Natriumphenylhydrazin und Benzylchlorid (MICHAELIS, *B.* 19, 2451; PHILIPS, *B.* 20, 2487). — Erstarrt langsam krystallinisch und schmilzt dann bei 21°. Leicht löslich. Verbindet sich mit Brenztraubensäure, bei mehrstündigem Stehen, zu Phenylhydrazinbrenztraubensäure $C_{16}H_{16}N_2O_2$. Diese wird von koncentrirter Salzsäure in NH_3 und Benzylindolcarbonsäure $C_{16}H_{13}NO_2$ zerlegt. — $C_{13}H_{14}N_2.HCl$. Schwer löslich in Wasser (MICHAELIS).

Diphenyldibenzyltetrazon $C_{26}H_{24}N_4 = C_7H_7.N(C_6H_5).N:N.N(C_6H_5).C_7H_7$. Schmelzp.: 109° (PHILIPS, *B.* 20, 2487).

Säurederivate des Phenylhydrazins. Die Lösung vieler Säurederivate des Phenylhydrazins in Vitriolöl färbt sich, auf Zusatz von $FeCl_3$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_2 u. s. w., stark roth bis blauviolett (BÜLOW, *A.* 236, 195).

a. *Derivate der Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.*

Formylphenylhydrazin $C_7H_8N_2O = C_6H_5.NH.NH.CHO$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Phenylhydrazin mit Formamid auf 180° (JUST, *B.* 19, 1201; PELLIZZARI, *G.* 16, 201). — Große, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, leichter in Aether, sehr leicht in heißem Alkohol.

Acetylphenylhydrazin $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.NH.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Vermischen gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid oder auch beim Kochen der Base mit Eisessig (FISCHER, *A.* 190, 129). Durch Erwärmen von Phenylhydrazin mit Acetamid (JUST, *B.* 19, 1202). — Sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 128,5°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird beim Kochen mit koncentrirten Säuren in Essigsäure und Phenylhydrazin gespalten. Giebt mit salpetriger Säure ein unbeständiges Nitrosoderivat von sauren Eigenschaften. Wird, in Chloroformlösung, von HgO zu Acetyldiazobenzol $C_6H_5N_2.C_2H_3O$ (?) oxydirt.

Methylacetylphenylhydrazin $C_9H_{12}N_2O = C_6H_5.N(CH_3).NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus a-Methylphenylhydrazin und Essigsäureanhydrid (E. FISCHER, *A.* 239, 250). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 92—93°. Destillirt fast unzersetzt. Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. Wird durch wässerige Alkalien sehr schwer verseift, ziemlich rasch aber durch heiße, koncentrirte Salzsäure.

Dimethylacetylphenylhydrazin $C_{10}H_{14}N_2O = C_6H_5.N(CH_3)N(CH_3).C_2H_3O$. *Bildung.* Man kocht eine Lösung von 6 Thln. Methylacetylphenylhydrazin in 36 Thln. Xylol mit 1 Thl. Natrium 4—5 Stunden lang, gießt, nach dem Erkalten, 9 Thle. CH_3J hinzu und erwärmt einige Stunden lang. Die filtrirte Lösung wird im Vakuum destillirt (E. FISCHER, *A.* 239, 251). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 68°. Destillirt unzersetzt. Sehr beständig gegen Alkalien. Bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure (von 20%) erfolgt Spaltung unter Abscheidung von Methylanilin.

Isopropylacetylphenylhydrazin $C_{11}H_{16}N_2O = C_6H_5.N(C_3H_7).NH.C_2H_3O$. Schmelzp.: 97° (PHILIPS, *B.* 20, 2486).

Benzylacetylphenylhydrazin $C_{15}H_{16}N_2O = C_6H_5.N(CH_2.C_6H_5).NH.C_2H_3O$. Schmelzp.: 121° (PHILIPS, *B.* 20, 2487).

Diacetylphenylhydrazin $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.N_2H(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Kaliumphenylhydrazin (dargestellt wie Natriumphenylhydrazin), Aether und Acetylchlorid (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* 20, 47). — Langsam erstarrendes Oel, das aus Aether + $CHCl_3$, bei sehr niederer Temperatur, in Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 106°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird von HgO nicht verändert.

Propionylphenylhydrazin $C_9H_{12}N_2O = C_6H_5.NH.NH.C_3H_5O$. Blätter (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 157—158° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2461).

Isovalerylphenylhydrazin $C_{11}H_{16}N_2O = C_6H_5.NH.NH.C_5H_9O$. Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 101° (AUTENRIETH, *B.* 20, 3190). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr schwer in Ligroïn.

Capronylphenylhydrazin $C_{12}H_{18}N_2O = C_6H_5.NH.NH.C_6H_{11}O$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 116—117° (AUTENRIETH, *B.* 20, 3190).

Benzoylphenylhydrazin $C_{13}H_{12}N_2O$. a. Symmetrisches $C_6H_5.NH.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Benzoylchlorid in (2 Mol.) Phenylhydrazin, gelöst in der fünffachen Menge Aether (E. FISCHER, *A.* 190, 125). Das Gemisch muss gekühlt werden, da sonst Bildung von Dibenzoylphenylhydrazin eintritt. Beim Erwärmen von Phenylhydrazin mit Benzamid auf 120° (JUST, *B.* 19, 1203). — Feine Prismen. Schmelzp.: 168°. Schwer löslich in heißem Wasser und Aether, ziemlich leicht in heißem Alkohol und $CHCl_3$. Löst sich leicht in verdünnter, warmer Kalilauge und wird daraus durch Säuren gefällt. Wird von HgO zu Benzoyldiazobenzol $C_6H_5.N_2.C_7H_5O$ (s. u.) oxydirt.

b. Unsymmetrisches $C_6H_5.N(C_7H_5O).NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzoylphenylhydrazin und dem s-Benzoylphenylhydrazin, beim Eintröpfeln von 48 g Benzoylchlorid, vermischt mit 40 ccm Benzol, in ein eiskalt gehaltenes Gemisch aus (unter Benzol) feingeriebenem Natriumphenylhydrazin (mit 6 g Na bereitet) und ½ l Benzol (MICHAELIS,

SCHMIDT, *B.* 20, 44, 1713). Man destillirt das Benzol ab und behandelt den Rückstand wiederholt mit trockenem Aether, welcher nur salzsaures a-Benzoylphenylhydrazin aufnimmt. Die Aetherlösung wird durch Einleiten von CO_2 vom Phenylhydrazin befreit, dann verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, durch H_2SO_4 gefällt und der Niederschlag durch Soda zerlegt. — Dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 70°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Reducirt weder HgO, noch ammoniakalische Silberlösung, wohl aber FEHLING'sche Lösung, in der Wärme. Wird von konc. HCl bei 150° in Benzoësäure und Phenylhydrazin zerlegt. Salpetrige Säure wirkt, in stark saurer Lösung, nach folgender Gleichung ein: $C_{13}H_{12}N_2O + HNO_2 = C_7H_5O.NH.C_6H_5 + N_2O + H_2O$. Versetzt man aber salzsaures Benzoylphenylhydrazin mit KNO_2, so entstehen Diazobenzolimid und Benzoësäure. $C_{13}H_{12}N_2O + HNO_2 = C_6H_5N_3 + C_7H_6O_2 + H_2O$. — $Na.C_{13}H_{11}N_2O$. Sehr schwer löslicher Niederschlag, dem, durch Wasser, das Natron entzogen wird. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 202°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Das Hydrobromid schmilzt bei 191°. — $C_{13}H_{12}N_2O.HNO_3$. Lange, glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 145°. — $(C_{13}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4$. Feine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 191°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — Das Pikrat schmilzt bei 122°.

p-**Nitrobenzoylphenylhydrazin** $C_{13}H_{11}N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).CO.NH.NH.C_6H_5$. Gelbrothe, feine, glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198° (HAUSKNECHT, *B.* 22, 328). Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Amidobenzoylphenylhydrazin $C_{13}H_{13}N_3O = NH_2.C_6H_4.CO.N_2H_2.C_6H_5$. a. o-Derivat. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Anthranilcarbonsäure mit Phenylhydrazin (MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 20). $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \dot{N}.CO_2H\end{matrix}\right. + C_6H_5.N_2H_3 = C_{13}H_{13}N_3O + CO_2$. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 170°. Wenig löslich in $CHCl_3$, sehr schwer in Aether.

b. m-Derivat. *Bildung.* Bei einstündigem Erwärmen auf 160—170° von Phenylhydrazin mit m-Amidobenzoësäure (PELLIZZARI, *G.* 16, 200). Man wäscht das Produkt mit Soda und krystallisirt es erst aus Alkohol und dann aus Wasser um. — Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 151°. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien.

Methylbenzoylphenylhydrazin $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.N(CH_3).NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Man trägt 1,6 g Natrium in die Lösung von 15 g Benzoylphenylhydrazin in 30 g Holzgeist ein, giebt 10 g CH_3J hinzu und erhitzt das Gemisch 1 Stunde lang, im Rohr, auf 100° (TAFEL, *B.* 18, 1743). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig und koncentrirter Salzsäure, schwerer in Aether; kaum löslich in Wasser und Alkalien. Die salzsaure Lösung wird durch eine Spur salpetriger Säure intensiv roth bis schwarzbraun gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, in Benzoësäure und Methylphenylhydrazin.

Benzoyldiphenylhydrazin $C_{19}H_{16}N_2O = (C_6H_5)_2N_2H(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) Benzoylchlorid und (2 Mol.) Diphenylhydrazin, gelöst in (10 Thln.) Aether (E. FISCHER, *A.* 190, 178). — Feine Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 192°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Aceton, schwerer in Alkohol und Aether. Wird durch koncentrirte Säuren langsam in Benzoësäure und Diphenylhydrazin gespalten.

Acetylbenzoylphenylhydrazin $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.N(C_7H_5O).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus a-Benzoylphenylhydrazin und Essigsäureanhydrid bei 180° oder aus a-Acetylphenylhydrazin und Benzoylchlorid (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* 20, 1716). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152—153°.

Dibenzoylphenylhydrazin $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.N(C_7H_5O).NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus s-Benzoylphenylhydrazin und Benzoylchlorid (E. FISCHER, *A.* 190, 128). Aus a-Benzoylphenylhydrazin und Benzoylchlorid (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* 20, 46, 1713). — *Darstellung.* Man erhitzt 50 Thle. (bei 100° getrocknetes) phenylhydrazinsulfonsaures Kalium mit 60 Thln. Benzoylchlorid und 80—90 Thln. Chloroform, so lange noch HCl entweicht. Dann wird das Chloroform abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Sodalösung ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. $C_6H_5.N_2H_2(SO_3K) + H_2O + 2C_7H_5O.Cl = C_6H_5.N_2H(C_7H_5O)_2 + KHSO_4 + 2HCl$. — Feine Prismen. Schmelzp.: 177—178°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Reducirt, in alkalischer Lösung, ammoniakalische Silberlösung. Wird von rauchender Salzsäure bei 100° glatt in Benzoësäure und Phenylhydrazin gespalten. Zerfällt bei der Destillation in Benzoësäure, Bittermandelöl, Benzanilid u. s. w. Verhält sich wie eine Säure. — $Na.C_{20}H_{15}N_2O_2$. Glänzende Blättchen, erhalten durch Eintragen von Natrium in eine alkoholische Lösung von Dibenzoylphenylhydrazin (TAFEL, *B.* 18, 1740). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Weingeist.

Methyldibenzoylphenylhydrazin $C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5.N(C_7H_5O).N(C_7H_5O).CH_3$. *Bildung.* Man trägt allmählich (1 Atom) Natrium in die Lösung von 150 g Dibenzoylphenylhydrazin in 300 g Holzgeist ein, giebt dann 80 g CH_3J hinzu und erhitzt 5 Stunden lang im geschlossenen Gefäfse auf 100° (TAFEL, *B.* 18, 1741). — Krystalle. Schmelzp.: 145°. Sehr leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$, CS_2, warmem Benzol und in heifsem Alkohol. Unlöslich in Wasser, Alkalien, koncentrirter Salzsäure und in Ligroïn; ziemlich leicht löslich in Aether. Zerfällt, bei der Destillation über festem Kali, in Benzoësäure und Hydrazomethylphenyl $C_6H_5.NH.NH(CH_3)$. Koncentrirte Salzsäure bewirkt bei 70° hauptsächlich Spaltung in Benzoësäure, Anilin und Methylamin.

Benzoyldiazobenzol $C_{13}H_{10}N_2O = C_6H_5.N_2.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von gelbem HgO in eine Lösung von s-Benzoylphenylhydrazin in $CHCl_3$ (E. FISCHER, *A.* 190, 126). — Dunkelrothes Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt. Wird durch Oxydationsmittel nicht verändert. Wird, in alkoholischer Lösung, von Zinkstaub glatt in s-Benzoylhydrazin übergeführt.

Amidotoluylhydrazin $C_{14}H_{15}N_3O = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO.N_2H_2(C_6H_5)(CO : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 6)$. *Bildung.* Aus p-Methylanthranilcarbonsäure $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CO}_{N.CO_2H}$ und Phenylhydrazin (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 68). — Rhombische Säulen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 198°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in siedendem Alkohol und $CHCl_3$.

Phenylessigsäurephenylhydrazin $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.N_2H_2.CO.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylessigsäure und 1 Mol. Phenylhydrazin bei 120—140° (BÜLOW, *A.* 236, 196). — Flache Spiefse (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—169°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

Cinamylphenylhydrazin $C_{15}H_{14}N_2O = (C_6H)_5.N_2H_2.C_9H_7O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von reiner Zimmtsäure mit Phenylhydrazin auf 190° (KNORR, *B.* 20, 1108). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. Zerfällt, beim Destilliren, in Wasserstoff und einen Körper $C_{15}H_{12}N_2O = C_6H_5.N\langle{}^{C(C_6H_5)}_{NH.CO}\rangle CH$, der aus Alkohol in grünfluorescirenden Nadeln krystallisirt, bei 258° schmilzt und sich schwer in Alkohol und Aether, gar nicht in Wasser löst.

Truxonhydrazon $(C_{15}H_{12}N_2)_x = (C_9H_6.N_2H.C_6H_5)_x$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Truxon $(C_9H_8O)_x$ mit 1 Thl. Phenylhydrazin und 8 Thln. Eisessig (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 22, 785). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 270°.

b. *Derivate der Säuren* $C_nH_{2n}O_3$.

Phenylcarbazinsaures Phenylhydrazin $C_{13}H_{16}N_4O_2 = C_6H_5.N_2H_2.CO.O.(C_6H_5.N_2H_4)$. *Bildung.* Beim Sättigen eines Gemenges von 1 Thl. Phenylhydrazin und 10 Thln. H_2O mit CO_2 (E. FISCHER, *A.* 190, 124). — Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser und Aether. Wird von Säuren und heifsem Wasser leicht zersetzt. Zerfliefst an der Luft unter Abgabe von CO_2. Reducirt FEHLING'sche Lösung sofort.

Diphenylcarbazid $C_{13}H_{14}N_4O = CO(NH.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol. Urethan mit 2 Mol. Phenylhydrazin (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 53, 551). $NH_2.CO_2.C_2H_5 + 2C_6H_5.N_2H_3 = C_{13}H_{14}N_4O + NH_3 + C_2H_5.OH$. Beim Erhitzen von Harnstoff oder von Phenylsemicarbazid mit überschüssigem Phenylhydrazin (SK., R.). — Krystalle. Schmelzp.: 151°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Beim Erhitzen mit Harnstoff entsteht Phenylsemicarbazid. Die Lösungen werden durch wenig $CuSO_4$ violett gefärbt. — $C_{13}H_{14}N_4O.HgCl_2$. Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 135°, ohne zu schmelzen (SK., R.). Unlöslich in Wasser.

Formylphenylcarbizin $C_8H_6N_2O_2 = CHO.\overset{CO}{\widehat{N.N}}.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen auf 100° von 10 g Formylphenylhydrazin mit 50 ccm einer 20procentigen Lösung von $COCl_2$ in Benzol (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2458). — Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 73°; Siedep.: 255—256°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, etwas schwerer in CS_2. Ziemlich beständig gegen Säuren. Zerfällt, beim Kochen mit Sodalösung, in CO_2 und Formylphenylhydrazin.

Acetylphenylcarbizin $C_9H_8N_2O_2 = C_2H_3O.\overset{CO}{\widehat{N.N}}.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Acetylphenylhydrazin und $COCl_2$ (gelöst in Benzol) bei 150° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 1244, 2459). — Monokline (MEYER, *B.* 21, 2459) Säulen und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 93

bis 94°; Siedep.: 280°. Zerfällt, beim Kochen mit starker Kalilauge, in CO_2, Essigsäure und Phenylhydrazin.

Propionylphenylcarbizin $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_3H_5O.\overset{CO}{\widehat{N.N}}.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Propionylphenylhydrazin und $COCl_2$ bei 100° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2461). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—63°.

Benzoylphenylcarbizin $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_7H_5O.\overset{CO}{\widehat{N.N}}.C_6H_5$. *Bildung.* Aus s-Benzoylphenylhydrazin und $COCl_2$ bei 100° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2461). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113—114°. Destillirt unzersetzt oberhalb 300°.

Phenylsemicarbazid $C_7H_9N_3O = C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Phenylhydrazinsalzen und Kaliumcyanat (E. FISCHER, *A.* 190, 113). Bei gelindem Erwärmen von Harnstoff mit Phenylhydrazin (PELLIZZARI, *G.* 16, 202); aus salzsaurem Phenylhydrazin und 2 Mol. Harnstoff bei 150—160° (PINNER, *B.* 20, 2359). Beim Erhitzen von Urethan mit Phenylhydrazin oder von Diphenylcarbazid mit Harnstoff (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 53, 551). — Blättchen (aus wässerigem Weingeist). Schmelzp.: 172° (PINNER). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Aceton. Wird von rauchender Salzsäure in CO_2, NH_3 und Phenylhydrazin gespalten. Die salzsaure Lösung liefert mit Natriumnitrit ein krystallisirtes Nitrosoderivat, das durch Zinkstaub wieder in Phenylsemicarbazid übergeht, beim Kochen mit Alkalien aber in Diazobenzolimid, CO_2 und NH_3 zerfällt. Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 160—170° entstehen: CO, CO_2, NH_3, Benzol, Phenylurazol $C_8H_7N_3O_2$ und ein Diphenylurazin $C_{14}H_{14}N_2O_2$ (s. u.) (PINNER, *B.* 21, 1224). Beim Erhitzen von Phenylsemicarbazid in Salzsäuregas auf 120° entstehen salzsaures Phenylhydrazin und etwas Phenylurazol (P.). Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 150° wird Phenylurazol gebildet.

Diphenylurazin $C_{14}H_{12}N_4O_2 = \frac{C_6H_5.N.NH.CO}{C_6H_5N.CO.NH}$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei 4—5stündigem Erhitzen von Phenylsemicarbazid auf 150—160° (PINNER, *B.* 21, 1225). — Körnig krystallinisch. Schmelzp.: 264°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht in NH_3 und Natronlauge.

Aethyläther $C_{16}H_{16}N_4O_2 = C_{14}H_{11}N_4O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Diphenylurazin, Kali, Alkohol und C_2H_5J bei 100° (PINNER, *B.* 21, 2330). — Grofse, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

Acetylderivat $C_{16}H_{14}N_4O_3 = C_{14}H_{11}N_4O_2.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Aufkochen von Diphenylurazin mit Essigsäureanhydrid (PINNER, *B.* 21, 2329). — Kleine Warzen (aus Benzol). Schmelzp.: 173°.

Diacetylderivat $C_{18}H_{16}N_4O_4 = C_{14}H_{10}N_4O_2(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylurazin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Methylphenylsemicarbazid $C_8H_{11}N_3O = C_6H_5.N(CH_3).NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Methylphenylhydrazin und Kaliumcyanat (E. FISCHER, *A.* 190, 164). — Feine Krystallmasse. Schmelzp.: 133°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, schwer in Aether. Leicht löslich in koncentrirter warmer Salzsäure, damit eine unbeständige Verbindung bildend. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Nitrosomethylphenylsemicarbazid $C_8H_{10}N_4O_2 = C_6H_5.N(CH_3).N(NO).CO.NH_2$. *Darstellung.* Eine gut gekühlte, alkoholische Lösung von Methylphenylsemicarbazid wird mit etwas mehr als der berechneten Menge rauchender Salzsäure versetzt, dann überschüssige Natriumnitritlösung zugegeben und mit Wasser gefällt (FISCHER). — Goldglänzende Blättchen. Schmilzt unter geringer Gasentwickelung bei 77°. Reduktionsmittel erzeugen Methylphenylsemicarbazid.

Aethylphenylsemicarbazid $C_9H_{13}N_3O = C_6H_5.NH.NH.CO.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylcarbimid und Phenylhydrazin (FISCHER, *A.* 190, 109). — Monokline (ARZRUNI, *A.* 190, 110) Tafeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 151°. Schwer löslich in Wasser und Aether, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt, mit rauchender Salzsäure bei 100°, in CO_2, Phenylhydrazin und Aethylamin. Die wässerige Lösung giebt mit FEHLING'scher Lösung eine blauschwarze Färbung und einen blauschwarzen Niederschlag; beim Erwärmen wird Cu_2O abgeschieden (empfindliche Reaktion).

Nitrosoäthylphenylsemicarbazid $C_9H_{12}N_4O_2 = C_6H_5.N(NO).NH.CO.NH.C_2H_5$. *Bildung.* Die alkoholische Lösung des Carbazids $C_9H_{13}N_3O$ wird mit rauchender Salzsäure und $NaNO_2$ versetzt (FISCHER). — Feine, gelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt unter geringer Gasentwickelung bei 86,5°. Leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol, sehr schwer in Wasser, $CHCl_3$. Zersetzt sich bald beim Aufbewahren. Löst sich in

kalten, verdünnten Alkalien unzersetzt, wird aber beim Kochen damit glatt gespalten in Diazobenzolimid, CO_2 und Aethylamin.

Diphenylsemicarbazid $C_{13}H_{13}N_3O = C_6H_5.NH.CO.NH.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylhydrazin und Phenylcarbimid (KÜHN, *B.* 17, 2884). Aus Phenylhydrazin und Phenylharnstoff (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 53, 552). — Lange Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° (K.); 173° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2464). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol.

Phenylcarbizincarbonamid (Phenyldehydrobiuret) $C_8H_7N_3O_2 = NH_2.CO.\overset{CO}{\widehat{N.N}}.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Phenylsemicarbazid mit einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2463). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166—167°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkalien, ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Phenylcarbizincarbonanilid (Diphenyldehydrobiuret) $C_{14}H_{11}N_3O_2 = NH(C_6H_5).CO.\overset{CO}{\widehat{N.N}}.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Diphenylsemicarbizid in eine Lösung von $COCl_2$ in Benzol (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2465). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 173°.

Benzoylphenylsemicarbazid $C_{14}H_{13}N_3O_2 = C_6H_5.N(C_7H_5O).NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus schwefelsaurem a-Benzoylphenylhydrazin und Kaliumcyanat (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* 20, 1716). — Krystallkrusten. Schmelzp.: 202—203°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Phenylurazol $C_8H_7N_3O_2 = C_6H_5.N\langle{NH.CO \atop CO.NH}$. *Bildung.* Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 160° von 1 Thl. salzsaurem Phenylhydrazin mit 2 Thln. Harnstoff, oder beim Erhitzen von Phenylsemicarbazid mit Harnstoff auf 160° (PINNER, *B.* 20, 2360). $C_6H_5.N_2H_3 + 2CH_4N_2O = C_8H_7N_3O_2 + 3NH_3$. Beim Erhitzen von Biuret mit Phenylhydrazin (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 53, 554). $NH(CO.NH_2)_2 + C_6H_5.N_2H_3 = C_8H_7N_3O_2 + 2NH_3$. Beim Erhitzen von Phenylsemicarbazid (Schmelzp.: 172°) mit 2 Mol. Harnstoff auf 150 bis 160° (PINNER, *B.* 21, 1220). $C_7H_9N_3O + CH_4N_2O = C_8H_7N_3O_2 + 2NH_3$. — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 262—263°. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Alkalien. Reducirt nicht Silber- und Kupferlösungen. Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen.

Dimethylderivat $C_{10}H_{11}N_3O_2 = C_8H_5N_3O_2(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Phenylurazol, KOH, CH_3J und Holzgeist bei 100° (PINNER, *B.* 21, 1223). — Nadeln. Schmelzp.: 90°.

Diacetylderivat $C_{12}H_{11}N_3O_4 = C_8H_5N_3O_2(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Phenylurazol und Essigsäureanhydrid (PINNER, *B.* 21, 1224). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 141—149° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser.

Parabansaures Phenylhydrazin $C_{15}H_{20}N_6O_4 = C_3H_2N_2O_3 + 2C_6H_8N_2 + H_2O$. *Bildung.* Aus Parabansäure und Phenylhydrazin (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 53, 556). — Blättchen. Schmilzt bei 170° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Phenylhydrazin und Oxalurhydrazid.

Oxalurhydrazid $C_9H_{10}N_4O_3 = NH_2.CO.NH.C_2O_2.NH.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von parabansaurem Phenylhydrazin mit viel Wasser (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 53, 556). $C_{15}H_{20}N_6O_4 + H_2O = C_9H_{10}N_4O_3 + C_6H_5.N_2H_3$. Aus Oxalursäure, salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (SK., R.). — Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 215°. Unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Wasser.

Alloxanphenylhydrazin. Vermischt man die alkoholischen Lösungen von Alloxan mit freiem Phenylhydrazin, so scheidet sich die höchst unbeständige Verbindung $C_4H_3N_2O_4.N_2H_2(C_6H_5)$ aus (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 53, 557). Vermischt man Alloxan mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, so erfolgt Reduktion des Alloxans zu Alloxantin (PELLIZZARI, *G.* 17, 254).

Phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin $C_{13}H_{16}N_4S_2 = C_6H_5.N_2H_2.CS.S.N_2H_4.C_6H_5$. *Bildung.* Man giebt CS_2 zu einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin (E. FISCHER, *A.* 190, 114). — Sechsseitige Tafeln oder Prismen (aus Aether). Schmilzt unter geriner Gasentwickelung bei 96—97°. Schwer löslich in Aether, CS_2, leicht in warmem Aceton.

Aus der Lösung der Substanz in verdünntem, wässerigem Kali wird durch verdünnte H_2SO_4 die freie Phenylsulfocarbazinsäure $C_6H_5.NH.NH.CS.SH$ gefällt. Sie scheidet sich in feinen, glänzenden Blättchen aus, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Aceton, zersetzt sich aber in diesen Lösungen äufserst leicht. Beim Erhitzen auf 40—90° zerfällt sie in CS_2, H_2S, NH_3 und Diphenylsulfocarbazid.

Phenylthiosemicarbazid $C_7H_9N_3S = NH_2.CS.NH.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Anilin und Diphenylthiocarbazon, beim Erwärmen von Diphenylthiocarbazid mit Alkalien. Beim Erwärmen einer Lösung von Diphenylthiocarbazon in verdünnter Natronlauge mit Zinkstaub. $C_{13}H_{14}N_4S + H_2 = C_7H_9N_3S + C_6H_5.NH_2$. Beim Erhitzen von Phenylhydrazinrhodanid (E. FISCHER, BESTHORN, *A.* 212, 324). $C_6H_5.N_2H_3.HCNS = C_7H_9N_3S$. Beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Thioharnstoff auf 170—180° (PELLIZZARI, *G.* 16, 203). Beim Erhitzen von Phenylthioharnstoff oder Diphenylthiosemicarbazid mit Phenylhydrazin (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 53, 552). — *Darstellung.* Man kocht 12 Stunden lang ein Gemenge aus gleichen Theilen salzsaurem Phenylhydrazin und Rhodanammonium mit der $2^1/_2$fachen Menge absoluten Alkohols. Die nach 12stündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Monokline Prismen. Schmilzt bei 200—201° unter beginnender Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol, viel leichter in heifsem Alkohol. Die wässerige Lösung schmeckt äufserst bitter. Leicht löslich in koncentrirter, warmer Kalilauge, unter Bildung eines krystallisirten Salzes, das aber schon an Wasser alles Kali abgiebt. Fällt $HgCl_2$ und ammoniakalische Silberlösung weifs; die Niederschläge zersetzen sich schon in der Kälte. Wird durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht verändert. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 130°, in NH_3 und Phenylthiocarbizin. Wird durch wenig $CuSO_4$ tiefblau gefärbt.

Phenylcarbizinthiocarbonamid (Phenyldehydrothiobiuret) $C_8H_7N_3SO = NH_2.CS.\overset{CO}{\widehat{N.N}}.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Phenylthiosemicarbazid mit einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2465). — Mikroskopische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 270°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sehr schwer löslich in Eisessig, ziemlich leicht in warmem Anilin.

Phenylthiocarbizin $C_7H_6N_2S = \overset{_CS_}{NH.N}C_6H_5$. *Bildung.* Bei 12stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phenylthiosemicarbazid mit 3 Thln. Salzsäure (von 20%), im Rohr, auf 125—130° (E. FISCHER, BESTHORN, *A.* 212, 326). $C_7H_9N_3S = C_7H_6N_2S + NH_3$. — Die freie Base, aus dem Hydrochlorid durch Natron gefällt, krystallisirt aus heifsem Wasser in silberglänzenden, feinen Blättchen. Schmelzp.: 129°. Kleine Mengen lassen sich unzersetzt destilliren. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr schwer in kaltem Wasser. Sehr beständig; wird von gewöhnlichen Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Mit HJ tritt bei 200° Spaltung ein in CO_2, H_2S, NH_3 und Anilin. Wird von FEHLING'scher Lösung, HgO, ammoniakalischer Silberlösung und Chromsäuregemisch nicht angegriffen; $KMnO_4$ oxydirt aber rasch allen Schwefel zu Schwefelsäure. Versetzt man eine wässerige Lösung von Phenylthiocarbizin mit unterchlorigsaurem Alkali, so entsteht ein dunkelvioletter, flockiger Niederschlag, welcher in gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, sich aber in Vitriolöl mit tiefrother Farbe löst (charakteristisch). — $Ag.C_7H_5N_2S$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der Base mit ammoniakalischer Silberlösung. — $C_7N_6N_2S.HCl$. Feine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol — $(C_7H_6N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, schiefe Prismen; schwer löslich in Wasser. — Das Chromat (feine, rothe Nadeln) und das Pikrat (feine, gelbe Nadeln) sind in Wasser schwer löslich.

Bromphenylthiocarbizin $C_7H_5BrN_2S$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer stark verdünnten Lösung von Phenylthiocarbizin in kaltem $CHCl_3$ mit Brom (F., B.). — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 210°. Löslich in schwefliger Säure und daraus durch Alkali fällbar.

Methylphenylthiocarbizin $C_8H_8N_2S = CS\left\langle\begin{matrix}N.CH_3\\ \vdots\\ N.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Das Hydrojodid entsteht aus Phenylthiocarbizin und Methyljodid bei 100° (FISCHER, BESTHORN, *A.* 212, 330). — Schiefe Tafeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 123°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Unzersetzt flüchtig. Dampfdichte = 81,8 (gef., H = 2). Wird son salpetriger Säure nicht angegriffen (Unterschied von Phenylthiocarbizin).

Acetylphenylthiocarbizin $C_9H_8N_2SO = C_6H_5.\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\!\!\big\rangle C.S.C_2H_3O$ (?). Aus Phenylthiocarbizin und Essigsäureanhydrid (FISCHER, BESTHORN, *A.* 212, 329). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in heifsem Alkohol.

Isoacetylphenylthiocarbizin $C_2H_3O.\overset{CS}{\widehat{N.N}}.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 100° von 5 g Acetylphenylhydrazin mit 4 g $CSCl_2$ und 15—20 ccm Benzol

(FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2468). — Monokline (MEYER, *B.* 21, 2468) Säulen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 73—74°; Siedep.: 275°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$, CS_2, Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit HgO und Alkohol leicht in Acetylphenylcarbizin $C_9H_8N_2O_2$ (s. S. 944) umgewandelt.

Benzoylphenylthiocarbizin $C_{14}H_{10}N_2SO = C_6H_5.N\langle{}^{N}_{}\rangle C.S.C_7H_5O$ (?). Krystalle. Schmelzp.: 186° (FISCHER, BESTHORN, *A.* 212, 330).

Isobenzoylphenylthiocarbizin $C_7H_5O.\overset{CS}{\widehat{N.N}}.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzoylphenylhydrazin, $CSCl_2$ (und Benzol) bei 100° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2469). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Ligroïn.

Diphenylthiocarbazid $C_{13}H_{14}N_4S = CS.[NH.NH(C_6H_5)]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von phenylsulfocarbazinsaurem Phenylhydrazin auf 100—110° (FISCHER) $(C_6H_5.N_2H_3)_2.CS_2 - (C_6H_5.N_2H_3)_2.CS + H_2S$. — Dreiseitige Prismen (aus warmem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol. Färbt sich beim Kochen mit Alkohol, Eisessig u. s. w. grün. Schmilzt gegen 150° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. Löst sich in verdünnten Alkalien beim Erwärmen mit dunkelrother Farbe, dabei in Diphenylthiocarbazon, Anilin und Phenylthiosemicarbazid $C_7H_9N_3S$ zerfallend.

Diphenylthiocarbazon $C_{13}H_{12}N_4S = CS\langle{}^{N:N.C_6H_5}_{NH.NH(C_6H_5)}$. *Bildung.* Bei 1/4stündigem Kochen von Diphenylthiocarbazid mit mäßsig koncentrirtem, alkoholischem Kali (E. FISCHER, BESTHORN, *A.* 212, 216). $2C_{13}H_{14}N_4S = C_{13}H_{12}N_4S + C_6H_5.NH_2 + C_7H_9N_3S$. Die filtrirte Lösung wird durch verdünnte H_2SO_4 gefällt, der Niederschlag von mitgefälltem Phenylthiosemicarbazid, durch Lösen in verdünnter Natronlauge, befreit und die alkalische Lösung durch H_2SO_4 gefällt. Der mit Wasser gewaschene und gepresste Niederschlag wird in warmem Chloroform gelöst und aus der durch Abdampfen koncentrirten Lösung durch Alkohol gefällt. — Wird aus der Lösung in $CHCl_3$, durch Alkohol, in blauschwarzen, mikroskopischen Krystallen gefällt. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$ mit dunkelrother Farbe. Geht, bei vorsichtiger Oxydation, in Diphenylthiocarbodiazon $C_{13}H_{10}N_4S$ über. Wird von verdünnter Natronlauge und Zinkstaub, in der Kälte, zu Diphenylthiocarbazid reducirt, beim Erwärmen entstehen Anilin und Phenylthiosemicarbazid. Verhält sich wie eine Säure; die Salze der Alkalien und Erden sind dunkelroth und in Wasser leicht löslich; das Silbersalz ist ein braunvioletter Niederschlag, unlöslich in Alkalien und $CHCl_3$. — $(C_{13}H_{11}N_4S)_2Zn + H_2O$. *Darstellung.* Man mischt eine alkalische Lösung von Diphenylthiocarbazon mit einer alkalischen Zinklösung und säuert dann mit Essigsäure oder kalter, verdünnter Salzsäure an. Es fallen rothe, in Wasser unlösliche Flocken nieder, die sich in warmem Chloroform leicht lösen mit rothvioletter Farbe. Diese Lösung, genügend koncentrirt, scheidet, auf Zusatz von Alkohol, das Zinksalz in feinen, prismatischen, dem krystallisirten Fuchsin äufserst ähnlichen Prismen aus. Das Salz ist ziemlich leicht löslich in warmem Chloroform, viel schwerer in Benzol, leicht in verdünnten Alkalien.

Diphenylthiocarbodiazon $C_{13}H_{10}N_4S = CS(N:N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von Diphenylthiocarbazon in alkoholischem Kali mit Mangansuperoxydhydrat (FISCHER, BESTHORN). Man lässt erkalten und krystallisirt das gefällte Produkt aus Alkohol um. — Kleine, rothe Nadeln. Unlöslich in Alkalien, schwer löslich in Aether und Benzol, leicht in $CHCl_3$ und heifsem Alkohol. Wird, beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge und wenig Zinkstaub, in Diphenylthiocarbazon zurückverwandelt.

Diphenylthiosemicarbazid $C_{13}H_{13}N_3S = C_6H_5.N_2H_2.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylhydrazin und Phenylsenföl, in alkoholischer Lösung (E. FISCHER, *A.* 190, 122). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, CS_2, leichter in Aceton und heifsem Alkohol. Löst sich in verdünnten, wässerigen Alkalien, beim Erwärmen, leicht auf und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Wird bei längerem Kochen mit konc. HCl in Phenylhydrazin und Phenylsenföl gespalten. Die heifse, alkoholische Lösung reducirt sofort HgO.

Methyldiphenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{15}N_3S = C_6H_5.N(CH_3).NH.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Methylphenylhydrazin und Phenylsenföl (FISCHER, *A.* 190, 166). — Krystalle. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Wird beim Kochen mit $CHCl_3$ und HgO entschwefelt.

Isopropyldiphenylthiosemicarbazid $C_{16}H_{19}N_3S = C_6H_5.N(C_3H_7).NH.CS.NH.C_6H_5$. Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 116° (PHILIPS, *B.* 20, 2486).

Phenylcarbizinthiocarbonanilid (Diphenyldehydrobiuret) $C_{14}H_{11}N_3SO =$

$NH(C_6H_5).CS.N.N.C_6H_5$ (mit CO). *Bildung.* Aus Diphenylthiosemicarbazid und $COCl_2$ (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2466). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

Diphenylbenzoylthiosemicarbazid $C_{20}H_{17}N_3OS = C_6H_5.N(C_7H_5O).NH.CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus a-Benzoylphenylhydrazin und Phenylsenföl (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* 20, 1717). — Schmelzp.: 310°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, sehr schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Valerolaktonphenylhydrazin $C_5H_8O_2.C_6H_8N_2$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Valerolakton mit 1½ Thln Phenylhydrazin (W. WISLICENUS, *B.* 20, 402). — Kleine, flache Nadeln. Schmelzp.: 76—79°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Aether. Wird durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien in seine Komponenten zerlegt.

c. *Derivate der Säuren* $C_nH_{2n-2}O_3$.

β-**Ketonsäureester** von der Formel $R.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ liefern mit Phenylhydrazin wahrscheinlich, analog den Ketonen, Derivate $R.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Diese sind aber äufserst unbeständig und verlieren sofort 1 Mol. Alkohol, dabei in Pyrazolone übergehend (KNORR, *A.* 238, 137; *B.* 20, 2545). $R.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 - C_2H_5.OH = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO}{R.C:N}\rangle N.C_6H_5$. Der Wasserstoff in diesen Pyrazolonen kann durch Metalle, Brom, NO, Alkoholradikale u. s. w. vertreten werden. Man erhält diese Derivate durch Behandeln von Isonitrosoacetessigester, Methylacetessigester u. s. w. mit Phenylhydrazin. Allein auch sekundäre Hydrazine, z. B. $C_6H_5.NH.NH.CH_3$, reagiren mit Acetessigester und erzeugen Alkylderivate, in denen aber das Alkyl an Stickstoff gebunden ist: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CO}{R.C.N(CH_3)}\rangle N.C_6H_5$. Diese Derivate entstehen auch durch Behandeln der Pyrazolone mit Alkyljodiden und Kalilauge.

Hydrazonbrenztraubensäure = Benzol-α-Azopropionsäure $C_9H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.N:N.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen äquivalenter Mengen Brenztraubensäure und Phenylhydrazin (gelöst in dem 5fachen Volumen Aether), unter Abkühlen (E. FISCHER, JOURDAN, *B.* 16, 2241; 17, 578). Der Aethylester entsteht (beim Erwärmen von Cyanmilchsäureester $CH_3.C(CN.OH).CO_2.C_2H_5$ mit Phenylhydrazin (GERSON, *B.* 19, 2968) und aus der Natriumverbindung des Methylacetessigsäureesters und Diazobenzolchlorid (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 208). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 192°, unter Gasentwickelung. Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in CO_2 und Aethylidenphenylhydrazin und dann in Diacetyldiphenylhydrazin $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. Leicht löslich in heifsem Alkohol und in ätzenden und kohlensauren Alkalien, sehr schwer in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn. Die Lösung in Vitriolöl ist gelb und wird bald tiefroth. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Wird von Natriumamalgam in Phenylhydrazidopropionsäure umgewandelt; daneben entstehen etwas Alanin und Anilin.

Aethylester $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_9H_9N_2O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Siehe die Säure. — *Darstellung.* Man kocht die Säure (1 Thl.) 3—4 Stunden lang mit 9 Thln. absolutem Alkohol und 1 Thl. Vitriolöl und fällt die Lösung durch Wasser (FISCHER, *B.* 16, 2243; *A.* 236, 142). — Flache Nadeln (aus Ligroïn) (JAPP, KLINGEMANN). Schmelzp.: 116—117°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von Alkalien leicht und verseift.

Methylhydrazonbrenztraubensäure $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.N_2(CH_3):C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen von Brenztraubensäure mit einer Lösung von Methylphenylhydrazin in sehr verdünnter HCl (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 2245). — Gelbliche Nadeln. Wird bei 70° weich und schmilzt bei 78°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in NH_3 und Methylindolcarbonsäure $C_{10}H_9NO_2$.

Diphenylhydrazonbrenztraubensäure $C_{15}H_{14}N_2O_2 = (C_6H_5)_2N_2:C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Diphenylhydrazin und Brenztraubensäure (E. FISCHER, HESS, *B.* 17, 567). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in heifsem Benzol und $CHCl_3$, schwer in Aether und Alkohol. Die Lösungen sind gelb. Wird durch konc. HCl in Phenylindolcarbonsäure $C_{15}H_{11}NO_2$ umgewandelt.

Phenylosazonglyoxalcarbonsäure $C_{15}H_{14}N_4O_2 = N_2H(C_6H_5):CH.C(N_2H.C_6H_6).CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von (2 Mol.) salzsaurem Phenyl-

hydrazin und (1 Mol.) Dibrombrenztraubensäure (NASTVOGEL, *A.* 248, 87). — Feine, rothgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 201—203°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Aether und $CHCl_3$, leicht in Aceton, heifsem Alkohol oder Benzol. — Na.Ā + H_2O (bei 107°). Goldgelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Phosphortrihydrobrenztraubensäurehydrazid $C_{27}H_{33}N_6PO_6 = C_9H_9PO_6 + 3C_6H_5.N_2H_3$. *Bildung.* Beim Versetzen von Phosphortrianhydrobrenztraubensäure $C_9H_9PO_6$ mit der alkoholischen Lösung von 3 Mol. Phenylhydrazin (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 2921). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Hydrazonbrenztraubensäurehydrazid $C_{15}H_{16}N_4O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phosphortrianhydrobrenztraubensäure mit überschüssigem Phenylhydrazin (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 2922). $C_9H_9PO_6 + 6C_6H_5.N_2H_3 = PH_3 + 3C_{15}H_{16}N_4O + 3H_2O$. — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Dihydrazonbrenztraubensäureanilid $C_{24}H_{23}N_5O_2$. *Bildung.* Beim Vermischen von Phosphortrihydrobrenztraubensäuredianilid $C_{21}H_{23}N_2PO_6$ mit Phenylhydrazin (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 2924). — Nadeln. Schmelzp.: 169°.

Phenylizinacetessigsäure $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.CO_2H$. Phenylhydrazin verbindet sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Acetessigsäureäthylester, unter Wasseraustritt. Offenbar entsteht der Ester $C_{10}H_{11}N_2O_2.C_2H_5$, welcher, bei längerem Erwärmen, Alkohol verliert und Phenylmethylpyrazolon $C_{10}H_{10}N_2O$ bildet (KNORR, *B.* 16, 2597).

Phenylmethylpyrazolon $C_{10}H_{10}N_2O = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2\\N:C.CH_3\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Man mischt 100 g Phenylhydrazin mit 125 g Acetessigsäureäthylester, entfernt das abgeschiedene Wasser und erwärmt den Rückstand 2 Stunden lang auf dem Wasserbade. Die warme Masse wird in Aether eingetragen, abfiltrirt, mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (KNORR, *B.* 16, 2597; *A.* 238, 147). Entsteht, neben Bis-Phenylmethylpyrazolon, beim Behandeln von Benzol-Azo-Crotonsäureester $C_6H_5.N_2.C(CH_3).CH.CO_2.C_2H_5$ mit alkoholischem Schwefelammonium (BENDER, *B.* 20, 2749). — Derbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 127°; Siedep.: 287° (i. D.) bei 205 mm; siedet nicht unzersetzt an der Luft. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Ligroïn, reichlich löslich in heifsem Alkohol. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Der Wasserstoff der Methylengruppe $-CO.CH_2.C(CH_3)-$ kann durch Metalle vertreten werden, ebenso durch Brom, Alkoholradikale u. s. w. Durch Behandeln des Silbersalzes mit Jod entsteht Bis-Phenylmethylpyrazolon $C_{20}H_{18}N_4O_2$. Eisenchlorid (oder $PtCl_4$) entsteht Pyrazolblau $C_{20}H_{16}N_4O_2$. In alkalischer Lösung entstehen durch CH_3J Mono- und Dimethylphenylmethylpyrazolon; in Gegenwart von Holzgeist und bei 100° entsteht aber CH_3J Antipyrin. Verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen, unter Wasseraustritt, zu rothen Farbstoffen. Mit Aceton entstehen die Verbindungen $C_{13}H_{14}N_2O$ und $C_{23}H_{24}N_4O_2$. Acetessigester erzeugt eine Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O_2$. Wird von Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Salpetrige Säure erzeugt erst eine Isonitroso- und dann ein Nitroderivat. Bei kurzem Erwärmen mit ausgekochter, starker Salpetersäure scheidet sich ein Oel ab, welches durch salpetrige Säure in Isonitrosophenylmethylpyrazolon übergeht. PCl_5 erzeugt Phenylmethyldichlorpyrazolon $C_{10}H_8Cl_2N_2O$. Beim Glühen mit Zinkstaub werden Anilin, Benzol, eine Base $C_{10}H_{10}N_2$ u. s. w. gebildet. Beim Kochen mit $CHCl_3$ und Kalilauge entsteht ein, in orangefarbenen Nadeln krystallisirender, Körper $C_{21}H_{18}N_4O_2$ (?), der bei 180° schmilzt. Phenylmethylpyrazolon liefert mit Phenylhydrazin Bis-Phenylmethylpyrazolon $C_{20}H_{18}N_4O_2$. Verbindet sich mit Diazobenzolchlorid zu $C_6H_5.N_2.C_{10}H_9N_2O$.

Salze: KNORR, *A.* 238, 152. $Co(C_{10}H_9N_2O)_2$. Ultramarinblauer Niederschlag. — Ag.Ā. Weifser Niederschlag. $Ag.C_{10}H_9N_2O + C_{10}H_{10}N_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_{10}H_{10}N_2O.HCl + H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 96°. — $(C_{10}H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbrothe Prismen. Schmilzt gegen 110°.

Aethylendiaminsalz $C_2H_8N_2.2C_{10}H_{10}N_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 204°. Schwer löslich in Alkohol.

Phenylmethyldichlorpyrazolon $C_{10}H_8Cl_2N_2O = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CO.CCl_2\\N:C.CH_3\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phenylmethylpyrazolon in $CHCl_3$ oder besser durch Erwärmen von 2 Thln. Phenylmethylpyrazolon mit 5 Thln. PCl_5 (KNORR, *A.* 238, 178). Man treibt das Produkt mit Wasserdämpfen über. — Krystallmasse. Schmelzp.: 61°. Zersetzt sich beim Sieden. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien; leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird durch Sn und HCl in Phenylmethylpyrazolon zurückverwandelt.

Phenylmethylbrompyrazolon $C_{10}H_9BrN_2O = C_6H_5.N\langle{CO.CHBr \atop N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Beim Vermischen von 9 Thln. Phenylmethylpyrazolon mit der Eisessiglösung von 8 Thln. Brom (Knorr, *A.* 238, 176). Man fällt mit Wasser, löst den Niederschlag, bei gelinder Wärme, in Alkohol, kühlt rasch ab und filtrirt sofort vom ausgefällten Pyrazolblau ab. — Derbe Kryställchen. Schmelzp.: 128—130°. Löslich in Alkalien, verdünnten Säuren, leicht in $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Aether. Wird durch Eisenchlorid und schon beim Stehen der alkoholischen Lösung in Pyrazolblau umgewandelt.

Phenylmethyldibrompyrazolon $C_{10}H_8Br_2N_2O = C_6H_5.N\langle{CO.CBr_2 \atop N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Man giefst 2 Thle. Brom in eine Eisessiglösung von 1 Thl. Phenylmethylpyrazolon, kocht auf und fällt mit Wasser (Knorr, *A.* 238, 177). — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 80°. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird durch Sn und HCl zu Phenylmethylpyrazolon reducirt. Beständig gegen Oxydationsmittel.

Phenylmethylisonitrosopyrazolon $C_{10}H_9N_3O_2 = C_6H_5.N\langle{CO.C:N.OH \atop N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer sauren Lösung von 5 Thln. Phenylmethylpyrazolon mit 2 Thln. $NaNO_2$; beim Erwärmen einer Toluollösung von Isonitrosoacetessigsäureäthylester mit Phenylhydrazin (Knorr, *A.* 238, 185). — Orangegelbe Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 157°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in Aether. Wird durch HNO_2 oder HNO_3 zu Phenylmethylnitropyrazolon oxydirt. Sublimirt etwas bei 100°. — Starke Säure; die Salze sind gelbroth.

Phenylmethylnitropyrazolon $C_{10}H_9N_3O_3 = C_6H_5.N\langle{CO.CH.NO_2 \atop N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Beim Eingiefsen einer alkalischen, mit überschüssigem $NaNO_2$ versetzten Lösung von Phenylmethylpyrazolon in verdünnte H_2SO_4 (Knorr, *A.* 238, 187). Man schüttelt das Produkt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Entsteht auch beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenylmethylisonitrosopyrazolon mit konc. HNO_3 (Knorr). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—130°. Unlöslich in Säuren, löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Liefert mit Sn und HCl Phenylmethylamidopyrazolon.

Phenylmethylamidopyrazolon $C_{10}H_{11}N_3O = C_6H_5.N\langle{CO.CH.NH_2 \atop N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroso- oder Nitrophenylmethylpyrazolon mit Sn und HCl; ebenso aus Phenylmethylpyrazolonazobenzol (Knorr, *A.* 238, 189) — Sehr unbeständig; oxydirt sich an der Luft rasch zu Rubazonsäure. — $C_{10}H_{11}N_3O.HCl$. Nädelchen. Schwer löslich in verdünnter Salzsäure.

Phenylmethylbenzylidenamidopyrazolon $C_{17}H_{15}N_3O = C_6H_5.N\langle{CO.CH.N:CH.C_6H_5 \atop N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Man trägt in eine Eisessiglösung von Isonitrosophenylmethylpyrazolon Zinkstaub bis zur Entfärbung ein und giefst die Lösung dann in eine Eisessiglösung von Benzaldehyd (Knorr, *A.* 238, 191). Man fällt das Gemisch durch Aether. — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 186°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, sehr schwer löslich in CS_2 und Aether, leicht in Alkohol und $CHCl_3$. Löst sich in Alkali mit gelber Farbe; beim Kochen der Lösung wird Benzaldehyd abgespalten.

Phenyldimethylpyrazolon (Antipyrin) $C_{11}H_{12}N_2O = C_6H_5.N\langle{CO — CH \atop N(CH_3).\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Aus Phenylmethylpyrazolon, CH_3J, KOH und Holzgeist bei 100—120° (Knorr, *B.* 17, 549, 2037). Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Acetessigsäure-Aethylester und s-Methylphenylhydrazin, im Rohr, auf 130—160° (Knorr, *A.* 238, 203). — Glänzende Blättchen (aus Aether); grofse, monokline (Liweh, *J.* 1885, 1082) Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 113°. Destillirt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether, Toluol und Ligroïn. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf. Beim Eintragen von Natrium in eine siedende, alkoholische Lösung wird Methylamin abgespalten. Wird, in neutraler Lösung, durch Eisenchlorid tiefbraunroth gefärbt. Mit $NaNO_2$ entsteht, in schwach saurer Lösung, eine intensiv smaragdgrüne Färbung und, in koncentrirter Lösung, Ausscheidung grüner Krystalle des Nitrosoderivates. Konc. HNO_3 erzeugt Nitroantipyrin. Verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt. Beim Erhitzen mit Salzsäure (von 30 %) oberhalb 200° erfolgt Abspaltung von NH_3, Methylamin und Anilin. Beim Glühen mit Zinkstaub werden Benzol, Anilin und eine bei 86—87° siedende Base $C_5H_{12}N_2$ (?) gebildet. Aus einer salzsauren Lösung von Antipyrin wird

durch Chlorjodlösung ein weifser, käsiger Niederschlag $C_{11}H_{11}JNO$ gefällt, der sich bald in Nadeln umwandelt. Dieselben schmelzen bei 160° zu einem braunen Oele. Aus der wässerigen Lösung dieser Nadeln fällt Chlorjod hellgelbe Nadeln $C_{11}H_{11}JNO.ClJ$, die bei 142° schmelzen und sich leicht in Alkohol lösen (DITTMAR *B.* 18, 1617). Einsäurige Base; die Salze krystallisiren schwer und sind meist leicht löslich in Wasser. Reaktionen: FLÜCKIGER, *J.* 1885, 1082. Wirkt fiebertreibend.

Salze: KNORR, *A.* 238, 204. — $(C_{11}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrothe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 200°. — $(C_{11}H_{12}N_2O)_2.4HCN.Fe(CN)_2$. Krystallinischer Niederschlag, der aus heifsem Wasser in kurzen Prismen krystallisirt. — Pikrat $C_{11}H_{12}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 188°.

Bromid $C_{11}H_{12}Br_2N_2O = C_6H_5.N\begin{cases}CO & CHBr\\ N(CH_3).\dot{C}Br.CH_3\end{cases}$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Antipyrin in $CHCl_3$ (KNORR, *A.* 238, 215). Man fällt die Lösung durch Aether. — Schmilzt gegen 150°. Unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Wird durch kaltes Wasser sofort in HBr und Bromantipyrin zerlegt.

Bromantipyrin $C_{11}H_{11}BrN_2O = C_6H_5.N\begin{cases}CO & CBr\\ N(CH_3).\ddot{C}.CH_3\end{cases}$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Antipyrinbromid mit Wasser (KNORR, *A.* 238, 216). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 117°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und in heifsem Toluol. Liefert kein Nitrosoderivat.

Nitrosoantipyrin $C_{11}H_{11}N_3O_2 = C_6H_5.N\begin{cases}CO & C.NO\\ N(CH_3).\ddot{C}.CH_3\end{cases}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer koncentrirten, sauren Antipyrinlösung mit $NaNO_2$ (KNORR, *A.* 238, 212). — Grüne, quadratische Krystalle (aus Alkohol). Verpufft bei 200°. Unlöslich in Aether. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Löslich in Säuren. Giebt die Nitrosoreaktion. Beim Kochen mit Kalilauge wird s-Methylphenylhydrazin abgespalten.

Nitroantipyrin $C_{11}H_{11}N_3O_3 = C_6H_5.N\begin{cases}CO & C.NO_2\\ N(CH_3).\ddot{C}.CH_3\end{cases}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Antipyrin oder Nitrosoantipyrin mit konc. HNO_3 (KNORR, *B.* 17, 2039; *A.* 238, 214). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 273°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in koncentrirten Mineralsäuren.

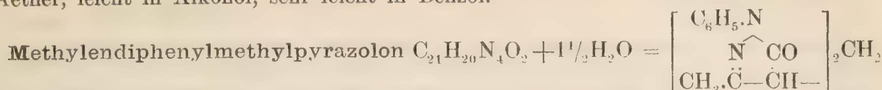
Methylantipyrin $C_{12}H_{14}N_2O = C_6H_5.N\begin{cases}CO\text{——}C.CH_3\\ N(CH_3).\ddot{C}.CH_3\end{cases}$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100—110° von 1 Thl. Antipyrin mit 1 Thl. CH_3J und 1 Thl. Holzgeist (KNORR, *A.* 238, 208). Man entfärbt das Gemisch durch SO_2, destillirt den Alkohol ab, übersättigt den Rückstand mit NaOH und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. — Krystalle. Schmelzp.: 82—83°; Siedep.: 286° (i. D.) bei 153 mm. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether, Ligroïn und in koncentrirter Natronlauge. Die wässerige Lösung wird durch neutrale Eisenchloridlösung violettroth gefärbt. Liefert kein Nitrosoderivat. Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die bei 94° schmelzen.

Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Phenylmethylpyrazolon und Acetessigester auf 140° (KNORR, *A.* 238, 182). $C_4H_5O_3.C_2H_5 + C_{10}H_{10}N_2O = C_{14}H_{12}N_2O_2 + C_2H_5.OH + H_2O$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 100° oder beim Kochen mit einer Eisessiglösung von Phenylhydrazin wird Phenylmethylpyrazolon regenerirt.

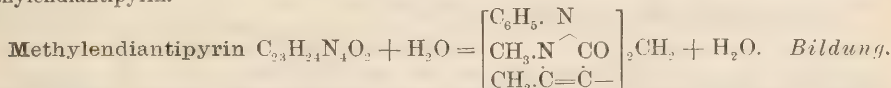
Phenylmethyl-Methoxylpyrazolon $C_{11}H_{12}N_2O_2 = \begin{array}{c}C_6H_5.N\\ N\widehat{\ \ }CO\\ CH_3.\dot{C}\text{—}\dot{C}H.CH_2.OH\end{array}$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von 20 g Phenylmethylpyrazolonalloxan mit 100 ccm Kalilauge (von 20%) (PELLIZZARI, Privatmittheilung). $C_{13}H_{11}N_3O_4 + 2H_2O = C_{11}H_{12}N_2O_2 + NH_3 + 2CO_2$. Man sättigt die Lösung mit CO_2 und fügt dann 20 g Essigsäure hinzu. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Geht bei etwa 185°, ohne zu schmelzen, in Phenylmethylmethylen-Pyrazolon $C_{11}H_{10}N_2O$ über. Dieser Körper entsteht auch beim Kochen mit Essigsäure. Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol.

Phenylmethylmethylenpyrazol $C_{11}H_{10}N_2O = \begin{array}{c}C_6H_5.N\\ N\widehat{\ \ }CO\\ CH_3.\dot{C}\text{—}\dot{C}{:}CH_2\end{array}$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Phenylmethylmethoxylpyrazolon mit Alkohol (PELLIZZARI).

Beim Erhitzen von Trioxymethylen mit Phenylmethylpyrazolon auf 170—175° (P.). — Lange, orangegelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 178°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, sehr leicht in Benzol.



Methylendiphenylmethylpyrazolon $C_{21}H_{20}N_4O_2 + 1^1/_2H_2O$ = $[C_6H_5.N \cdot N\frown CO \cdot CH_3.\dot{C}—\dot{C}H—]_2CH_2 + {}^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylmethylpyrazolon mit einer wässerigen Lösung von Formaldehyd und konc. HCl (PELLIZZARI). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkohol. Benzol und Essigsäure. Liefert, beim Erhitzen mit CH_3J und Holzgeist, Methylendiantipyrin.



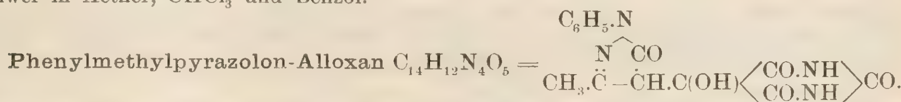
Methylendiantipyrin $C_{23}H_{24}N_4O_2 + H_2O$ = $[C_6H_5.N \cdot CH_3.N\frown CO \cdot CH_3.\dot{C}=\dot{C}—]_2CH_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Aufkochen von Antipyrin mit einer wässerigen Lösung von Formaldehyd und HCl (PELLIZZARI). Beim Erhitzen von Methylendiphenylmethylpyrazolon mit CH_3J und Holzgeist auf 130° (P.). Beim Erhitzen von Diantipyrinessigsäure auf 240—250° (P.). $C_{24}H_{24}N_4O_4 = CO_2 + C_{23}H_{24}N_4O_2$. — Monokline (BARTALINI) Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Aufschäumen bei 155—165°. Wird bei 130° wasserfrei und schmilzt dann bei 179°. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Aether. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und in Säuren.

Phenylmethylbenzylidenpyrazolon $C_{17}H_{14}N_2O = C_6H_5.N\langle{}^{CO.C:CH.C_6H_5}_{N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phenylmethylpyrazolon mit Benzaldehyd auf 140° (KNORR, *A.* 238, 179). — Tieforangerothe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 106—107°. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien; wird von denselben, beim Kochen, kaum verändert.

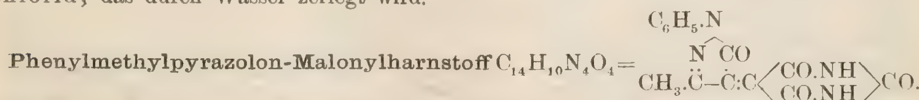
Phenylmethylstyrilenpyrazolon $C_{19}H_{16}N_2O = C_6H_5.N\langle{}^{CO.C:CH.CH:CH.C_6H_5}_{N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Aus Phenylmethylpyrazolon und Zimmtaldehyd bei 140° (KNORR, *A.* 238, 180). — Violettrothe, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 159°.

Phenylmethylisopropylenpyrazolon $C_{13}H_{14}N_2O = C_6H_5.N\langle{}^{CO.C:C(CH_3)_2}_{N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylmethylpyrazolon mit überschüssigem Aceton (KNORR, *A.* 238, 180). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°. Unlöslich in kaltem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; löslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w.

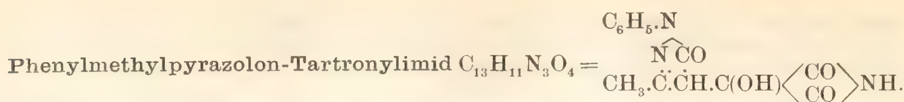
Isopropylenbisphenylmethylpyrazolon $C_{23}H_{24}N_4O_2$ = $C_6H_5.N\langle{}^{CO.CH.C(CH_3)_2.CH.CO}_{N:\dot{C}.CH_3.CH_3\dot{C}:N}\rangle N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen äquivalenter Mengen Phenylmethylpyrazolon und Aceton (KNORR, *A.* 238, 181). — Rauten (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Unlöslich in Wasser, etwas leichter löslich in Säuren, leicht in Alkalien, schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.



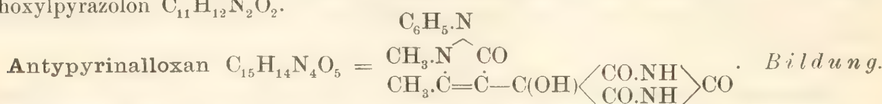
Phenylmethylpyrazolon-Alloxan $C_{14}H_{12}N_4O_5$ = $C_6H_5.N \cdot N\frown CO \cdot CH_3.\dot{C}—\dot{C}H.C(OH)\langle{}^{CO.NH}_{CO.NH}\rangle CO$.
Bildung. Scheidet sich in wasserfreien Krystallen aus beim Eintragen von 10 g Alloxan in ein kochendes Gemisch aus 10 g Phenylmethylpyrazolon und 50 g Wasser (PELLIZZARI, Privatmittheilung). — Krystallisirt aus viel Wasser mit $3H_2O$ in langen Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr wenig in Aether und Benzol. Löst sich in Kalilauge dabei in NH_3, CO_2 und Phenylmethylpyrazolontartronylimid $C_{13}H_{11}N_3O_4$ zerfallend. Beim Kochen mit Kalilauge erfolgt Spaltung in CO_2, NH_3 und Phenylmethylmethoxylpyrazolon $C_{11}H_{12}N_2O_2$. Beim Kochen mit konc. HCl entsteht Phenylmethylpyrazolonmalonylharnstoff $C_{14}H_{10}N_4O_4$. — Liefert mit konc. HCl ein **Hydrochlorid**, das durch Wasser zerlegt wird.

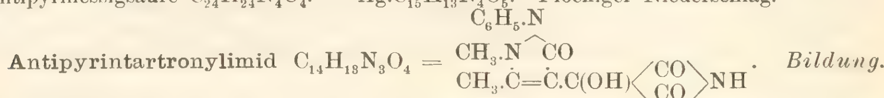


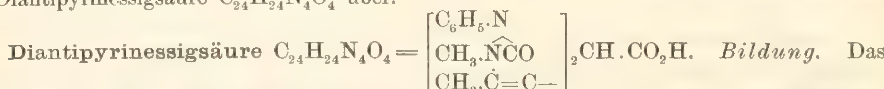
Phenylmethylpyrazolon-Malonylharnstoff $C_{14}H_{10}N_4O_4$ = $C_6H_5.N \cdot N\frown CO \cdot CH_3.\dot{C}—\dot{C}:C\langle{}^{CO.NH}_{CO.NH}\rangle CO$.
Bildung. Beim Kochen von Phenylmethylpyrazolonalloxan mit konc. HCl (PELLIZZARI, Privatmittheilung). — Kleine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 250°. Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol; schwer löslich in Alkohol.


Phenylmethylpyrazolon-Tartronylimid $C_{13}H_{11}N_3O_4$ = $C_6H_5.N$ / $N\widehat{\ }CO$ / $CH_3.\dot{C}.\dot{C}H.C(OH)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$.

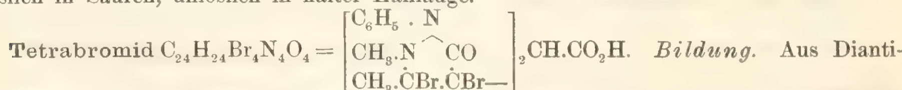
Bildung. Bei 2stündigem Stehen einer Lösung von Phenylmethylpyrazolonalloxan in Kalilauge (von 20%) (PELLIZZARI, Privatmittheilung). $C_{14}H_{12}N_4O_5 + H_2O = C_{13}H_{11}N_3O_4 + CO_2 + NH_3$. Man fällt die Lösung durch Essigsäure. — Amorphes Pulver. Sehr unbeständig. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3, CO_2 und Phenylmethylmethoxylpyrazolon $C_{11}H_{12}N_2O_2$.

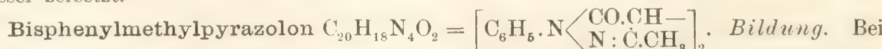

Antypyrinalloxan $C_{15}H_{14}N_4O_5$ = $C_6H_5.N$ / $CH_3.N\widehat{\ }CO$ / $CH_3.\dot{C}{=}\dot{C}{-}C(OH)\langle{}^{CO.NH}_{CO.NH}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Alloxan in eine kochende Lösung von 1 Thl. Antipyrin in 5 Thln. Wasser (PELLIZZARI). — Trikline (BARTALINI) Krystalle. Etwas löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Löst sich in kalter Kalilauge unter Bildung von Antipyrintartronylimid $C_{14}H_{13}N_3O_4$. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Diantipyrinessigsäure $C_{24}H_{24}N_4O_4$. — $Ag.C_{15}H_{13}N_4O_5$. Flockiger Niederschlag.


Antipyrintartronylimid $C_{14}H_{13}N_3O_4$ = $C_6H_5.N$ / $CH_3.N\widehat{\ }CO$ / $CH_3.\dot{C}{=}\dot{C}.C(OH)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$. *Bildung.* Beim Auflösen von Antipyrinalloxan in kalter Kalilauge (von 20%) (PELLIZZARI). $C_{15}H_{14}N_4O_5 + H_2O = C_{14}H_{13}N_3O_4 + NH_3 + CO_2$. Man fällt die Lösung durch Essigsäure. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 258°. Schwer löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Geht, beim Kochen mit Kalilauge oder HCl, in Diantipyrinessigsäure $C_{24}H_{24}N_4O_4$ über.


Diantipyrinessigsäure $C_{24}H_{24}N_4O_4$ = $\left[\begin{array}{l}C_6H_5.N\\ CH_3.\widehat{NCO}\\ CH_3.\dot{C}{=}C{-}\end{array}\right]_2 CH.CO_2H$. *Bildung.* Das Hydrochlorid dieser Säure scheidet sich aus beim Kochen von Antipyrintartronylimid mit Salzsäure (PELLIZZARI). $2C_{14}H_{13}N_3O_4 + 4H_2O = C_{24}H_{24}N_4O_4 + 2CO_2 + 2NH_3 + 2CH_2O_2$ (Ameisensäure). Das Hydrochlorid verliert, beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, die Salzsäure. — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 238° unter Zersetzung. Zerfällt bei 240—250° in CO_2 und Methylendiantipyrin. Fast unlöslich in Wasser, reichlich löslich in heifsem Alkohol. Nimmt direkt 4 Atome Brom auf. Beim Kochen mit konc. HNO_3 entsteht Nitroantipyrin. — $Ba.\bar{A}_2$. Zerfliefsliche Krusten. — $C_{24}H_{24}N_4O_4.2HCl + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $(C_{24}H_{24}N_4O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Braunrothes Krystallpulver. — $C_{24}H_{24}N_4O_4.H_2SO_4$. Lange, seideglänzende Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Anilid $C_{30}H_{29}N_5O_3 = (C_{11}H_{11}N_2O)_2.CH.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Diantipyrinessigsäure mit Anilin (PELLIZZARI). Man löst das Produkt in möglichst wenig Alkohol und fällt die Lösung durch Aether. — Nadeln. Schmelzp.: 237°. Sehr wenig löslich in Wasser, Aether und Benzol, sehr leicht in Alkohol. Leicht löslich in Säuren, unlöslich in kalter Kalilauge.


Tetrabromid $C_{24}H_{24}Br_4N_4O_4$ = $\left[\begin{array}{l}C_6H_5\ .\ N\\ CH_3.N\widehat{\ }CO\\ CH_3.\dot{C}Br.\dot{C}Br{-}\end{array}\right]_2 CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus Diantipyrinessigsäure und Brom, beide gelöst in Eisessig (PELLIZZARI). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmilzt bei 149—151° unter Zersetzung. Wenig löslich in Essigsäure. Wird von Wasser zersetzt.


Bisphenylmethylpyrazolon $C_{20}H_{18}N_4O_2 = \left[C_6H_5.N\langle{}^{CO.CH-}_{N:\dot{C}.CH_3}\right]_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Phenylmethylpyrazolon, daher auch beim Kochen von 1 Thl. Acetessigester (KNORR, *B.* 16, 2597) oder von Phenylmethylpyrazolon mit (2—3 Thln.) Phenylhydrazin (KNORR, *B.* 17, 2044; *A.* 238, 168). $2C_4H_5O_3.C_2H_5 + 3N_2H_3.C_6H_5 = C_{20}H_{18}N_4O_2 + NH_3 + NH_2(C_6H_5) + 2C_2H_5.OH + 2H_2O$. Aus Phenylmethylpyrazolonsilber und Jod. Entsteht, neben Phenylizindiacetbernsteinsäureester, durch Erhitzen gleicher Theile Diacetbernsteinsäureester und Phenylhydrazin auf 180° (KNORR, BÜLOW, *B.* 17, 2059). Entsteht, neben Phenylmethylpyrazolon, beim Behandeln von Phenylazocrotonsäureester $C_6H_5.N_2.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$ mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ (BENDER, *B.* 20, 2749). Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Isocarbopyrotritarsäureester mit essigsaurem

Phenylhydrazin (KNORR, *B.* 22, 160). $C_8H_7O_5.C_2H_5 + 2C_6H_8N_2 = C_{20}H_{18}N_4O_2 + C_2H_5.OH + 2H_2O$. — Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in Natron, aber nicht in NH_3; löslich in Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure. Wird aus der Natronlösung auch durch anhaltendes Einleiten von CO_2 gefällt. Liefert mit CH_3J ein Dimethylderivat. Liefert mit rauchender Schwefelsäure eine Disulfonsäure. Verbindet sich mit Säuren; die Salze werden aber schon durch Wasser zersetzt. Die Lösung des Natronsalzes giebt mit Metalllösungen Niederschläge (mit $FeSO_4$ — einen stahlblauen, mit $FeCl_3$ — einen schwarzbraunen . . .). Wird durch HNO_2, HNO_3, Eisenchlorid u. s. w. zu Pyrazolblau oxydirt.

Beim Versetzen von, in CS_2 suspendirtem, Bisphenylmethylpyrazolon mit Brom, entsteht ein harziger Körper, der sich in kaltem Alkohol löst. Aus der Lösung krystallisirt der Körper $C_{20}H_{21}BrN_4O_4$ in Nadeln, die bei 217° unter Zersetzung schmelzen (BENDER, *B.* 20, 2750). Von Bromwasser wird dieser Körper glatt in Pyrazolblau umgewandelt.

Bisantipyrin $C_{22}H_{22}N_4O_2 = \left[C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CO & C \\ N(CH_3).C.CH_3\end{matrix}\right.\right]_2$. *Bildung.* Aus Bisphenylmethylpyrazolon mit CH_3J und Holzgeist bei 100—110° (KNORR, *A.* 238, 210). Beim Kochen von Bisphenylmethylpyrazolon (15 Thln.) mit der Lösung von (2 Thln.) Natrium in Holzgeist und überschüssigem CH_3J (KNORR). — Derbe Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 245°. Fast unlöslich in Wasser, Alkali und Aether. Schwer löslich in Alkohol und Toluol, leicht in $CHCl_3$. — $C_{22}H_{22}N_4O_2.2HCl + 2H_2O$. Grofse, monokline Krystalle. — $C_{22}H_{22}N_4O_2.2HCl + (C_{22}H_{22}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Prismen (aus verdünnter HCl). Schmilzt bei 232—236° unter Zersetzung. — Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Schmelzp.: 161°.

Diäthylbisphenylmethylpyrazolon $C_{24}H_{26}N_4O_2 = C_{20}H_{16}N_4O_2(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 240—250° (KNORR, *B.* 17, 2045).

Benzylidenbisantipyrin $C_{29}H_{28}N_4O_2 = C_6H_5.CH\left[C\left\langle\begin{matrix}CO.N(C_6H_5) \\ C(CH_3.N(CH_3)\end{matrix}\right.\right]_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen eines Gemisches aus Antipyrin und Benzaldehyd mit konc. HCl (KNORR, *A.* 238, 214). Das ausgeschiedene Hydrochlorid wird durch Natron zerlegt. — Diamantglänzende Krystalle (aus verdünntem Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 201°. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Verbindet sich mit Säuren (HCl).

Rubazonsäure $C_{20}H_{17}N_5O_2 = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CO.CH.N:C.CO \\ N:C(CH_3)C(CH_3):N\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation (durch $FeCl_3$ u. s. w.) von Phenylmethylamidopyrazolon; bei längerem Kochen von Pyrazolblau mit wässerigem NH_3; beim Kochen von Phenylmethylisonitrosopyrazolon mit CH_3ONa, CH_3J und Holzgeist (KNORR, *A.* 238, 192). — *Darstellung.* Man entfärbt eine Eisessiglösung von Phenylmethylisonitrosopyrazolon durch Zinkstaub und versetzt die filtrirte Lösung mit $FeCl_3$. — Rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 181°. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, schwer löslich in Alkohol und Eisessig; löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aether. Löst sich in Alkalien mit tiefvioletter Farbe. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Phenylhydrazinacetylglyoxylsäure. Beim Kochen mit Eisessig und Phenylhydrazin entsteht Phenylmethylpyrazolonazobenzol.

Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure (Osazonacetylglyoxylsäure) $C_{16}H_{16}N_4O_2 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C(N_2H.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Kocht man Rubazonsäure mit Kalilauge, bis zur Entfärbung, so entsteht offenbar Phenylhydrazinacetylglyoxylsäure $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CO.CO_2H$, welche man der angesäuerten Lösung, durch Aether, entziehen kann (KNORR, *A.* 238, 195). Beim Eingiefsen einer eisessigsauren Lösung dieser Säure in eine Eisessiglösung von Phenylhydrazin fällt Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure aus. Diese Säure entsteht auch beim Erhitzen von Benzolazoacetessigsäureester mit Phenylhydrazin und Alkohol (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 206). — Feine, gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 212° (K.); 209° (J., KL.). Unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe; Essigsäure fällt aus dieser Lösung Phenylmethylpyrazolon-Azobenzol (s. Azobenzol). Färbt Seide gelb.

Pyrazolblau $C_{20}H_{16}N_4O_2 = \left[C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CO.C \\ N:C(CH_3)\end{matrix}\right.\right]_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Bisphenylmethylpyrazolon durch $FeCl_3$, $PtCl_4$, HNO_2 u. s. w. (KNORR, *A.* 238, 171). $C_{20}H_{18}N_4O_2 + O = C_{20}H_{16}N_4O_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Eine mit überschüssigem Natriumnitrit versetzte alkalische Lösung von Bisphenylmethylpyrazolon giefst man in verdünnte H_2SO_4, löst den gebildeten Niederschlag in $CHCl_3$ und verdunstet die Chloroformlösung. — Feine, violette Nädelchen. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in Alkohol und Aether. Löst sich leicht in $CHCl_3$ und Vitriolöl mit tiefblauer Farbe; die Lösungen besitzen ein ähnliches Absorptionsspektrum (KRÜSS,

A. 238, 172) wie Indigolösungen. Wird von Natriumamalgam oder Zink und Essigsäure zu Bisphenylmethylpyrazolon reducirt. Geht, beim Kochen mit Alkalien, in Bisphenylmethylpyrazolon über. Die Lösung in $CHCl_3$ absorbirt Brom, unter Bildung eines Additionsproduktes, das durch Alkohol, $(NH_4)_2S$ oder kochendes Wasser in Pyrazolblau zurück verwandelt wird.

β-Phenylazocrotonsäure $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.N.N.C(CH_3):CH.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Chloracetessigsäureäthylester und (2 Mol.) Phenylhydrazin (BENDER, *B.* 20, 2747). $CH_3.CO.CHCl.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.NH.NH_2 = NH(C_6H_5).N:C(CH_3).CHCl.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_6H_5.N:N.CH(CH_3).CHCl.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_6H_5.N_2.C(CH_3).CH.CO_2.C_2H_5 + HCl + H_2O$. Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali. — Die freie Säure scheint nicht zu existiren. Versetzt man das Kaliumsalz mit HCl, so fällt ein voluminöser Niederschlag $C_{10}H_8N_2O$ aus, der bald krystallinisch wird und dann ein äußerst zersetzliches, bräunlichgelbes Pulver bildet. — $K.C_{10}H_9N_2O_2$. Rothgelbe, glänzende Schuppen (aus Alkohol).

Aethylester $C_{12}H_{14}N_2O_2 = C_{10}H_9N_2O_2.C_2H_5$. Lange, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 50,5° (BENDER). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Bei der Einwirkung von alkoholischem $(NH_4)_2S$ entstehen Phenylmethylpyrazolon $C_{10}H_{10}N_2O$ und Bisphenylmethylpyrazolon $C_{20}H_{18}N_4O_2$.

Phenylhydrazinpropionylameisensäure $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_2H_5.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus dem Natriumsalz des Aethylacetessigsäureäthylesters und Diazobenzolchlorid (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 216). Aus Propionylameisensäure und Phenylhydrazin (ARNOLD, *A.* 246, 333). — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 152° (J., KL.); 144—145° (A.). Wird von Natriumamalgam zu α-Phenylhydrazinbuttersäure reducirt. Liefert, beim Kochen mit alkoholischer H_2SO_4 (von 10%), Skatolcarbonsäureester $C_{10}H_8NO_2.C_2H_5$.

Phenylhydrazinlävulinsäure $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.N_2H:C(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Man versetzt eine wässerige Lösung von Phenylhydrazin mit etwas Essigsäure und dann mit einer wässerigen Lösung von Lävulinsäure (E. FISCHER, *A.* 236, 146). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 108°. Reichlich löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in heißem Benzol. Geht oberhalb 160° in das Anhydrid $C_{11}H_{12}N_2O$ über. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter HCl oder H_2SO_4, völlig in Lävulinsäure und Phenylhydrazin.

Anhydrid $C_{11}H_{12}N_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylhydrazinlävulinsäure auf 170—175° (FISCHER, *A.* 236, 147). Man destillirt das Produkt und krystallisirt das Destillat aus Alkohol um. — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—107°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 340—350° (d. D.). Unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Löst sich in kochender Natronlauge unter Rückbildung von Phenylhydrazinlävulinsäure.

Aethylester $C_{13}H_{18}N_2O_2 = C_{11}H_{13}N_2O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei langsamen Eingießen von 5 Thln. Lävulinsäureäthylester in die Lösung von 4 Thln. Phenylhydrazin in 5 Thln. Aether (FISCHER). — Schmelzp.: 110°.

Ester $C_{19}H_{24}N_4O_2 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H_2.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Vermischen der alkalischen Lösungen von 6,5 g Chlorlävulinsäureester und 8 g Phenylhydrazin (BENDER, *B.* 21, 2494). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 205°. Kaum löslich in Alkohol.

Derivat der Mesitonsäure $C_{13}H_{18}N_2O_2$. Kleine Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 121,5° (ANSCHÜTZ, GILLET, *A.* 247, 104). Sehr unbeständig. Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser entsteht ein sehr beständiger, krystallisirter Körper $C_{13}H_{16}N_2O$, der bei 84° schmilzt.

d. *Derivate der Säuren* $C_nH_{2n-4}O_3$.

Phenylhydrazinacetylakrylsäure $C_{11}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Vermischen der auf 0° abgekühlten Lösungen gleicher Theile Bromlävulinsäureester und Phenylhydrazin, gelöst je im vierfachen Volumen absoluten Alkohols (BENDER, *B.* 21, 2493). Man lässt 24 Stunden stehen, filtrirt dann ab und wäscht den Niederschlag mit Wasser. Derselbe wird durch alkoholisches Kali verseift. Aus Acetylakrylsäure und Phenylhydrazin, in ätherischer Lösung (DECKER, *B.* 21, 2935). — Dunkelgelbe, glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 157°, dabei NH_3 und Wasser entwickelnd. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit blutrother Farbe.

Aethylester $C_{13}H_{16}N_2O_2 = C_{11}H_{11}N_2O_2.C_2H_5$. Gelbe Schuppen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 117,5° (BENDER). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Pentinsäurephenylhydrazid $C_{12}H_{14}N_2O_2 = C_6H_8O_2.N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Stehen von 1 Mol. Pentinsäure mit 1 Mol. Phenylhydrazin (gelöst in Essigsäure von 50%) (MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* 21, 2607). — Krystalle (aus Alkohol).

Derivat des Aethylenacetessigesters $C_{14}H_{18}N_2O_2 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C(C_2H_4).CO_2.C_2H_5$. Amorph. Sehr leicht löslich (FREER, PERKIN, *Soc.* 51, 839).

e. *Derivate der Säuren* $C_nH_{2n-8}O_3$.

Phtalidphenylhydrazin $C_8H_6O_2.C_6H_8N_2$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Phtalid mit 1½ Thln. Phenylhydrazin (W. WISLICENUS, *B.* 20, 401). Man fällt, nach dem Erkalten, mit dem dreifachen Vol. Aether. — Sehr feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zerfallen in seine Komponenten bei 173—174°. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, wenig löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren, in seine Komponenten.

Phtalidphenylhydrazin $C_{14}H_{12}N_2O = C_8H_6O.N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Phtalid mit Phenylhydrazin (V. MEYER, MÜNCHMEIER, *B.* 19, 1707). — Silberglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 165° (*B.* 19, 2132). Sehr schwer löslich in Aether.

f. *Derivate der Säuren* $C_nH_{2n-10}O_3$.

Phenylhydrazinbenzoylameisensäure (Phenylhydrazinphenylglyoxylsäure) $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.NH.N:C(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen Benzoylameisensäure und Phenylhydrazin in verdünnter, salzsaurer Lösung (ELBERS, *A.* 227, 341). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 153°, dabei in CO_2 und Benzylidenphenylhydrazin zerfallend. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Eisessig. Entwickelt, beim Kochen mit Alkohol, etwas Benzaldehyd. Wird von Natriumamalgam in Phenylhydrazidophenylessigsäure umgewandelt; gleichzeitig erfolgt Spaltung in Anilin und Phenylamidoessigsäure $C_6H_5.CH(NH_2).CO_2H$.

Methylphenylhydrazinbenzoylameisensäure $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.N(CH_3).N:C(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Durch Vermischen der verdünnten essigsauren Lösungen von Benzoylameisensäure und Methylphenylhydrazin (ELBERS, *A.* 227, 350). Man lässt einige Tage stehen, behandelt den ausgeschiedenen Körper mit wenig Aether und dann mit verdünnter Natronlauge, wobei das Amid $C_{15}H_{15}N_3O$ (s. u.) ungelöst bleibt. Die alkalische Lösung fällt man mit HCl und löst den Niederschlag in warmem absolutem Alkohol. — Große Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 116°. Zerfällt bei 120° in CO_2 und Benzylidenphenylhydrazin. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, etwas leichter löslich in CS_2 und $CHCl_3$, sehr leicht in Essigäther, Benzol und Aceton, ziemlich schwer in Aether. Ziemlich beständig gegen verdünnte Säuren; koncentrirte Mineralsäuren spalten Benzaldehyd ab. Natriumamalgam bewirkt Spaltung in Phenylamidoessigsäure und Methylanilin.

Amid $C_{15}H_{15}N_3O$ (?). *Bildung.* Siehe die Methylphenylhydrazinbenzoylameisensäure (ELBERS, *A.* 227, 351). — Feine, schwachgelbe, seideglänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 156°.

Aethylphenylhydrazinbenzoylameisensäure $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.N(C_2H_5).N:C(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Aethylphenylhydrazin in mäßig verdünnter Essigsäure mit Benzoylameisensäure (ELBERS, *A.* 227, 346). Man lässt 2 Tage stehen, filtrirt dann den Niederschlag ab, wäscht ihn mit wenig Aether und behandelt ihn hierauf mit verdünnter Natronlauge, wobei das Amid (s. u.) ungelöst bleibt. Die alkalische Lösung wird mit HCl gefällt. — Große, gelbe Rhomben (aus absolutem Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 109,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Alkalien. Wird von Natriumamalgam in Phenylamidoessigsäure und Aethylanilin zerlegt. Sehr beständig gegen verdünnte Säuren; beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure entweicht Benzaldehyd.

Amid $C_{16}H_{17}N_3O$. *Bildung.* Siehe die Säure (ELBERS, *A.* 227, 348). — Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 111,5°. Wird durch wässerige Natronlauge nicht zersetzt, beim Kochen mit alkoholischem Kali entweicht NH_3.

Isatinphenylhydrazin $C_{14}H_{11}N_3O$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässerigen Isatinlösung mit salzsaurem Phenylhydrazin (E. FISCHER, *B.* 17, 577). — Feine, gelbrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210—211°.

Derivat des Carbanilidoisatins s. Bd. II, S. 1032.

Phtalaldehydsäurederivat $C_{14}H_{10}N_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH & N.C_6H_5\\ CO > \dot{N}\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Beim

Vermischen einer wässerigen Lösung von Phtalaldehydsäure mit einer Lösung von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure (RACINE, *A.* 239, 86). Beim Erhitzen des Phenylhydrazinderivates der α-Phenylglyoxyl-o-Carbonsäure auf 250° (HENRIQUES, *B.* 21, 1611). $C_{15}H_{10}N_2O_3 = C_{14}H_{10}N_2O + CO_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 106—107° (H.). Lässt sich, in reinem Zustande, fast unzersetzt überdestilliren. Zersetzt sich, bei längerem Kochen unter Bildung von Phtalanil. Kaum löslich in Wasser, gut in Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Zerfällt, beim Erwärmen mit Sn + HCl, in NH_3 und Phenylphtalimidin $C_8H_6O.N.C_6H_5$.

Cumarinphenylhydrazin $C_{15}H_{12}N_2O = C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{O\,.\,\dot{C}:N_2H.C_6H_5}$. *Bildung.* Bei 4tägigem Kochen einer alkoholischem Lösung von Thiocumarin C_9H_6OS mit Phenylhydrazin (Cumarin verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin) (TIEMANN, *B.* 19, 1666). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143—144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Zerfällt, bei längerem Kochen mit HCl, in Cumarin und NH_3O.

Phenylhydrazinphenylbrenztraubensäure $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH_2.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylhydrazinhydrochlorid und Phenylbrenztraubensäure (W. WISLICENUS, *B.* 20, 593). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 160—161°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol.

Phenylhydrazinacetophenoncarbonsäure $C_{15}H_{12}N_2O = CH_3.C(N_2.C_6H_5).C_6H_4.CO$ (N und CO durch O verbunden). *Bildung.* Siehe Phenylhydrazinbenzoylessigcarbonsäure (ROSER, *B.* 18, 803). — Große Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 102°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol.

Diphenylpyrazolon $C_{15}H_{12}N_2O = C_6H_5.N\langle{}^{CO.CH_2}_{N:\dot{C}.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Vermischen gleicher Moleküle Benzoylessigester und Phenylhydrazin (KNORR, KLOTZ, *B.* 20, 2546). $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.NH.NH_2 = C_{15}H_{12}N_2O + C_2H_5.OH + H_2O$. Man versetzt mit Aether und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Weingeist um. — Krystalle. Schmelzp.: 137°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. — $C_{15}H_{12}N_2O.HCl$. Nädelchen. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{12}N_2O.H_2SO_4$. Krystallpulver. Zersetzt sich bei 237°.

Isonitrosodiphenylpyrazolon $C_{15}H_{11}N_3O_2 = C_6H_5.N\langle{}^{CO.C:N.OH}_{N:\dot{C}.C_6H_5}$. *Bildung.* Man giefst eine alkalische, mit überschüssigem $NaNO_2$ versetzte, Lösung von Diphenylpyrazolon in verdünnte H_2SO_4 (KNORR, KLOTZ, *B.* 20, 2547). — Rother Niederschlag. Schmilzt bei 197—200° zu einer braunrothen Flüssigkeit.

Diphenylmethylpyrazolon $C_{16}H_{14}N_2O = C_6H_5.N\langle{}^{CO\,.\,CH}_{N(CH_3)C.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenylpyrazolon mit CH_3J und Holzgeist auf 100° (KNORR, KLOTZ, *B.* 20, 2549). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in Aether, Ligroïn und in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. — $C_{16}H_{14}N_2O.HCl$. Atlasglänzende Nädelchen. Wird durch Wasser zersetzt. — $(C_{16}H_{14}N_2O)_2.4HCN.Fe(CN)_2$. Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 280°. — Pikrat $C_{16}H_{14}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 170°.

Bromdiphenylmethylpyrazolon $C_{16}H_{13}BrN_2O$. *Bildung.* Aus einer Lösung von Diphenylmethylpyrazolon in $CHCl_3$ wird, durch Brom, ein öliges Additionsprodukt gefällt, welches durch Wasser in HBr und $C_{16}H_{13}BrN_2O$ zerlegt wird. Dieses Bromderivat schmilzt bei 110—120° (KNORR, KLOTZ).

Benzylidendiphenylpyrazolon $C_{22}H_{16}N_2O = C_6H_5.N\langle{}^{CO.C:CH.C_6H_5}_{N:\dot{C}.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenylpyrazolon mit überschüssigem Benzaldehyd (KNORR, KLOTZ, *B.* 20, 2548). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 147° zu einer rothen Flüssigkeit.

Benzyliden-bis-Diphenylpyrazolon $C_{37}H_{28}N_4O_2 = \left[C_6H_5.N\langle{}^{CO.CH}_{N:\dot{C}.C_6H_5}\right]_2.CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit überschüssigem Diphenylpyrazolon; beim Behandeln von Benzylidendiphenylpyrazolon mit alkoholischem NH_3 (KNORR, KLOTZ, *B.* 20, 2548). — Krystalle. Schmelzp.: 220°. — Verbindet sich mit Benzaldehyd zu Benzylidendiphenylpyrazolon.

Bisdiphenylpyrazolon $C_{30}H_{22}N_4O_2 = \left[C_6H_5.N\begin{smallmatrix}\diagup CO.CH- \\ \diagdown N:C.C_6H_5\end{smallmatrix}\right]_2$. *Bildung.* Durch Kochen von Diphenylpyrazolon mit Phenylhydrazin (KNORR, KLOTZ, *B.* 20, 2548). — Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in Alkalien.

Derivat der Phenylformylessigsäure (1,4-Diphenyl-5-Pyrazolon) $C_{15}H_{12}N_2O$ $= C_6H_5.N\begin{smallmatrix}\diagup CO.CH.C_6H_5 \\ \diagdown N.CH\end{smallmatrix}$. *Bildung.* α-Phenylformylessigsäureäthylester verbindet sich bei 100° rasch mit Phenylhydrazin; der β-Ester viel langsamer (WISLICENUS, *B.* 20, 2932). $C_9H_7O_3.C_2H_5 + C_6H_5.NH.NH_2 = C_{15}H_{12}N_2O + C_2H_5.OH + H_2O$. — Kleine Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Schwer löslich in Aether. Löslich in Alkali, schwer in Säuren.

Methylisatinphenylhydrazin $C_{15}H_{13}N_3O$ s. Bd. II, S. 1064.

Derivat der β-Benzoylpropionsäure $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.CH_2.CO_2H$. Seideglänzende Nadeln, die sich allmählich in ein gelbes Harz umwandeln. Schmelzp.: 63—65° (KUES, PAAL, *B.* 18, 3326). Ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, Benzol, Soda und Säuren.

Phenylhydrazinphenyllävulinsäure $C_{17}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Phenyllävulinsäure $C_{11}H_{12}O_3$ mit essigsaurem Phenylhydrazin (WELTNER, *B.* 18, 793). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Feine, verfilzte Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 140°.

g. *Derivate der Säuren* $C_nH_{2n-12}O_3$ — $C_nH_{2n-24}O_3$.

Derivat der Acetbenzalessigsäure s. Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (s. Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-18}N_2$.

Derivat der Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure $C_{18}H_{16}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von dehydroacetophenonacetoncarbonsaurem Natrium mit Phenylhydrazin (PAAL, *B.* 17, 2762). — Kleine Nadeln. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Phenylhydrazin-o-Benzoylbenzoësäure $C_{20}H_{14}N_2O = C_6H_5.C(N_2.C_6H_5).C_6H_4.CO$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von o-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ mit Phenylhydrazin (ROSER, *B.* 18, 805). — Kleine Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 180—182°. Unlöslich in Wasser und Natronlauge, schwer löslich in Alkohol.

Diphenylenketoncarbonsäurephenylhydrazid $C_{20}H_{14}N_2O_2 = \begin{smallmatrix}C_6H_4 \\ CO_2H.C_6H_3\end{smallmatrix}\!\!>\!C.N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Aus der Säure $C_{14}H_8O_3$ (Schmelzp.: 227°) und Phenylhydrazin bei 150—160° (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 281). — Gelbe Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien und in Soda.

Phenylacetylenbenzoylessigsäurehydrazon $C_{29}H_{24}N_4O = C_6H_5.C\vdots C.CH\begin{smallmatrix}\diagup CO.N_2H_2.C_6H_5 \\ \diagdown C(C_6H_5):N_2H.C_6H_5\end{smallmatrix}$. *Bildung.* Bei ½stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von Phenylacetylenbenzoylessigsäure $C_{17}H_{13}O_3$ mit überschüssigem Phenylhydrazin (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3059). — Körnig-krystallinisch. Schmilzt gegen 100°. Unlöslich in Wasser und Alkalien.

h. *Derivate der Säuren* $C_nH_{2n}O_4$.

Phenylhydrazinglyoxylsäure $C_8H_8N_2O_2 = NH(C_6H_5).N:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer verdünnten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin mit einer (durch HCl) schwach angesäuerten Lösung von glyoxylsaurem Calcium (ELBERS, *A.* 227, 353). — Kurze, gelbliche Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich gegen 130° und schmilzt bei 137° unter Gasentwickelung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, ziemlich schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wird von Natriumamalgam zu Phenylhydrazinessigsäure reducirt.

Aethylphenylhydrazinglyoxylsäure $C_{10}H_{12}N_2O_2 = N(C_2H_5)(C_6H_5).N:CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus salzsaurem Aethylphenylhydrazin und glyoxylsaurem Kalk (ELBERS, *A.* 227, 354). Man löst, nach einigen Stunden, den erhaltenen Niederschlag in Natron und fällt die Lösung mit HCl. — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt unter Zersetzung bei 121°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Essigäther, $CHCl_3$, Aceton und Eisessig. Löst sich unzersetzt in koncentrirter Salzsäure mit rother Farbe. Zerfällt bei 150° in NH_3, CNH, Aethylanilin u. s. w.

i. *Derivate der Säuren* $C_nH_{2n-2}O_4$.

Oxalphenylhydrazinsäure $C_8H_8N_2O_3 = C_6H_5.N_2H_2.CO.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin mit Natriumäthylat und dann mit Diäthyloxalat fällt das Salz $Na.C_8H_7N_2O_3$ nieder (MICHAEL, *J. pr.* [2] 33, 458). Die daraus, durch HCl, abgeschiedene Säure bildet Prismen, die bei 169—170° schmelzen.

Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_8H_7N_2O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Aufkochen einer alkoholischen Lösung von Diäthyloxalat mit Phenylhydrazin (BÜLOW, *A.* 236, 197). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 119°.

Oxalylphenylhydrazin $C_{14}H_{14}N_4O_2 = (N_2H_2.C_6H_5)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Aus Oxaläther und Phenylhydrazin bei 110° (E. FISCHER, *A.* 190, 131). — Blätterige Krystalle. Schmelzp.: 277—278°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt.

Dicarbonylderivat $C_{16}H_{10}N_4O_4 = (N_2CO, C_6H_5)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Aus Oxalphenylhydrazin und $COCl_2$ (gelöst in Benzol) bei 150° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 1243). — Wird aus der Lösung in Anilin, durch Alkohol, in mikroskopischen Krystallen gefällt. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch konc. HCl und Kalilauge nicht angegriffen.

Malonylphenylhydrazid $C_{15}H_{16}N_4O_2 = CH_2(CO.N_2H_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei 10—15 Minuten langem Erhitzen von Malonsäureamid mit Phenylhydrazin auf 200° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 1241). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Dicarbonylderivat $C_{17}H_{12}N_4O_4 = CH_2(CO.N_2.CO, C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Malonylphenylhydrazid mit einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol auf 100° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 1241). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Benzol.

Derivate der Bernsteinsäure. **Succinylphenylhydrazin** $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_2H_4\langle{CO \atop CO}\rangle N.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 150—160° von 1 Mol. Bernsteinsäureanhydrid mit 1 oder 2 Mol. Phenylhydrazin (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 293). — Blättchen. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in kochendem Wasser und in warmem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$, Aceton und in siedendem Eisessig. Ziemlich schwer löslich in heifsem Aether, unlöslich in Ligroïn.

Nitrosoderivat $C_{10}H_9N_3O_3 = C_2H_4(CO)_2.N.N(NO).C_6H_5$. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Succinylphenylhydrazin mit einer koncentrirten Lösung von $NaNO_2$ und dann mit wenig HCl (HÖTTE). — Salmiakähnliche Krystalle. Schmelzp.: 83—84°.

Succinylphenylhydrazid $C_{16}H_{18}N_4O_2 = {CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5 \atop CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5}$. *Bildung.* Aus 1 Mol. Succinylchlorid und 2 Mol. Phenylhydrazin (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 2462). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 208—209°. Schwer löslich in Alkohol.

Aethylmalonylpenylhydrazid $C_{17}H_{20}N_4O_2 = C_2H_5.CH(CO.N_2H_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylmalonsäureamid und Phenylhydrazin bei 220° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 1242). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 233°. Schwer löslich in Alkohol.

Dicarbonylderivat $C_{19}H_{16}N_4O_4 = C_2H_5.CH(CO.N_2.CO, C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylmalonphenylhydrazid und $COCl_2$ (gelöst in Benzol) bei 150° (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 1243). — Schmelzp.: 112—113°.

Dimethylsuccinylphenylhydrazin $C_{12}H_{14}N_2O_2 = {(CH_3)_2.C.CO \atop CH_2.CO}\rangle N_2H.C_6H_5$. Kleine, monokline (LE ROYER, *A.* 242, 204) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Unlöslich in Wasser und Aether; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

k. *Derivate der Säuren* $C_nH_{2n-4}O_4$.

Phenylhydrazin-Ketophenylpyrazolon $C_{15}H_{12}N_4O$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Glyoxalcarbonsäureosazon mit Essigsäureanhydrid (KNORR, *B.* 21, 1205). — Krystalle (aus Alkohol). — Schmelzp.: 150°.

Maleïnphenylhydrazin $C_{10}H_8N_2O_2 = C_2H_2\langle{CO \atop CO}\rangle N.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Maleïnsäureanhydrid und 1 Mol. Phenylhydrazin bei 140—150° (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 295). — Nadeln. Bräunt sich stark bei 180° und schmilzt bei 258—259°.

Citrakonphenylhydrazin $C_{11}H_{10}N_2O_2 = C_5H_4O_2.N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Citrakonsäure mit Phenylhydrazin (MICHAEL, PALMER, *Am.*

9, 201). — Lange, hellgelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in verdünnter HCl.

Acetphenylcitrakonazid. *Bildung.* Man kocht eine wässerige Lösung von Phenylhydrazin mit Citrakonsäure und behandelt das entstandene Produkt mit Acetylchlorid (MICHAEL, *B.* 19, 1387). — Schmelzp.: 94°.

Acetnitrophenylcitrakonazid $C_6H_4(NO_2).N_2(C_2H_3O).C_5H_4O_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von Acetphenylcitrakonazid in ein stark gekühltes Gemisch aus gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und Vitriolöl (MICHAEL). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Wandelt sich, beim Erwärmen mit verdünnter Sodalösung, in die Säure $C_6H_4(NO_2).N_2H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ um, die aus Alkohol in orangegelben Prismen krystallisirt und bei 206—207° schmilzt.

Methylphenylpyrazolcarbonsäure $C_{11}H_{12}N_2O_3 = CH_3.CO.CH_2.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Kochen von Acetbrenztraubensäureester $CH_3.CO.CH_2.CO.CO_2.C_2H_5$ mit Phenylhydrazin (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1142). — Krystalle. Schmilzt bei 96° und nach dem Entwässern bei 134—136°. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und Methylphenylpyrazol $C_{10}H_{10}N_2$. — Der **Aethylester** ist dickflüssig, nicht destillirbar.

l. *Derivate der Säuren* $C_nH_{2n-6}O_4 - C_nH_{2n-20}O_4$.

Chlordiketoamenylcarbonsäure-Dihydrazon $C_{18}H_{17}ClN_4O_2 = CH_2Cl.C(N_2H.C_6H_5).CH:CH.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H$ (HANTZSCH, *B.* 22, 1259).

Phenylhydrazin-α-Thiënylglyoxylsäure $C_4H_3S.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H$ siehe Bd. III, S. 462.

Derivat der Dehydracetsäure $C_{14}H_{14}N_2O_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer warmen, alkoholischen Lösung von Dehydracetsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin (PERKIN, *Soc.* 51, 494). — Gelbe, glänzende Tafeln. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 207° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Ammoniak, Soda oder Ligroïn, mäfsig löslich in heifsem Benzol, Alkohol oder $CHCl_3$.

Phenylhydrazinphtalsäure (*Phtalylphenylhydrazinsäure, Anilidophtalaminsäure*) $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.N_2H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Anilidophtalimid $C_{14}H_{10}N_2O_2$ (s. u.) mit Kalilauge (von 10%) (PELLIZZARI, *G.* 16, 204). Beim Kochen von (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid mit (1 Mol.) Phenylhydrazin und Benzol (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 267). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol); hexagonale Tafeln. Schmilzt bei 163° (P.), bei 165—166° unter Zersetzung (H.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, wenig in Aether, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Kochen mit verdünnter Kalilauge in Phenylhydrazin und Phtalsäure zerlegt, mit koncentrirter Kalilauge entsteht etwas Anilidophtalimid. Geht bei 160—170° in Anilidophtalimid über.

Phtalylphenylbenzoylhydrazinsäure $C_{21}H_{16}N_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.CO.N(C_7H_5O).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch 3—4stündiges Erhitzen auf 180° von Benzoylphenylhydrazin mit Phtalsäureanhydrid (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 289). Man wäscht das Produkt mit Benzol und krystallisirt es aus Alkohol um. — Prismen. Schmelzp.: 172°. Zerfällt bei 240—250° in Benzoësäure und β-Phtalylphenylhydrazin.

Phtalylphenylhydrazin (*Anilidophtalimid*) $C_{14}H_{10}N_2O_2$. *α-Derivat.* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phtalylchlorid, gelöst in Aether, und Phenylhydrazin (PICKEL, *A.* 232, 233). Beim Erhitzen von 2 Thln. Phtalimid mit 3 Thln. Phenylhydrazin auf 120° (PELLIZZARI, *G.* 16, 203; JUST, *B.* 19, 1204). Beim Erhitzen von Phenylhydrazinphtalsäure $C_{14}H_{12}N_2O_3$ auf 160—170° (PELLIZZARI; HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 268). Entsteht auch, neben etwas Phtalophenylhydrazin, bei längerem Kochen von Phtalsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin (HENRIQUES, *B.* 21, 1618). — *Darstellung.* Man kocht (1 Mol.) Phenylhydrazin mit (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid und Alkohol 3—4 Stunden lang, am Kühler (HÖTTE). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178—179° (P., H.); 181—182° (HENRIQUES, *B.* 21, 1617). Unlöslich in Wasser, Alkalien, Säuren und in Ligroïn. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, leicht in warmem Alkohol und in kochendem Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aceton. Löslich in erwärmtem Vitriolöl mit violetter Farbe. Geht durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge in Phenylhydrazinphtalsäure über. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Basen.

Phtalylnitrosophenylhydrazin $C_{14}H_9N_3O_3 = C_6H_4(CO)_2:N.N(NO).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von, in Aether suspendirtem, Phtalylphenylhydrazin mit salpetriger Säure (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 274). — Rhombische Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 153—154°.

Phtalylnitrophenylhydrazin $C_{14}H_9N_3O_4 = C_6H_4(CO)_2:N.N(NO_2).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch aus Phtalylphenylhydrazin und wasserhaltigem Eisessig (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 277). — Gelbe, rhombische Tafeln. Schmilzt bei 147—148° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit stark verdünnter Kalilauge, in Phenylhydrazin, Phtalsäure und KNO_2.

Phtalyldinitrophenylhydrazin $C_{14}H_8N_4O_6$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Phtalylphenylhydrazin (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 279). Man fällt mit Wasser. — Gelbgrüne Flocken. Schmilzt unter Zersetzung bei 182°. Wird von siedendem Wasser oder siedendem Alkohol ziemlich leicht zersetzt.

Phtalyldiphenylhydrazin $C_{20}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4.(CO)_2:N.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erwärmen von Phtalsäureanhydrid mit α-Diphenylphenylhydrazin auf 150—170° (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 271). Man wäscht das Produkt mit kaltem, absolutem Alkohol und krystallisirt es aus siedendem Alkohol um. — Grünlichgelbe Tafeln. Schmelzp.: 154—155°.

Phtalylbenzoylphenylhydrazin $C_{21}H_{14}N_2O_3 = C_6H_4(CO)_2:N.N(C_7H_5O).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phtalylphenylhydrazin und Benzoylchlorid bei 160—170° (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 273). — Mikroskopische, monokline Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 193°. Leicht löslich in warmem Benzol, Alkohol und Aether. Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure, im Rohr, in Benzoësäure, Phtalsäure und Phenylhydrazin zerlegt.

Anilidophtalyldiamid $C_{14}H_{13}N_3O_2 = NH_2.CO.C_6H_4.CO.NH.HN(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 70—80° von Phtalylphenylhydrazin mit alkoholischem NH_3 (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 280). Der Röhreninhalt wird filtrirt und das Filtrat im Vakuum über H_2SO_4 verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, mit Aether gewaschen, in alkoholischem NH_3 gelöst und durch Aether gefällt. — Tafeln. Schmelzp.: 146°. Zersetzt sich schon beim Kochen mit verdünntem Alkohol. Zerfällt bei 160—170° in NH_3 und β-Phtalylphenylhydrazin.

b. β-**Derivat (Phtalylphenylhydrazin)** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CO.\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anilidophtalyldiamid auf 160—170° (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 281). $NH_2.CO.C_6H_4.CO.NH.NH(C_6H_5) = C_{14}H_{10}N_2O_2 + NH_3$. Beim Erhitzen von Dianilidophtalyldiamid auf 160—170° (HÖTTE; vgl. PELLIZZARI, *G.* 16, 204). $C_6H_4(CO.NH.NH.C_6H_5)_2 = C_{14}H_{10}N_2O_2 + C_6H_5.N_2H_3$. Beim Erhitzen von 1 Mol. Phtalimid mit 1 Mol. Phenylhydrazin auf 120° oder von Benzoylphenylhydrazin mit (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid, im Rohr, auf 200° (HÖTTE). $C_6H_5.NH.NH(C_7H_5O) + C_8H_4O_3 = C_{14}H_{10}N_2O_2 + C_6H_5.CO_2H$. Beim allmählichen Eintröpfeln von 1 Mol. Phenylhydrazin auf 170° erhitztes Phtalsäureanhydrid (PELLIZZARI, *G.* 17, 284). Siehe Anilidophtalimid. — Monokline (PANEBIANCO, *G.* 17, 285) Tafeln (aus Benzol); Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 210°. Fast unlöslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in siedendem Aether, schwerer in Benzol. Löst sich bei Siedehitze leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und Eisessig. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Reduzirt nicht ammoniakalische Silberlösung. — $Ag.C_{14}H_9N_2O_2$. Niederschlag, erhalten durch Fällen von β-Phtalylphenylhydrazin mit $AgNO_3$ und NH_3.

Methylderivat $C_{15}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.N.CH_3\\CO.\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus Phtalylphenylhydrazin, Holzgeist, Natrium und CH_3J bei 100° (PELLIZZARI, *G.* 17, 279). — Flache, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol. Koncentrirte Salzsäure spaltet Methylphenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH.CH_3$ ab.

Aethylderivat $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.N.C_2H_5\\CO.\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Phtalylphenylhydrazin mit alkoholischem Kali und C_2H_5J (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 286). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in Alkohol.

Benzoylderivat $C_{21}H_{14}N_2O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.N.C_7H_5O\\CO.\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus β-Phtalylphenylhydrazin und Benzoylchlorid bei 200°, im Rohr (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 288). — Krystallinisch. Schmelzp.: 122°.

Dianilidophtalyldiamid $C_{20}H_{16}N_4O_2 = C_6H_4(CO.NH.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 150° von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol Phenylhydrazin (HÖTTE, *J. pr.* [2] 35, 282). — *Darstellung.* Man kocht α-Phtalylphenylhydrazin mit (1 Mol.) Phenylhydrazin und Alkohol am Kühler. — Tafeln. Schmelzp.: 191°. Zerfällt, beim Aufkochen mit verdünnter HCl, in α-Phtalylphenylhydrazin und Phenylhydrazin. Zerfällt bei 160—170° in β-Phtalylphenylhydrazin und Phenylhydrazin.

Derivat der Benzoylbrenztraubensäure s. Diphenylpyrazolcarbonsäure $C_{16}H_{12}N_2O_2$ s. Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-18}N_2$.

Derivat der Benzoylacetessigsäure s. Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure $C_{17}H_{14}N_2O_2$ s. Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-18}N_2$.

Diphensäurephenylhydrazid $C_{20}H_{16}N_2O_3 = CO_2H.C_6H_4.C_6H_4.CO.N_2H_2.C_6H_5$. *Bildung*. Aus Diphensäureanhydrid und Phenylhydrazin bei 100° (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 273). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 174° (kor.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in $CHCl_3$ und Aether, reichlich in Alkohol. Geht oberhalb 200° in das Anhydrid $C_{20}H_{14}N_2O_2$ über. Löslich in kalter Sodalösung und Natronlauge.

Anhydrid $C_{20}H_{14}N_2O_2 = C_{14}H_8O_2.N_2H.C_6H_5$. *Bildung*. Bei einstündigem Erhitzen von Diphensäurephenylhydrazid auf 230—250° (GRAEBE, AUBIN, *A.* 247, 274). — Schmelzp.: 150°. Unlöslich in Soda.

Diphenacylessigsäurephenylhydrazid $C_{30}H_{26}N_4O$. *Bildung*. Beim Kochen einer Lösung von Diphenacylessigsäure in verdünnter Essigsäure mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin (KUES, PAAL, *B.* 19, 3148). — Feine Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 164—166°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Natronlauge.

m. *Derivate der Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff.*

Aepfelsäurediphenylhydrazid $C_{16}H_{18}N_4O_3 = (C_6H_5.N_2H_2.CO)_2.C_2H_3.OH$. *Bildung*. Aus Aepfelsäure und 2 Mol. Phenylhydrazin bei 120—140° (BÜLOW, *A.* 236, 195). — Silberglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 213°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig.

Phenylhydrazinoxalessigsäure $C_{10}H_{10}N_2O_4 = CO_2H.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{12}H_{14}N_2O_4 = C_{10}H_9N_2O_4.C_2H_5$. *Bildung*. Aus Oxalessigsäuremonoäthylester und Phenylhydrazin (WISLICENUS, *A.* 246, 325). — Feine Nadeln (aus Alkohol von 90%). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol und in Alkalien. Zerfällt, beim Erhitzen, in Alkohol und Pyrazoloncarbonsäure $C_{10}H_8N_2O_3$.

Diäthylester $C_{14}H_{18}N_2O_4 = C_{10}H_{18}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung*. Aus Oxalessigsäurediäthylester und Phenylhydrazin (WISLICENUS, *A.* 246, 319). — Quadratische Blättchen. Schmelzp.: 76—78°. Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Vitriolöl wird durch $FeCl_3$ intensiv violettroth gefärbt. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Phenylpyrazoloncarbonsäureäthylester $C_{10}H_7N_2O_3.C_2H_5$ (s. u.).

1-Phenyl-5-Pyrazolon-3-Carbonsäure $C_{10}H_8N_2O_3 = CO_2H.C\left\langle\begin{matrix} N.N.C_6H_5 \\ CH_2.CO \end{matrix}\right.$. *Bildung*. Siehe den Aethylester. Entsteht auch beim Erhitzen von Phenylhydrazinoxalessigsäuremonoäthylester (WISLICENUS, *A.* 246, 326). — Sehr feine Nädelchen (aus heifsem Wasser). Zersetzt sich bei 240—250°. Unlöslich in kaltem Wasser und in Aether, leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{12}H_{12}N_2O_3 = C_{10}H_7N_2O_3.C_2H_5$. *Bildung*. Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von Phenylhydrazinoxalessigester mit Wasser (WISLICENUS, *A.* 246, 321). $(CO_2.C_2H_5).C(N_2H.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_2H_5.OH + C_{10}H_7N_2O_3.C_2H_5$. — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 180—182° unter Bräunung. Unlöslich in Wasser. Ziemlich schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt.

Phenylhydrazinmethyloxalessigsäure $C_{11}H_{12}N_2O_4 = CO_2H.C(N_2H.C_6H_5).CH(CH_3).CO_2H$. **Diäthylester** $C_{15}H_{20}N_2O_4 = C_{11}H_{10}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung*. Aus Methyloxalessigsäurediäthylester und Phenylhydrazin (ARNOLD, *A.* 246, 330). — Blättchen. Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zersetzt sich bei 120° in C_2H_6O, Phenylmethylpyrazoloncarbonsäureäthylester $C_{13}H_{14}N_2O_3$ und Propionylameisensäure.

1-Phenyl-4-Methyl-5-Pyrazolon-3-Carbonsäure $C_{11}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix} N : C.CO_2H \\ CO.CH.CH_3 \end{matrix}\right.$. *Bildung*. Siehe den Aethylester (s. u.). Man verseift denselben durch alkoholisches KOH (ARNOLD, *A.* 246, 331). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 220—221°.

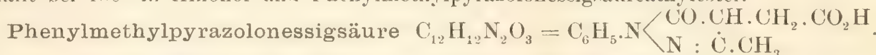
Aethylester $C_{13}H_{14}N_2O_3 = C_{11}H_9N_2O_3.C_2H_5$. *Bildung*. Beim Erhitzen von Phenylhydrazinmethyloxalessigsäurediäthylester auf 120° (ARNOLD). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Phenylhydrazinamidooxalessigsäure $C_{10}H_{11}N_3O_4 = \begin{matrix} NH_2.CH.CO_2H \\ N_2H(C_6H_5):C.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung*. Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Diphenylhydrazindioxyweinsäure $N_2H(C_6H_5):C(CO_2H).C(CO_2H):N_2H(C_6H_5)$ (aus Dioxyweinsäure und Phenylhydrazin), unter Abkühlen, mit Natriumamalgam (TAFEL, *B.* 20, 245). Die farblos gewordene Flüssigkeit

wird sofort durch verdünnte H_2SO_4 gefällt. — Schwer löslich. Unbeständig. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung des Anhydrides $C_{10}H_9N_3O_3$.

Anhydrid $C_{10}H_9N_3O_3$. *Bildung.* Man löst Phenylhydrazinamidooxalessigsäure in Vitriolöl, unter Erwärmen, verdünnt die bräunlich gewordene Lösung mit wässeriger SO_2 und neutralisirt einen Theil der Säure (TAFEL, *B.* 20, 246). — Fettglänzende Blättchen. Unlöslich in heifsem Wasser und Aether, sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton, etwas leichter in $CHCl_3$. Leicht löslich in Vitriolöl, freien und kohlensauren Alkalien. Reducirt HgO, schon in der Kälte und FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen.

Phenylizinacetbernsteinsäurediäthylester $C_{16}H_{22}N_2O_4 = C_{12}H_{12}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen von 2 Thln. Acetbernsteinsäurediäthylester mit 1 Thl. Phenylhydrazin (KNORR, BLANK, *B.* 17, 2051. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 80°. Zerfällt bei 150° in Alkohol und Phenylmethylpyrazolonessigsäureäthylester.



Phenylmethylpyrazolonessigsäure $C_{12}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.N\langle{CO.CH.CH_2.CO_2H \atop N : C.CH_3}$.

Bildung. Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Phenylizinacetbernsteinsäureester auf 150° (KNORR, BLANK, *B.* 17, 2052; *A.* 238, 163). $C_{12}H_{12}N_2O_4(C_2H_5)_2 = C_{12}H_{11}N_2O_3.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Den gebildeten Aethylester verseift man durch Kochen mit Schwefelsäure von 10%. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 178°. Zerfällt bei 200° in CO_2 und Phenyldimethylpyrazolon (Schmelzp.: 117—120°).

Aethylester $C_{14}H_{16}N_2O_3 = C_{12}H_{11}N_2O_3.C_2H_5$. Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 138° (KNORR, BLANK).

Propionondicarbonsäurephenylhydrazid $C_{13}H_{16}N_2O_4 = CO_2H.C_2H_4.C(N_2H.C_6H_5).C_2H_4.CO_2H$. Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 114,5° (MARCKWALD, *B.* 21, 1399). Leicht löslich in Alkalien.

Monoäthylester $C_{15}H_{20}N_2O_4 = C_{13}H_{15}N_2O_4.C_2H_5$. Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 112° (M., *B.* 20, 1402). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol und in Alkalien.

Diäthylester $C_{17}H_{24}N_2O_4 = C_{13}H_{14}N_2O_4(C_2H_5)_2$. Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 66° (MARKWALD, *B.* 20, 2815; 21, 1398). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

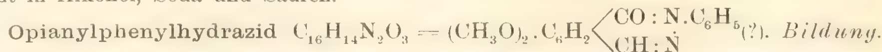
Krokonphenylhydrazid $C_{11}H_8N_2O_4 = C_6H_5.N_2H.C_5O_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Krokonsäuresalzes mit salzsaurem Phenylhydrazin (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 774). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Zweibasische Säure. — $K_2.C_{11}H_6N_2O_4$. Fast schwarze, kupferglänzende Nadeln. Löst sich leicht in Wasser mit brauner Farbe.

Methronsäurehydrazon $C_{11}H_{14}N_2O_4$. *Bildung.* Bei $^3/_4$stündigem Erhitzen auf 100° von Methronsäure $C_8H_8O_5$ mit überschüssigem Phenylhydrazin (FITTIG, EYNERN, *A.* 250, 188). — Faserige Masse (aus Alkohol). Schmilzt bei 211—212° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Löslich in kalter Sodalösung.

Aethylester $C_{16}H_{18}N_2O_4 = C_{14}H_{13}N_2O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Methronsäuremonoäthylester und Phenylhydrazin (FITTIG, EYNERN). - Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 133—134°. Ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol, unlöslich in kalter Natronlauge.

Phenylizinmethylketodehydroheptamethylen-Dicarbonsäure $C_{16}H_{18}N_2O_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer warmen, wässerigen Lösung der Säure $C_{10}H_{12}O_5$ mit Phenylhydrazinacetat (PERKIN, OBREMSKY, *B.* 19, 2053). — Gelber, flockiger Niederschlag. Schmelzp.: 192°.

Derivat der Benzoylisobernsteinsäure $C_{17}H_{16}N_2O_4 = C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.CH(CO_2H)_2$. Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 120° (KUES, PAAL, *B.* 18, 3325). Fast unlöslich in Benzol, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, Soda und Säuren.



Opianylphenylhydrazid $C_{16}H_{14}N_2O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CO : N.C_6H_5 \atop CH : N}$ (?). *Bildung.*

Beim Vermischen der heifsen, wässerigen Lösungen von äquivalenten Mengen Opiansäure, salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (LIEBERMANN, *B.* 19, 764). $C_{10}H_{10}O_5 + C_6H_5.N_2H_3 = C_{16}H_{14}N_2O_3 + 2H_2O$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Alkalien. Kann mit Vitriolöl, ohne Zersetzung, auf 130° erhitzt werden.

Diphenylhydrazonopiansäure $C_{22}H_{20}N_2O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H).CH : N.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) Opiansäure, (1 Mol.) salzsaurem a-Diphenylhydrazin, (1 Mol.) Natriumacetat und etwas HCl (BISTRZYCKI, *B.* 21, 2519). — Gelbe Krystalle (aus Eis-

essig). Schmelzp.: 171—172°. Fast unlöslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol und in verdünnten Alkalien (mit gelber Farbe). — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Schwer löslich in kochendem Wasser.

Normethylnitroopiansäurephenylhydrazin $C_{15}H_{13}N_3O_6 = CH_3O.C_6H(NO_2)(OH, CO_2H).CH:N_2H.C_6H_5[CO_2H.OH.OCH_3.H.NO_2.CH]$. *Bildung.* Beim Vermischen einer 60° warmen Lösung von 1 Thl. Normethylnitroopiansäure mit 1 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (ELBEL, *B.* 19, 2308). Man behandelt den gebildeten rothen Niederschlag mit Aceton und fällt die Acetonlösung durch Wasser. — Rothe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 178—179°. Verliert leicht 1 Mol. H_2O, dabei in Normethylnitroopianphenylhydrazid übergehend.

Normethylnitroopianphenylhydrazid $C_{15}H_{11}N_3O_5$ = $\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\!\!>C_6H(NO_2)\!<\!\begin{matrix}CO.N.C_6H_5\\CH:\dot{N}\end{matrix}$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Nitroopianphenylhydrazid mit alkoholischem Kali (LIEBERMANN, *B.* 10, 2277). Beim Kochen von Normethylnitroopiansäurephenylhydrazin mit Eisessig (ELBEL, *B.* 19, 2309). — Citronengelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 191°. Löslich in verdünnter Kalilauge. – $K.C_{15}H_{10}N_3O_5$. Orangerothe Flocken. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol.

Nitroopiansäurephenylhydrazid $C_{16}H_{15}N_3O_6 = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)(CO_2H).CH:N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Nitroopiansäure und Phenylhydrazin (LIEBERMANN, *B.* 19, 764). — Karminrothe Nadeln. Schmelzp.: 184°. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Verliert beim Erwärmen oder auch beim Auflösen in Vitriolöl oder in konc. HCl 1 Mol. Wasser.

Nitroopianphenylhydrazid $C_{16}H_{13}N_3O_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Nitroopiansäurephenylhydrazid mit Eisessig (LIEBERMANN, *B.* 19, 765). — Gelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 173°. Unlöslich in Alkalien, löslich in heifser, rauchender Salzsäure. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Vitriolöl oder mit rauchender Salzsäure auf 130° oder mit PCl_5 auf 160°. Zersetzt sich, bei kurzem Kochen mit alkoholischem Kali, unter Bildung von Normethylnitroopianphenylhydrazid.

Diphenylhydrazonnitroopiansäure $C_{22}H_{19}N_3O_6 = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)(CO_2H).CH:N.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Nitroopiansäure, salzsaurem a-Diphenylhydrazin und (2 Mol.) Natriumacetat (BISTRZYCKI, *B.* 21, 2520). — Krystallisirt aus Alkohol in alkoholhaltigen, orangefarbenen, glänzenden Prismen, die, an der Luft, rasch den Alkohol verlieren. Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Ligroïn. schwer löslich in Aether und Benzol, leicht in heifsem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + xH_2O$. Rothe, mikroskopische Nadeln.

Normethylamidoopianphenylhydrazid $C_{15}H_{13}N_3O_3$ = $\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\!\!>C_6H(NH_2)\!<\!\begin{matrix}CO.N.C_6H_5\\CH:\dot{N}\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Kochen von Normethylnitroopianphenylhydrazid 1 Stunde lang mit NH_3 und 9—10 Thln. Eisenvitriol (ELBEL, *B.* 19, 2310). Man lässt erkalten und kocht den abfiltrirten Niederschlag mit Alkohol aus. — Prismen.

Amidoopianphenylhydrazid $C_{16}H_{15}N_3O_3 = (CH_3O)_2.C_6H(NH_2)\!<\!\begin{matrix}CO:N.C_6H_5\\CH:\dot{N}\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Nitroopianphenylhydrazid mit Zinn und rauchender Salzsäure, unter Abkühlen (LIEBERMANN, *B.* 19, 2276). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 137—143°. Leicht löslich in Alkohol. Oxydirt sich theilweise an der Luft zu Amidohemipinphenylhydrazid.

Amidohemipinphenylhydrazid $C_{16}H_{13}N_3O_3 = (CH_3O)_2.C_6H\!\begin{matrix}\diagup CO.N.C_6H_5\\ - C:\dot{N}\\ \diagdown \dot{N}H\end{matrix}$. *Bildung.* Man kocht einige Stunden lang 10 Thle. Azoopiansäure mit 30—40 Thln. Alkohol und der Lösung von 7 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin und 10 Thln. krystallisirtem Natriumacetat in 80—100 Thln. Wasser (LIEBERMANN, *B.* 19, 2275). — Kleine, honiggelbe, glasglänzende, tetragonale (FOCK, *B.* 19, 2275) Pyramiden (aus Alkohol). Schmelzp.: 222°. Schwer löslich in Alkohol.

m-Nitrophenylparakonsäurephenylhydrazid $C_{17}H_{15}N_3O_5$ = $C_6H_4(NO_2).CH.CH(CO_2H).CH_2.C:N.NH(C_6H_5)$ (CH und C über O verbunden). *Bildung.* Aus m-Nitrophenylparakonsäure und Phenylhydrazin bei 130° (SALOMONSON, *R.* 6, 19). — Schmilzt unter Zersetzung bei 130—132°.

Derivat der α-Phenylglyoxyl-o-Carbonsäure $C_{15}H_{10}N_2O_3$ = $C_6H_5.N_2\!<\!\begin{matrix}C(CO_2H)\\CO\end{matrix}\!>C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer salzsauren Lösung von Phenylglyoxylcarbonsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin (HENRIQUES, *B.* 21, 1610). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 214—215°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol

und Aether, ziemlich leicht in heißem Eisessig, leicht in Alkalien und Soda. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und das Phenylhydrazinderivat $C_{14}H_{10}N_2O$ der Aldehydophtalsäure.

Methyläther $C_{16}H_{12}N_2O_3 = C_{15}H_9N_2O_3.CH_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114° (HENRIQUES).

Phenylhydrazinbenzoylessigcarbonsäure $C_{16}H_{12}N_2O_3 =$ $C_6H_4\langle{}^{C(N_2.C_6H_5).CH_2.CO_2H}_{CO}$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenylhydrazinacetophenoncarbonsäure, beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzoylessig-o-Carbonsäure $C_{10}H_8O_5$ mit Phenylhydrazin und etwas Essigsäure (ROSER, *B.* 18, 803). Man behandelt das Produkt mit Wasser und Natronlauge, wobei das Derivat der Acetophenoncarbonsäure ungelöst bleibt. Die alkalische Lösung fällt man durch HCl. — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt gegen 160° unter Abspaltung von CO_2. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Einbasische Säure. — $Ca(C_{16}H_{11}N_2O_3)_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Phenylhydrazinphenyloxalessigsäure $C_{16}H_{14}N_2O_4 = CO_2H.C(N_2H.C_6H_5).CH(C_6H_5).CO_2H$.

Diäthylester $C_{20}H_{22}N_2O_4 = C_{16}H_{12}N_2O_4.(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Phenylhydrazin und Phenyloxalessigsäurediäthylester (dargestellt aus Diäthyloxalat, Phenylessigsäureester und Natriumäthylat) (WISLICENUS, *A.* 246, 341). Glänzende Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 69—70°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Die Lösung in Vitriolöl wird durch wenig $FeCl_3$ intensiv violettroth gefärbt.

Phenylhydrazin-β-Benzoylpropioncarbonsäure $C_{17}H_{14}N_2O_3 =$ $C_6H_4\langle{}^{C.CH_2.CH_2.CO_2H}_{CO>N_2.C_6H_5}$. *Bildung.* Durch Erwärmen einer, mit Essigsäure versetzten, Lösung des Anhydrids der β-Benzoylpropioncarbonsäure $C_{11}H_{10}O_5$ in Natronlauge mit Phenylhydrazin (ROSER, *B.* 18, 804). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210°. Wenig löslich in Wasser. — $Ca(C_{17}H_{13}N_2O_3)_2 + H_2O$. Nadeln. — Ag.Ā. Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Phenylhydrazinphenylacetbernsteinsäurediäthylester $C_{22}H_{26}N_2O_4 = C_6H_5.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CO_2.C_2H_5).C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *Bildung.* Beim Aufkochen einer alkoholischen Lösung von Phenylacetbernsteinsäurediäthylester $C_{12}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ mit essigsaurem Phenylhydrazin (WELTNER, *B.* 18, 792). — Glänzende, dünne Blättchen. Schmelzp.: 149°.

Derivat der Benzylacetessigester-o-Carbonsäure $C_{20}H_{22}N_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5).C(CH_3).N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen der Benzylacetessigester-o-Carbonsäure $C_{12}H_{11}O_5.C_2H_5$, gelöst in absolutem Alkohol, mit Phenylhydrazin (BÜLOW, *A.* 236, 193). — Feine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2, schwerer in Benzol. Zersetzt sich, beim Erhitzen, in Alkohol und einen Körper $C_{18}H_{16}N_2O_3$, der ein Krystallpulver bildet, bei 228—229° schmilzt und sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löst, leichter in Eisessig.

Derivat der α-Aethyl-β-Benzoylisobernsteinsäure $C_{25}H_{26}N_4O_3 = C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.C(C_2H_5)(CO_2H).CO.N_2H_2.C_6H_5$. Feine Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 132° (DITTRICH, PAAL, *B.* 21, 3456). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Phenylhydrazinfilixsäure $C_{38}H_{40}N_8O = (C_6H_5.N_2H)_4.C_{14}H_{16}O$. *Bildung.* Beim Kochen der ätherischen Lösung von Filixsäure und Phenylhydrazin (DACCOMO, *B.* 21, 2965). — Rothe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 198°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{48}H_{56}N_4O_2S_2 = CO_2H.C_{23}H_{33}(S.C_6H_5)_2(N_2H.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer essigsauren Lösung des Thiophenolderivates der Dehydrocholsäure mit Phenylhydrazin (MYLIUS, *B.* 20, 1981). — Nadeln. Zersetzt sich bei 210—220°, unter Abspaltung von Thiophenol. Fast unlöslich in Alkohol und Eisessig.

Phenylhydrazinphtalylacetessigsäureäthylester $C_{20}H_{18}N_2O_4 =$ $C_6H_4\langle{}^{C_C.(CO_2.C_2H_5).C(CH_3)}_{CO>O\qquad N_2H.C_6H_5}$. *Bildung.* Bei vorsichtigem Vermischen von Phtalylacetessigester $C_{12}H_7O_5.C_2H_5$ mit Phenylhydrazin (BÜLOW, *A.* 236, 189). Derbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 238—239°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2, leichter in absolutem Alkohol und Eisessig.

Derivat der Benzhydroldicarbonsäure $C_{21}H_{16}N_2O_3$. *Bildung.* Bei 3-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade einer alkoholischen Lösung von 2 g des Anhydrids der Benzhydroldicarbonsäure mit 3 g Phenylhydrazin (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 241). Man fällt mit salzsäurehaltigem Wasser. — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol) Unlöslich in Soda, löslich in Natron; beim Erhitzen mit Natron erfolgt Zerlegung unter Abspaltung von Benzhydroldicarbonsäure. Vitriolöl und Eisenchlorid liefern eine intensive rothviolette Färbung.

Derivate der o-Benzophenondicarbonsäure. a. **Verbindung** $C_{21}H_{18}N_2O_5 = (CO_2H.C_6H_4)_2.C(OH).N_2H_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Fällen einer heifsen, alkoholischen Lösung von o-Benzophenondicarbonsäure mit einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 252). — Lange, gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 155°, dabei in die Verbindung $C_{21}H_{14}N_2O_3$ übergehend. Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

b. **Verbindung** $C_{21}H_{14}N_2O_3 = \overline{CO.C_6H_4.C}\langle{}^{C_6H_4.CO}_{N_2H(C_6H_5)}\rangle O$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{21}H_{18}N_2O_5$ auf 155°; beim Eintröpfeln von Phenylhydrazin in eine warme, alkoholische Lösung von o-Benzophenondicarbonsäureanhydrid (GRAEBE, JUILLARD). — Krystalle. Schmelzp.: 230°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in NH_3 und Soda.

Pyrenphenylhydrazinsäure $C_{21}H_{14}N_2O_4 + 2H_2O = (CO_2H)_2.C_{12}H_6.C.N_2H.C_6H_5 + 2H_2O$. *Bildung.* Durch Versetzen von pyrensaurem Natrium mit salzsaurem Phenylhydrazin (BAMBERGER, PHILIP, *A.* 240, 176). — Messinggelbe, glänzende Blättchen. Bräunt sich bei 70—80° und ist bei 100° ganz schwarz. Reducirt, schon in der Kälte, Silberlösung. — $Ba.C_{21}H_{12}N_2O_4$ (im Vakuum getrocknet). Braungelber, flockiger Niederschlag.

n. *Derivate der Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff.*

Phenylhydrazinmesoxalsäure $C_9H_8N_2O_4 = NH(C_6H_5).N:C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Mesoxalsäure und salzsaurem Phenylhydrazin (ELBERS, *A.* 227, 355). — Krystalle. Schmelzp.: 158—164°. Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in Aether. Durch Natriumamalgam wird Anilin abgespalten.

Weinsäurediphenylhydrazid $C_{16}H_{18}N_4O_4 = (C_6H_5.N_2H_2.CO)_2(CH.OH)_2$. *Bildung.* Aus Weinsäure und 2 Mol. Phenylhydrazin bei 120—140° (BÜLOW, *A.* 236, 195). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 226°.

Derivat des Ketipinsäureesters $C_{22}H_{26}N_4O_4 = (CO_2.C_2H_5).CH_2.C(N_2H.C_6H_5).C(N_2H.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Feine hellgelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 160 bis 180° unter Zersetzung (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* 249, 199). Unlöslich in Aether, schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in warmem $CHCl_3$.

Oxallävulinsäurephenylhydrazid $C_{13}H_{12}N_2O_4 + H_2O$. *Bildung.* Siehe den Diäthylester (W. WISLICENUS, *B.* 21, 2586). Man verseift den Ester durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Soda.

Diäthylester $C_{17}H_{20}N_2O_4 = C_{13}H_{10}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von Oxallävulinsäureester mit Phenylhydrazin (W. WISLICENUS, *B.* 21, 2585). — Seideglänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 83—84°. Unlöslich in Wasser und in verdünnter Natronlauge, leicht löslich in Aether, Benzol und in heifsem Alkohol.

Derivat des Diacetyladipinsäureesters $C_{26}H_{34}N_4O_4 =$
$CH_2.CH(CO_2.C_2H_5).C(CH_3).N_2H.C_6H_5$
$\dot{C}H_2.CH(CO_2.C_2H_5).C(CH_3):N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylendimethyloxychinizin, beim Erwärmen gleicher Gewichtstheile Diacetyladipinsäurediäthylester und Phenylhydrazin auf 100° (PERKIN, OBREMSKY, *B.* 19, 2049). $C_{10}H_{12}O_6(C_2H_5)_2 + 2C_6H_5.N_2H_3 = C_{26}H_{34}N_4O_4 + 2H_2O$. Beim Auskochen des Produktes mit Holzgeist löst sich nur der Ester $C_{26}H_{34}N_4O_4$. — Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Säuren. Zerfällt bei höherer Temperatur in Alkohol und Aethylendimethyloxychinizin.

b. **Aethylendimethyloxychinizin** $C_{22}H_{22}N_4O_2 = \frac{C_6H_4.N_2H:C.CH_3 \quad CH_3:C.N_2H.C_6H_4}{CO.CH.CH_2.CH_2.CH.CO}$. *Bildung.* Siehe den Ester $C_{26}H_{34}N_4O_4$ (s. o.). Entsteht auch beim Erhitzen dieses Esters oberhalb 145° (PERKIN, OBREMSKY, *B.* 19, 2050). $C_{26}H_{34}N_4O_4 = C_{22}H_{22}N_4O_2 + 2C_2H_5.OH$. — Kleine Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 250°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkalien und Säuren.

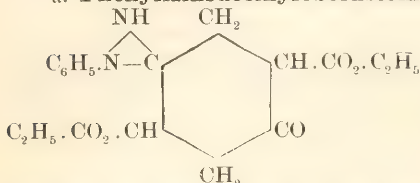
Derivate der Diacetbernsteinsäure. **Phenyldimethylpyridazindicarbonsäureester** $C_{14}H_{12}N_2O_4(C_2H_5)_2$ s. Bd. III, S. 653.

Diphenylizindiacetbernsteinsäurediäthylester $C_{24}H_{30}N_4O_4 =$
NH
$\dot{N}C_6H_5\rangle C.CH_3C(CH_3)\langle{}^{NH}_{\dot{N}C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung
$\dot{C}H$——$\dot{C}H$
$CO_2.C_2H_5CO_2.C_2H_5$
von Diacetbernsteinsäureester mit salzsaurem Phenylhydrazin oder besser durch Zusammen-

schmelzen gleicher Theile Phenylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester bei 100° (KNORR, BÜLOW, *B.* 17, 2058). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien und Säuren. Zerfällt, beim Erhitzen mit Toluol auf 180°, in Alkohol und Dimethyloxychinizin.

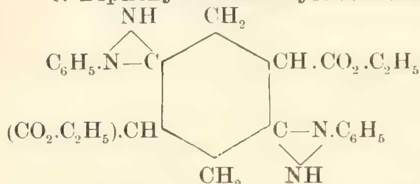
Phenylhydrazin und Succinylbernsteinsäurediäthylester. Erwärmt man eine alkoholische Lösung dieser Körper kurze Zeit auf dem Wasserbade, so entsteht Dichinizinohydrobenzol, neben wenig Phenylizinsuccinylobernsteinsäureester. Erhitzt man aber 1 Mol. Succinylbernsteinsäureester mit 2 Mol. Phenylhydrazin, unter Zusatz von Toluol und etwas Essigsäure, einige Stunden lang, so entstehen ebenfalls jene 2 Körper und daneben Diphenylizinsuccinylobernsteinsäureester und Phenylizinchinizinohydrobenzolcarbonsäureester (KNORR, BÜLOW, *B.* 17, 2054).

a. **Phenylizinsuccinylobernsteinsäure-Diäthylester** $C_{18}H_{22}N_2O_5$ =



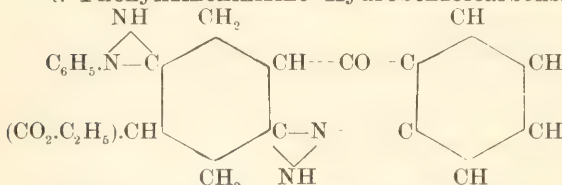
. *Bildung.* Siehe oben. Man behandelt das Produkt mit Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser (KNORR, BÜLOW, *B.* 17, 2054). — Verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 159—160°.

b. **Diphenylizinsuccinylobernsteinsäure-Diäthylester** $C_{24}H_{28}N_4O_4$ =



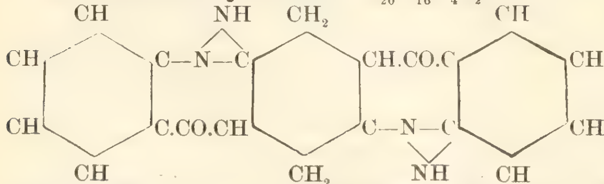
. *Bildung.* Siehe oben. Wird von den gleichzeitig gebildeten Produkten durch Auskochen mit Alkali befreit (KNORR, BÜLOW, *B.* 17, 2055). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 205—206°. Löslich in Säuren mit karminrother Farbe.

c. **Phenylizinchinizino-Hydrobenzolcarbonsäure-Aethylester** $C_{22}H_{22}N_4O_3$ =



. *Bildung.* Siehe oben. Wird von den gleichzeitig entstandenen Körpern durch Auskochen mit Toluol getrennt (KNORR, BÜLOW, *B.* 17, 2055). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 211—212°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkali mit gelber, in Säuren mit schwach rosa Farbe. Sehr leicht oxydirbar. Die saure Lösung färbt sich durch HNO_2 smaragdgrün.

d. **Dichinizinohydrobenzol** $C_{20}H_{16}N_4O_2$ =



. *Bildung.* Siehe oben (vgl. KNORR, *B.* 17, 551). — *Darstellung.* Man kocht 1 Tag lang Succinylobernsteinsäurediäthylester mit einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin (KNORR, BÜLOW, *B.* 17, 2055). — Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich erst oberhalb 300°, ohne zu schmelzen, unter Abgabe purpurrother Dämpfe und eines blauen Sublimates. Löst sich in Kali und Ammoniak mit purpurrother Farbe und wird daraus durch CO_2 gefällt. Löst sich in koncentrirten Säuren und wird daraus durch Wasser ausgefällt. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Liefert bei der Oxydation (durch HNO_2) Dichinizinohydrobenzolblau.

Dimethylderivat $C_{22}H_{20}N_4O_2 = C_{20}H_{14}N_4O_2(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Kochen der Lösung von Dichinizinohydrobenzol in Holzgeist mit Methyljodid und NaOH (KNORR, BÜLOW, *B.* 17, 2056). — Gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Säuren, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Toluol; schwer löslich oder unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Die Lösung in $CHCl_3$ fluorescirt wie Uranglas. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen.

Dichinizinohydrobenzolblau $C_{20}H_{14}N_4O_2$. *Bildung.* Beim Ansäuern einer mit $NaNO_2$ versetzen, alkalischen Lösung von Dichinizinohydrobenzol (KNORR, BÜLOW, *B.* 17, 2056). — Blaue Flocken. Löslich in $CHCl_3$. Sublimirt theilweise unzersetzt unter Bildung eines purpurrothen Dampfes.

Phenylhydrazinhydrophtalyloxalsäure $C_{16}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H\\ CO.O\end{matrix}\right.$.

Aethylester $C_{18}H_{16}N_2O_4 = C_{16}H_{11}N_2O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 2 Thln. Hydrophtalyloxalsäureäthylester $C_{10}H_5O_5.C_2H_5$ mit 1 Thl. Phenylhydrazin (WISLICENUS, *A.* 246, 344). — Glänzende, feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157—159°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und in Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Wasser und Alkalien. Die Lösung in Vitriolöl wird durch wenig $FeCl_3$ intensiv rothviolett gefärbt.

Phenylhydrazinäthylendibenzoylcarbonsäure $C_{30}H_{22}N_4O_2 = C_2H_4[-C(N_2.C_6H_5).C_6H_4.CO]_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Aethylendibenzoylcarbonsäure $C_{18}H_{14}O_6$ mit Alkohol und Phenylhydrazin (ROSER, *B.* 18, 804). — Kurze Prismen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 236—237°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert.

o. *Derivate der Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff.*

Glykuronsäurederivat $C_{42}H_{48}N_{10}O_{10}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. glykuronsaurem Kalium mit 2 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Thln. Natriumacetat und 20 Thln. Wasser (THIERFELDER, *H.* 11, 395). — Hellgelbe amorphe Masse. Schmelzp.: 114—115°.

Phenyl-5-Pyrazolon-3-Carbon-4-Essigsäure $C_{12}H_{10}N_2O_5 + H_2O =$ $C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}N : C.CO_2H\\ CO.CH.CH_2.CO_2H\end{matrix}\right. + H_2O$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von Oxalbernsteinsäuretriäthylester mit Phenylhydrazin auf 170° (W. WISLICENUS, *B.* 22, 888). $C_6H_3O_7(C_2H_5)_3 + C_6H_5.N_2H_3 = C_{12}H_8N_2O_5(C_2H_5)_2 + C_2H_5.OH + H_2O$. Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali. — Glänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 228—229°. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelviolett gefärbt.

Diäthylester $C_{16}H_{18}N_2O_5 = C_{12}H_8N_2O_5(C_2H_5)_2$. Haarfeine Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 128—130° (WISLICENUS). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, in Alkalien und in rauchender Salzsäure.

p. *Derivate der Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff.*

Phenylhydrazindioxyweinsäure (Phenylizindioxyweinsäure) $C_{10}H_8N_2O_5 = C_6H_5.N_2H : C(CO_2H).CO.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen eines Gemisches aus 20 g dioxyweinsaurem Natrium, gelöst in 30 ccm Salzsäure (von 18%) und der Lösung von 10 g salzsaurem Phenylhydrazin in 300 ccm Wasser (LOCHER, Dissertation [1887] S. 14). — Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 173—174°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in CS_2 und Aether, schwer in Benzol, leicht in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Zersetzt sich, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, unter Abspaltung von Phenylhydrazin. Verbindet sich mit Phenylhydrazin in der Wärme. — $Ba.C_{10}H_6N_2O_5 + 4H_2O$ (im Exsiccator getrocknet). Hellgelber Niederschlag, löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Orangegelber Niederschlag.

Phenylosazondioxyweinsäure (Diphenylizindioxyweinsäure) $C_{16}H_{14}N_4O_4 = [C_6H_5.N_2H : C(CO_2H)-]_2$. *Bildung.* Man giefst die Lösung von 30 g salzsaurem Phenylhydrazin in 500 ccm Wasser in die Lösung von 20 g Dioxyweinsäure in 80 ccm Salzsäure (von 18%) und digerirt das Gemisch ½ Stunde lang (LOCHER, Dissertation, S. 20). — Mikroskopische Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 194—196°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in (warmem) Alkohol und Benzol. Wird von Natriumamalgam zu Phenylhydrazinamidooxalessigsäure $N_2H(C_6H_5).C_2H(NH_2)(CO_2H)_2$ reducirt. Geht, beim Umkrystallisiren aus Eisessig, in das Anhydrid $C_{16}H_{12}N_4O_3$ (s. u.) über. — Das neutrale Ammoniaksalz wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol, in hellgelben Blättchen gefällt. Es verliert, schon an der Luft, NH_3. Beim Erwärmen der Lösung fällt das

saure Salz $NH_4.C_{16}H_{13}N_4O + H_2O$ (über $CaCl_2$ getrocknet) in schwerlöslichen, rothen Nädelchen aus. — $Ba.C_{16}H_{12}N_4O_4 + 4H_2O$. Gelb, amorph. — $Ag_2.C_{16}H_{12}N_4O_4$ (über H_2SO_4 getrocknet). Ziegelrother Niederschlag, erhalten durch Fällen einer heifsen, wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$.

Anhydrid (Phenylhydrazinketo-Phenylpyrazoloncarbonsäure) $C_{16}H_{12}N_4O_3 = C_6H_5.N\langle{}^{CO.C:N.NH.C_6H_5}_{N:C.CO_2H}$. *Bildung.* Beim Fällen einer alkalischen Lösung von Phenylosazondioxyweinsäure mit Essigsäure oder beim Umkrystallisiren jener Säure aus Eisessig (KNORR, *B.* 21, 1204; vgl. ZIEGLER, LOCHER, *B.* 20, 839). — Rothe, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 230—232° unter Verlust von 1 Mol. CO_2. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Eisessig und Vitriolöl. — $Ag.\bar{A}$. Zinnoberrother Niederschlag (LOCHER).

Disulfonsäure $C_{16}H_{14}N_4S_2O_{10} = SO_3H.C_6H_4.N_2H:C(CO_2H).C(CO_2H):N_2H.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Das Natriumsalz $C_{16}H_{12}N_4O_4(SO_3Na)_2$ entsteht beim Erwärmen von 10 g p-Phenylhydrazinsulfonsäure, gelöst in 40 ccm Wasser und genügend Natronlauge, mit 5 g dioxyweinsaurem Natrium, gelöst in 10 ccm H_2O und in 10 ccm HCl (ZIEGLER, LOCHER, *B.* 20, 840). — Das Natriumsalz ist ein orangegelbes Pulver, das sich leicht in Wasser löst, aber nicht im Alkohol. Es dient (als Tartrazin) zum Gelbfärben der Wolle.

Phenylizin-Dioxyweinsäurediphenylhydrazin $C_{22}H_{18}N_4O_4 = CO_2H.C(N_2H.C_6H_5).C[N_2(C_6H_5)_2].CO_2H$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von Phenylhydrazindioxyweinsäure in Soda mit salzsaurem Diphenylhydrazin und etwas verdünnter HCl (bis zu stark saurer Reaktion) und erhitzt auf dem Wasserbade (LOCHER, Dissertation, S. 18). — Ziegelroth. Schmilzt gegen 115° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether.

Tetraphenylizindioxyweinsäure $C_{28}H_{22}N_4O_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 10 g dioxyweinsaurem Natrium, gelöst in 10 ccm Salzsäure (von 18%) mit der Lösung von 20 g salzsaurem Diphenylhydrazin in 500 ccm Wasser (ZIEGLER, LOCHER, *B.* 20, 841). — Gelbliche Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 177° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und CS_2, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. — $Ag_2.C_{28}H_{20}N_4O_4$. Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Anhydrid $C_{28}H_{20}N_4O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetraphenylizindioxyweinsäure mit Essigsäureanhydrid (LOCHER, Dissertation, S. 35). — Rubinrothe Prismen mit grünem Flächenschimmer. Schmilzt unter Zersetzung bei 218—220°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, weniger in Alkohol und Aether. Wird durch Natron leicht in die Säure $C_{28}H_{22}N_4O_4$ zurück verwandelt. Liefert mit trocknem NH_3 die Verbindung $C_{28}H_{23}N_5O_3$. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

Imid $C_{28}H_{23}N_5O_3$ oder $C_{28}H_{21}N_5O_2 = NH[CO.C:N_2(C_6H_5)_2]_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem NH_3 in eine Lösung des Anhydrids $C_{28}H_{20}N_4O_3$ (s. o.) in $CHCl_3$ (ZIEGLER, LOCHER, *B.* 20, 844). — Rhomboëder. Schmelzp.: 191—192°. Unlöslich in starkem Alkohol und in Natronlauge.

Derivat der Zuckersäure $C_{18}H_{22}N_4O_6 = (CH.OH)_4(CO.N_2H_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Zuckersäure mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (MAQUENNE, *Bl.* 48, 721). — Schmilzt unter Zersetzung gegen 210°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in warmer alkoholischer Kalilauge.

Identisch mit Metazuckersäurediphenylhydrazid (s. u.).

Derivate der Metazuckersäure $C_6H_{10}O_8$. a. **Monophenylhydrazid** $C_{12}H_{14}N_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Metazuckersäureanhydrid in eine kalte Lösung von 1 Thl. salzsaurem Phenylhydrazin und $1\frac{1}{2}$ Thln. Natriumacetat in 10 Thln. Wasser (KILIANI, *B.* 20, 2713). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 190 bis 192° unter Zersetzung.

b. **Diphenylhydrazid** $C_{18}H_{22}N_4O_6$. *Bildung.* Entsteht, wie das Monophenylhydrazid, aber unter Anwendung von kochendem Wasser (KILIANI). — Mikroskopische Blättchen. Schmilzt bei 212—214° unter Zersetzung. Aeufserst schwer löslich in kochendem Wasser und Alkohol.

Schleimsäurediphenylhydrazid $C_{18}H_{22}N_4O_6 = (C_6H_5.N_2H.CO)_2.C_4H_4(OH)_4$. *Bildung.* Aus Schleimsäure und 2 Mol. Phenylhydrazin bei 120—140° (BÜLOW, *A.* 236, 196). — Blättchen (aus Phenylhydrazin). Schmilzt bei 238—240° unter Zersetzung (MAQUENNE, *Bl.* 48, 721). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht in siedendem Phenylhydrazin.

Derivat der Biliansäure $C_{36}H_{46}N_4O_6 = C_{24}H_{34}O_6(N_2H.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Eisessiglösung von Biliansäure mit Phenylhydrazin (MYLIUS, *B.* 20, 1985). — Nadeln. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Essigsäure und in heifsem Alkohol. Löslich in Alkalien. Verbindet sich mit Basen.

Derivat des Anhydrids der **Aldehydgalaktonsäure** $C_{13}H_{16}N_2O_6 = C(N_2H.C_6H_5)H.[CH.OH]_2.CH[CH.OH]_2.CO$ (O-Brücke). Mikroskopische Säulen. Schmilzt unter Zersetzung bei 166° (KILIANI, *B.* 22, 1385). Schwer löslich.

Derivat des Dioxychinondicarbonsäurediäthylesters $C_{24}H_{28}N_4O_8 = (OH)_2.C_6O_2(CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_6H_5.N_2H_3$. *Bildung.* Aus Dioxychinondicarbonsäurediäthylester $C_8H_2O_8(C_2H_5)_2$ und Phenylhydrazin in der Kälte oder bei einstündigem Kochen von Dioxychinonhydrodicarbonsäurediäthylester $C_8H_4O_8(C_2H_5)_2$, gelöst in Alkohol, mit Phenylhydrazin (BÖNIGER, *B.* 22, 1290). — Goldgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Liefert, bei 2—3stündigem Kochen mit Dioxychinondicarbonsäurediäthylester, den Körper $C_{20}H_{12}N_4O_4.C_6H_5(N_2H_3)$.

Dioxybenzodiphenyldipyrazolon $C_{20}H_{12}N_4O_4 = C_6H_5.N.CO.C:C(OH).C \; N$ / $N \; C.C(OH):C.CO.N.C_6H_5$. *Bildung.* Das Phenylhydrazinsalz dieses Körpers entsteht bei 2—3stündigem Kochen von Dioxychinondicarbonsäureester mit (Alkohol und) überschüssigem Phenylhydrazin (BÖNIGER, *B.* 22, 1291). Man filtrirt, verdünnt das Filtrat mit dem 20fachen Volumen Wasser und fällt mit Essigsäure das Phenylhydrazinsalz. Dieses wird mit konc. HCl gekocht und die Lösung durch Wasser gefällt. — Rothbraunes Pulver. Zersetzt sich von 125° an und schmilzt gegen 150°. — $C_{20}H_{12}N_4O_4.2NH_3$. Ockerfarbiges Pulver. Scheidet sich zunächst aus bei der Darstellung des Phenylhydrazinsalzes des Dioxydiphenylpyrazolons. Zersetzt sich oberhalb 220°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und in siedendem Alkohol. — Phenylhydrazinsalz $C_{20}H_{12}N_4O_4.C_6H_8N_2$. Karminrothes Pulver. Zersetzt sich bei 130—140°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich mit intensiv rother Farbe in Alkohol, Aether und Benzol. Auch die Lösung in Vitriolöl ist roth.

Derivat des Hydrochinontetracarbonsäureesters $C_{26}H_{22}N_4O_6 = (CO_2.C_2H_5)_2.C_6H_2.(N_2.CO.C_6H_5)_2$ *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 100° einer alkoholischen Lösung von Hydrochinontetracarbonsäuretetraäthylester mit Phenylhydrazin (NEF, *Am.* 11, 8). — Gelbe Flocken (aus Aether). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol. Löslich in Alkalien mit rother Farbe.

Sulfonsäurederivate des Phenylhydrazins.

Phenylbenzolsulfazid $C_{12}H_{12}N_2SO_2 = C_6H_5.N_2H_2.SO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen äquivalenter Mengen Benzolsulfonsäurechlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und Phenylhydrazin (in Aether gelöst) (E. FISCHER, *B.* 8, 1007). Beim Versetzen der sauren Lösung eines Diazobenzolsalzes mit einer koncentrirten, wässerigen Lösung von SO_2 (KÖNIGS, *B.* 10, 1531). $2C_6H_5.N_2Cl + 3SO_2 + 4H_2O = C_{12}H_{12}N_2SO_2 + N_2 + 2H_2SO_4 + 2HCl$. Benzolsulfinsaures Diazobenzol $C_6H_5N_2.SO_2.C_6H_5$ wird, in alkoholischer Lösung, mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt (KÖNIGS). Entsteht, neben Oxyphenyldisulfid $C_6H_5.SO_2.S.C_6H_5$, beim Erwärmen von Benzolsulfinsäure mit Phenylhydrazin und konc. HCl (ESCALES, *B.* 18, 894). — *Darstellung.* Man löst Anilin in überschüssigem, mit SO_2 gesättigtem, Alkohol, kühlt unter 0° ab, trägt allmählich eine koncentrirte Lösung von KNO_2 ein und giefst von Zeit zu Zeit von der alkoholischen Lösung von SO_2 nach, so dass immer überschüssige SO_2 vorhanden ist. Dann lässt man 24—36 Stunden bei niederer Temperatur stehen und fällt mit Wasser (LIMPRICHT, *B.* 20, 1239). — Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 148—150°. Unlöslich in kaltem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Schwer löslich in heifsem $CHCl_3$, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Fast unlöslich in Aether und CS_2. Zersetzt sich, beim Erwärmen mit Natronlauge, nach der Gleichung: $C_{12}H_{12}N_2SO_2 + NaOH = C_6H_5SO_2.Na + C_6H_6 + N_2 + H_2O$ (ESCALES). Mit Natriumäthylat erhält man ein krystallisirtes, sehr unbeständiges Salz $Na.C_{12}H_{11}N_2SO_2$ (ESCALES). Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen. Wird, in alkoholischer Lösung, von HgO zu benzolsulfinsaurem Diazobenzol $C_6H_5.N_2.SO_2.C_6H_5$ oxydirt.

Nitrophenylnitrobenzolsulfazid $C_{12}H_{10}N_4SO_6 = C_6H_4(NO_2).N_2H_2.SO_2.C_6H_4(NO_2)$.

a. o-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitranilin mit SO_2 und HNO_2 (LIMPRICHT, *B.* 20, 1241). — Hellgelbe, mikroskopische Prismen. Schmilzt bei 150° unter Zersetzung.

b. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Nitranilin, SO_2 und HNO_2 (LIMPRICHT). — Blassgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 160—162° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in CS_2 und Ligroïn, leicht in heifsem Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger in Aether und $CHCl_3$. Unlöslich in verdünnten Mineralsäuren. Unzersetzt löslich in verdünnter, kalter Natronlauge.

c. p-Derivat. Aus p-Nitranilin, SO_2 und HNO_2 (LIMPRICHT). Schmelzp.: 160°,

Phenylhydrazinsulfonsäuren $C_6H_8N_2SO_3$. a. Säure $C_6H_5.NH.NH.SO_3H$. *Bildung.* Das Kaliumsalz $C_6H_5N_2H_2.SO_3K + H_2O$ entsteht beim Eintragen von Diazobenzolnitrat in eine Lösung von Kaliumdisulfit (RÖMER, *Z.* 1871, 481) oder beim Erwärmen von Phenylhydrazin mit $K_2S_2O_7$ auf 80° (E. FISCHER, *A.* 190, 97). $4C_6H_8N_2 + 2K_2S_2O_7 = 2C_6H_5N_2H_2.SO_3K + (C_6H_8N_2)_2.H_2SO_4 + KHSO_4$. — Das Kaliumsalz bildet farblose Schuppen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, Alkohol und koncentrirter Kalilauge. Beim Kochen mit HCl zerfällt es in Kaliumdisulfat und Phenylhydrazinsalz. $C_6H_5.N_2H_2.SO_3K + HCl + H_2O = KHSO_4 + C_6H_8N_2.HCl$. Es reducirt Ag-, Hg-, Cu-Salze. Trägt man in seine heifse, wässerige Lösung HgO oder $K_2Cr_2O_7$ ein, so wird gelbes, diazobenzolsulfonsaures Kalium $C_6H_5.N_2SO_3K$ gebildet.

b. m-Hydrazinbenzolsulfonsäure $C_6H_8N_2SO_3 + 2H_2O = NH_2.NH.C_6H_4.SO_3H + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion des Diazoderivates der m-Amidobenzolsulfonsäure durch $SnCl_2$ bei 0° (LIMPRICHT, *B.* 21, 3409). — Rhombische Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol und Aether. Salpetrige Säure erzeugt Triazobenzolsulfonsäure $C_6H_5N_3SO_3$.

c. p-Hydrazinbenzolsulfonsäure $N_2H_3.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Trägt man p-Diazosulfonsäure in eine verdünnte, schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfit ein, so färbt sich die Lösung intensiv roth, offenbar durch Bildung des Salzes $SO_3K.C_6H_4.N_2SO_3K = C_6H_4N_2SO_3 + K_2SO_3$. Erwärmt man die Lösung, oder säuert man an, so wird die Lösung hellgelb und zeigt nun die charakteristischen Reaktionen der Hydrazinkörper. $SO_3K.C_6H_4.N_2.SO_3K + K_2SO_3 + H_2O = SO_3K.C_6H_4.N_2H_2.SO_3K + K_2SO_4$. Das entstandene Salz ist leicht löslich und konnte nicht isolirt werden. Erhitzt man es mit konc. HCl, so scheidet sich freie Hydrazinbenzolsulfonsäure aus (RÖMER, *Z.* 1871, 482; E. FISCHER, *A.* 190, 74). $SO_3K.C_6H_4.N_2H_2SO_3K + HCl + H_2O = SO_3H.C_6H_4.N_2H_3 + KCl + KHSO_4$. Entsteht bei vorsichtigem Eintragen von 1 Thl. Phenylhydrazin in 5—6 Thle. Vitriolöl oder von 1 Thl. phenylhydrazinsulfonsaurem Natrium in 6—7 Thle. H_2SO_4 (RICHTER, GALLINEK, *B.* 18, 3172). Man erwärmt $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade und giefst dann in das gleiche Gewicht Wasser. — Die freie Säure krystallisirt in glänzenden Nadeln. Hält $^1/_2$ H_2O, das bei 100° entweicht (R., G.). Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem und in Alkohol. Verliert, beim Kochen mit $CuSO_4$, allen Stickstoff. Reducirt Silbersalze. Wird von wässeriger, salpetriger Säure in Diazobenzolsulfonsäure umgewandelt (PFÜLF, *A.* 239, 216). — $NH_4.\bar{A}$. Flache Nadeln oder Tafeln (R., G.). — $Na.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. Dicke Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (R., G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Grofse Krystalle, sehr leicht löslich in heifsem Wasser (RÖMER). — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Glänzende, mikroskopische Tafeln (R., G.). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser (R., G.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln (R.).

Säure $C_{13}H_{13}N_3S_2O_3 = SO_3H.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Das Natriumsalz dieser Säure entsteht beim Versetzen einer Lösung von p-hydrazinbenzolsulfonsaurem Natrium in wässerigem Alkohol mit Phenylsenföl (PFÜLF, *A.* 239, 218). — Das Salz giebt mit $CaCl_2$ einen Niederschlag $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

Hydrazinbenzoldisulfonsäuren $C_6H_8N_2S_2O_6 = NH_2.NH.C_6H_3(SO_3H)_2$. a. m-Säure. *Bildung.* Entsteht in geringer Menge aus m-Hydrazinbenzolsulfonsäure und SO_3HCl (LIMPRICHT, *B.* 21, 3411). Entsteht leichter aus m-Amidobenzoldisulfonsäure durch Diazotiren und Behandeln des Diazoderivates mit salzsaurem Zinnchlorür (LIMPRICHT). — Feine, seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba(C_6H_7N_2S_2O_6)_2$. Dicke Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_6H_6N_2S_2O_6$. Röthliche Warzen.

b. p-Säure. *Bildung.* Analog der m-Säure (LIMPRICHT, *B.* 21, 3413). — Dünne, glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol. — $Ba(C_6H_7N_2S_2O_6)_2$. Rhombische Tafeln. — $Ba.C_6H_6N_2S_2O_6$. Krystallinisch.

Dibromhydrazinbenzolsulfonsäure $C_6H_6Br_2N_2SO_3 = NH_2.NH.C_6H_2Br_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Dibrom-m-Diazobenzolsulfonsäure in eine abgekühlte Lösung von $SnCl_2$ in HCl (NEUMANN, *B.* 21, 3417). — Schwer löslich in Wasser.

o-Nitrophenylhydrazin-p-Sulfonsäure $C_6H_7N_3SO_5 = SO_3H.C_6H_3(NO_2).N_2H_3$ ($N_2H_3 : NO_2 : SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Eintragen von o-Nitrodiazobenzolsulfonsäure $C_6H_3(NO_2)\langle\begin{smallmatrix}N\\SO_3\end{smallmatrix}\rangle N$ ($N : NO_2 : SO_3 = 1:2:4$) in gut gekühlte, stark saure Zinnchlorürlösung (NIETZKI, LERCH, *B.* 21, 3222). — Kleine, hellgelbe Nadeln. Liefert mit Dioxyweinsäure einen Farbstoff.

o-Amidophenylhydrazinsulfonsäure $C_6H_9N_3SO_3 = SO_3H.C_6H_3(NH_2).N_2H_3$ ($N_2H_3 : NH_2 : SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrophenylhydrazinsulfonsäure mit $SnCl_2$ und überschüssigem Zinn (NIETZKI, LERCH, *B.* 21, 3223). — Liefert mit Dioxyweinsäure keinen Farbstoff. — $C_6H_9N_3SO_3.HCl + H_2O$. Blättchen; leicht löslich in Wasser.

Methylhydrazinbenzolsulfonsäure $C_7H_{10}N_2SO_3 = SO_3H.C_6H_4.N(CH_3).NH_2$. *Bildung.* Bei ½stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Thl. a-Methylphenylhydrazinsulfat mit 6 Thln. rauchender Schwefelsäure (5 % SO_3 enthaltend) (PFÜLF, *A.* 239, 219). Man giefst die Lösung in Wasser. — Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol. Quecksilberoxyd zerlegt die alkalische Lösung unter Abscheidung von Methylanilinsulfonsäure. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Feine Nadeln.

p-Hydrazinbenzolsulfobrenztraubensäure $C_9H_{10}N_2SO_5 = SO_3H.C_6H_4.NH.N:C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Hydrazinbenzolsulfonsäure mit Brenztraubensäure und etwas Wasser (PFÜLF, *A.* 239, 217). — Langsam erstarrender Syrup. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na.C_9H_9N_2SO_5 + H_2O$. Wird durch Fällen der Säure mit NaCl bereitet. Warzen.

Phenylhydrazinsäuren.

Phenylhydrazinessigsäure $C_8H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.NH.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenylhydrazinglyoxylsäure $C_8H_8N_2O_2$ mit Natriumamalgam (ELBERS, *A.* 227, 354). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 157° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigäther. Wird von ammoniakalischer Kupferlösung, schon in der Kälte, zu Phenylhydrazinglyoxylsäure oxydirt.

Phenylhydrazinpropionsäuren $C_9H_{12}N_2O_2$. a. α-Säure $C_6H_5.N(NH_2).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei 4stündigem Digeriren von Milchsäurenitril $CH_3.CH(OH).CN$ mit (1 Mol.) Phenylhydrazin (REISSERT, *B.* 17, 1453). Das gebildete Nitril gewinnt man durch Ausschütteln des Produktes mit Aether. Um die Säure darzustellen, zerlegt man das Amid der Säure durch Kochen mit Natron, fällt die Säure mit HCl und bindet die freie Säure an Kalk. — Glänzende Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Aether, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn + HCl, in NH_3 und α-Anilidopropionsäure $CH_3.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. — Das Calciumsalz ist flockig, das Baryumsalz ein krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{11}H_{16}N_2O_2 = C_9H_{11}N_2O_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man leitet Salzsäuregas in eine Lösung des Nitrils in überschüssigem, absolutem Alkohol und zerlegt das gefällte Hydrochlorid des Esters durch NH_3 (REISSERT, *B.* 17, 1455). — Wollige Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 116°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn, etwas schwerer in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erhitzen. — $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Amid $C_9H_{13}N_3O = C_9H_{11}N_2O.NH_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung des Nitrils in rauchender Salzsäure (REISSERT, *B.* 17, 1452). Man fällt die Lösung durch NH_3 und reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in HCl und Fällen mit NH_3. — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn, etwas leichter in Aether, leicht in Alkohol und in heifsem Wasser. Verbindet sich mit Säuren.

Nitril $C_9H_{11}N_3$. *Bildung.* Siehe die Säure (REISSERT, *B.* 17, 1453). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 58°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroïn, äufserst leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol. Löst sich in Säuren, zerfällt aber beim Erwärmen damit in HCN und Aethylidenphenylhydrazin. Reducirt, in der Hitze, FEHLING'sche Lösung.

b. β-Säure (Benzol-α-Hydrazopropionsäure) $C_6H_5.NH.NH.CH(CH_3).CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln einer kalten, verdünnten Lösung von Phenylhydrazinbrenztraubensäure mit Natriumamalgam (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 2243; JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 212). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 172°. Sehr schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, bedeutend leichter in heifsem Alkohol. Leicht löslich in konc. HCl. Wird von kalter, ammoniakalischer Kupferlösung glatt in Phenylhydrazinbrenztraubensäure zurückverwandelt.

Phenylhydrazinbuttersäure $C_{10}H_{14}N_2O_2$. a. α-Säure $C_2H_5.CH.(N_2H_2.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenylhydrazinpropionylameisensäure $C_{10}H_{12}N_2O_2$ mit Natriumamalgam (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 217). — Kleine Nadeln (aus Holzgeist). Erweicht bei 165°, erstarrt bei weiterem Erhitzen, und bei 245° ist fast alles wegsublimirt.

b. α-Phenylhydrazinisobuttersäure $C_6H_5.N(NH_2).C(CH_3)_2.CO_2H$. *Bildung.* Nicht im freien Zustande bekannt, weil die Säure, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und das Anhydrid $C_{10}H_{12}N_2O$ zerfällt. Das Nitril entsteht bei 4stündigem Digeriren von (3 Mol.) α-Oxyisobuttersäurenitril $(CH_3)_2.C(OH).CN$ mit (1 Mol.) Phenylhydrazin bei 100° (REISSERT, *B.* 17, 1458). Das gebildete Produkt säuert man mit HCl an und gewinnt, durch Ausschütteln mit Aether, das Nitril.

Anhydrid $C_{10}H_{12}N_2O$. *Bildung.* Bei vorsichtigem Auflösen des Nitrils in kaltem Vitriolöl (REISSERT, *B.* 17, 1459). Man erwärmt das Gemisch einige Minuten lang im Wasserbade, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit NH_3. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und dem Rückstande, durch absoluten Alkohol, das Amid entzogen. — Krystalle. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Wasser und Ligroïn. Reducirt, selbst in der Hitze, nicht FEHLING'sche Lösung. Löst sich bei längerem Kochen mit Natronlauge, dabei in Phenylhydrazinisobuttersäure übergehend. — $C_{10}H_{12}N_2O.HCl$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser.

Imid $C_{20}H_{27}N_5O_2 = NH[CO.C(CH_3)_2.N_2H_2(C_6H_5)]_2$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer mit HCl gesättigten Lösung des Nitrils in absolutem Alkohol. Entsteht auch, neben dem Anhydrid, beim Auflösen des Nitrils in kaltem Vitriolöl (REISSERT, *B.* 17, 1461). Die saure Lösung wird mit NH_3 gefällt und der Niederschlag durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigt. — Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Wasser und Ligroïn. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Kochen. Aeufserst löslich in Säuren. Zerfällt, beim Kochen mit Natron, in NH_3 und Phenylhydrazinisobuttersäure. Wird durch Kochen mit Sn + HCl in NH_3 und α-Anilidoisobuttersäure $(CH_3)_2.C(NH.C_6H_5).CO_2H$ gespalten. — $C_{20}H_{27}N_5O_2.3HCl$. Krystalle (aus Alkohol).

Nitril $C_{10}H_{13}N_3 = C_6H_5.N(NH_2).C(CH_3)_2.CN$. *Bildung.* Siehe die Säure (REISSERT, *B.* 17, 1458). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Verliert, beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, Blausäure. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Hitze. Liefert mit alkoholischer Salzsäure, in der Kälte, das Imid und mit kaltem Vitriolöl das Anhydrid der Phenylhydrazinisobuttersäure.

Phenylhydrazinphenylessigsäure $C_{14}H_{14}N_2O_2 = NH(C_6H_5).NH.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Anilin und Phenylamidoessigsäure, beim Behandeln einer abgekühlten Lösung von Phenylhydrazinbenzoylameisensäure in verdünnter Natronlauge mit Natriumamalgam (ELBERS, *A.* 227, 345). Man übersättigt die Lösung vorsichtig mit Essigsäure und behandelt den gewaschenen Niederschlag mit mäfsig verdünnter Salzsäure, welche Phenylhydrazinphenylessigsäure ungelöst lässt. Krystallinisch. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 158°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2 und Aether, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in Alkohol. Sehr leicht veränderlich. Wird von ammoniakalischer Kupferlösung, schon in der Kälte, zu Phenylhydrazinbenzoylameisensäure oxydirt.

Cyanderivate des Phenylhydrazins.

Phenylhydrazincyanid $C_8H_8N_4 = C_6H_8N_2.(CN)_2 = C_6H_5.N(NH_2).C(NH).CN$. *Bildung.* Man leitet Cyangas in ein Gemenge von 1 Thl. Phenylhydrazin und 10 Thln. Wasser (E. FISCHER, *A.* 190, 138). — Blättchen (monokline Krystalle). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 160°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn. Löst sich leicht in verdünnter Salzsäure. Die Lösung in Alkalien absorbirt Sauerstoff aus der Luft. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Liefert mit salpetriger Säure die Verbindung $C_8H_5N_5$. Beim Kochen mit Ameisensäure entsteht Formylhydrazincyanid; mit Essigsäureanhydrid und den homologen Säureanhydriden entstehen aber sofort Anhydroprodukte dieser Säurederivate. So erhält man z. B. mit Essigsäureanhydrid Methylphenyltriazolcyanid $C_{10}H_8N_4$, das auch aus Phenylhydrazincyanid und Brenztraubensäure hervorgeht.

Phenyltetrazolcyanid $C_8H_5N_5 = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}N & N \\ C(CN):N\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen einer koncentrirten Lösung von KNO_2 in eine abgekühlte, schwefelsaure Lösung von Phenylhydrazincyanid und Erwärmen der Lösung (BLADIN, *B.* 18, 1549). $C_8H_8N_4 + HNO_2 = C_8H_5N_5 + 2H_2O$. Hierbei scheiden sich anfangs Nadeln $C_8H_7N_5O$ (?) ab, die aber höchst unbeständig sind und beim Erwärmen in $C_8H_5N_5O$ übergehen. Man schüttelt das Produkt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand mit Wasser. — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 55,5—56°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in NH_3 und die Phenyltetrazolcarbonsäure $C_8H_6N_4O_2$.

Phenyltetrazolcarbonsäure $C_8H_6N_4O_2 + H_2O = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}N:N \\ C(CO_2H)\end{matrix}\right\rangle N + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenyltetrazolcyanid mit alkoholischer Kalilauge (BLADIN, *B.* 18, 2908). $C_8H_5N_5 + 2H_2O = C_8H_6N_4O_2 + NH_3$. Man verdunstet den Alkohol, löst

den Rückstand in Wasser und fällt mit HCl. — Feine Nadeln (aus Wasser). Wird über H_2SO_4 wasserfrei und schmilzt dann bei 137—138° unter beginnender Zersetzung. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether. Wird durch Kochen mit rauchender Salzsäure nicht verändert. Zerfällt bei 150—160° in CO_2 und Phenyltetrazol $C_7H_6N_4$. — K.Ā. Glänzende Blätter (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, blaugrüne, rhombische Tafeln. Aeufserst schwer löslich in Wasser. — Ag.Ā. Krystallpulver. Aeufserst schwer löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen.

Methylester $C_9H_8N_4O_2 = C_8H_5N_4O_2.CH_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (BLADIN, *B.* 18, 2909). — Lange, silberglänzende Blätter (aus Holzgeist). Schmelzp.: 116°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Holzgeist.

Aethylester $C_{10}H_{10}N_4O_2 = C_8H_5N_4O_2.C_2H_5$. Nädelchen. Schmelzp.: 73,5—74° (BL., *B.* 18, 2909).

Amid $C_8H_7N_5O = C_8H_5N_4O.NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von Phenyltetrazolcyanid, gelöst in Alkohol, mit H_2O_2 und einigen Tropfen Kalilauge (BLADIN, *B.* 18, 2910). — Kleine Prismen oder Blätter (aus Alkohol). Schmilzt unter gelinder Gasentwickelung bei 167,5—168,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

Phenyltetrazol $C_7H_6N_4 = C_6H_5.N\langle{N:N \atop CH:N}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenyltetrazolcarbonsäure auf 150—160° (BLADIN, *B.* 18, 2911). $C_8H_6N_4O_2 = CO_2 + C_7H_6N_4$. Man destillirt das Produkt mit Wasser und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verpufft beim Erhitzen für sich. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schwache Base: wird aus den Lösungen in koncentrirten Säuren durch Wasser gefällt.

Formylphenylhydrazincyanid $C_9H_8N_4O = C_6H_5.N(NH.CHO).C(NH).CN$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylhydrazincyanid mit Ameisensäure (BLADIN, *B.* 18, 1549). — Schmelzp.: 192,5—193,5°.

Methylphenyltriazolcyanid $C_{10}H_8N_4 = C_6H_5.N\langle{N —— C.CH_3 \atop C(CN):N}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Phenylhydrazincyanid mit Essigsäureanhydrid (BLADIN, *B.* 18, 1545). $C_8H_8N_4 + (C_2H_3O)_2O = C_{10}H_8N_4 + C_2H_4O_2 + H_2O$. Entsteht auch beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazincyanid mit Brenztraubensäure (BLADIN, *B.* 19, 2599). $C_8H_8N_4 + C_3H_4O_3 = C_{10}H_8N_4 + H_2O + CH_2O_2$. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108 bis 108,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, in NH_3 und Methylphenyltriazolcarbonsäure $C_{10}H_9N_3O_2$. — Schwache Base.

Methylphenyltriazolcarbonsäure $C_{10}H_9N_3O_2 = C_6H_5N\langle{N —— C.CH_3 \atop C(CO_2H):N}$. *Bildung.* Beim Kochen von Methylphenyltriazolcyanid mit alkoholischem Kali (BLADIN, *B.* 18, 1547). $C_{10}H_8N_4 + 2H_2O = NH_3 + C_{10}H_9N_3O_2$. Man fällt die Lösung mit HCl. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 176—177°, dabei in CO_2 und Methylphenyltriazol $C_9H_9N_3$ zerfallend. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Alkalien.

Salze und Derivate: BLADIN, *B.* 19, 2600. — $Pb.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Kleine, platte Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Kleine, hellblaue Blätter. Aeufserst schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Undeutlich krystallinischer Niederschlag. — $C_{10}H_9N_3O_2.HCl$. Kleine Tafeln. Verliert bei 110° alle Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt.

Aethylester $C_{12}H_{13}N_3O_2 = C_{10}H_8N_3O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (BLADIN). — Hellgelbes, dickes Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_{10}H_{10}N_4O = C_{10}H_8N_3O.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und NH_3; aus Methylphenyltriazolcyanid $C_9H_8N_3.CN$, gelöst in Alkohol, mit H_2O_2 und einigen Tropfen Kalilauge (BLADIN). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 170°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Amidoxim $C_{10}H_{11}N_5O = C_9H_8N_3.C(N.OH).NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Methylphenyltriazolcyanid $C_9H_8N_3.CN$ mit NH_3O auf 50—70° (BLADIN). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 208—210° unter Zersetzung. Aeufserst schwer löslich in Wasser und NH_3, leicht in Natron und in Säuren, schwer in Alkohol.

Methylphenyltriazol $C_9H_9N_3 = C_6H_5.N\langle{N:C.CH_3 \atop CH:N}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylphenyltriazolcarbonsäure (BLADIN, *B.* 18, 1544; 19, 2602). — Flüssig.

Siedep.: 240°. — $(C_9H_9N_3.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Citronengelbe Tafeln. Schmilzt bei 122 bis 124° unter Gasentwickelung. Wird von Wasser zersetzt.

Aethylphenyltriazolcyanid $C_{11}H_{10}N_4 = C_6H_5.N\langle {N = C.C_2H_5 \atop C(CN):N} \rangle$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylhydrazincyanid mit Propionsäureanhydrid (BLADIN, *B.* 18, 1548). — Krystalle. Schmelzp.: 37,5—38°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Benzylidenphenylhydrazincyanid $C_{15}H_{12}N_4 = C_6H_5.N\langle {C(NH).CN \atop N:CH.C_6H_5}$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylcyantriazol $C_{15}H_{10}N_4$, beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazincyanid mit überschüssigem Benzaldehyd (BLADIN, *B.* 22, 796). Man verdunstet die Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in Benzol und versetzt die Lösung mit Ligroïn, wobei hauptsächlich Benzylidenphenylhydrazincyanid gefällt wird. — Hellgelbe, prismatische Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—129,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Kochen mit Alkohol und HCl wird Benzaldehyd abgespalten. Geht durch Oxydation in Diphenylcyantriazol über.

Diphenylcyantriazol $C_{15}H_{10}N_4 = C_6H_5.N\langle {C(CN):N \atop N —— C.C_6H_5}$. *Bildung.* Siehe Benzylidenphenylhydrazincyanid (BLADIN, *B.* 22, 797). Entsteht durch Oxydation dieses Körpers durch $FeCl_3$, $AgNO_3$ u. s. w. (BL.). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 156—156,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Geht, durch Kochen mit alkoholischem Kali, in Diphenyltriozalcarbonsäure über.

Diphenyltriazolcarbonsäure $C_{15}H_{11}N_3O_2 = C_6H_5.N\langle {C(CO_2H).N \atop N == C.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Kochen von Diphenylcyantriazol mit alkoholischem Kali (BLADIN, *B.* 22, 798). Entsteht auch beim Behandeln von Benzylidenphenylhydrazincyanid mit alkoholischem Kali (BL.). — Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O. Die Krystalle verlieren bei 100° den Alkohol und schmelzen bei 172—182° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und Diphenyltriazol. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 120°). Blaugrüner amorpher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Methylester $C_{16}H_{13}N_3O_2 = C_{15}H_{10}N_3O_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (BLADIN). — Kleine Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 159°. Leicht löslich in Holzgeist.

Aethylester $C_{17}H_{15}N_3O_2 = C_{15}H_{10}N_3O_2.C_2H_5$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164—165° (BLADIN). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Amid $C_{15}H_{12}N_4O = C_{15}H_{10}N_3O.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diphenylcyantriazol oder Benzylidenphenylhydrazincyanid mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkali (BLADIN, *B.* 22, 801). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Cyanphenylhydrazin $C_{14}H_{16}N_6 = {NH:C.N(C_6H_5).NH_2 \atop NH:C.N(C_6H_5).NH_2}$. Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Phenylhydrazin (SENF, *J. pr.* [2] 35, 531). Beim Erwärmen von Cyananilin mit überschüssigem Phenylhydrazin (SENF.) $NH:C(NH.C_6H_5).C(NH.C_6H_5):NH + 2C_6H_5.N_2H_3 = C_{14}H_{16}N_6 + 2C_6H_5.NH_2$. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 225—226°. Wird beim Erwärmen mit verdünnter HCl in die Verbindung $C_{14}H_{15}N_5O$ umgewandelt. Beim Erhitzen mit verdünnter HCl, im Rohr, auf 160° entstehen CO, CO_2, NH_3 und Phenylhydrazin. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und $CHCl_3$. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Löst sich in Vitriolöl mit indigblauer Farbe. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Bisphenylmethyltriazol $C_{18}H_{16}N_6$. — $C_{14}H_{16}N_6.2HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Cyanphenylhydrazin und absolutem Alkohol. — Blättchen. Schmelzp.: 188° Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zersetzt sich an feuchter Luft.

Bisphenylmethyltriazol $C_{18}H_{16}N_6 = CH_3.C\langle {N.N.C_6H_5N \atop N:C} \quad {C.CH_3 \atop C\langle N(C_6H_5).N}$. *Bildung.* Beim Aufkochen von Cyanphenylhydrazin $C_{14}H_{16}N_6$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BLADIN, *B.* 21, 3064). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 222—223°. Schwer löslich in Benzol, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali oder starken Säuren nicht verändert. — Die Salze werden durch Wasser zerlegt. — $C_{18}H_{16}N_6.2HCl$. Krystallpulver. Fast unlöslich in rauchender Salzsäure. — $C_{18}H_{16}N_6.2HCl.PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Orangegelbe Täfelchen.

Verbindung $C_{14}H_{15}N_5O = C_6H_5.N(NH_2).CO.C(NH).N(NH_2).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Cyanphenylhydrazin mit verdünnter HCl (SENF, *J. pr.* [2] 35, 538). Man fällt die Lösung durch NH_3. — Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 180°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Verbindung $C_{21}H_{25}N_8Cl_3 = C_{14}H_{15}N_6.CHCl.N_2H_2.C_6H_5 + 2HCl$ (?). *Bildung.* Beim Kochen einer Lösung von Phenylhydrazin in $CHCl_3$ mit Cyananilin (SENF, *J. pr.* [2] 35, 533). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 200—212°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Phenylhydrazincyanurchlorid $C_9H_7N_5Cl_2 = Cl_2(CN)_3.N_2H_2.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Vermischen der Lösungen von 1 Mol. Cyanurchlorid und 2 Mol. Phenylhydrazin in absolutem Aether (FRIES, *B.* 19, 2059). Man verdunstet die filtrirte Lösung. — Krystallinische Masse.

Diphenylhydrazincyanurchlorid $C_{15}H_{17}N_7Cl = Cl(CN)_3(N_2H_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus 1 Mol. $(CNCl)_3$ und 4 Mol. Phenylhydrazin, beide gelöst in absolutem Aether (FRIES, *B.* 19, 2060). — Nadeln (aus Alkohol).

Anilylmelamin $C_{21}H_{21}N_9 = (CN.N_2H_2.C_6H_5)_3$. *Bildung.* Aus Phenylhydrazincyanurchlorid $Cl_2(CN)_3.N_2H_2.C_6H_5$ und Phenylhydrazin bei 100°, im Rohr (FRIES, *B.* 19, 2060). — Krystalle (aus Alkohol).

Carbophenylhydrazin $C_{14}H_{12}N_4 = C_6H_5.NH.N:C:C:N.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei ½stündigem Erwärmen von Phenylhydrazin mit alkoholischem Kali und Chloroform (RUHEMANN, ELLIOTT, *Soc.* 53, 550). Man verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether und verdunstet die mit sehr verdünnter H_2SO_4 gewaschene Aetherlösung. Der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 180°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von HCl bei 200° kaum angegriffen.

Nitrocarbophenylhydrazin $C_{14}H_{11}(NO_2)N_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Carbophenylhydrazin mit rauchender Salpetersäure (RUHEMANN, ELLIOTT, *Soc.* 53, 852). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°.

Sulfonsäure $C_{14}H_{11}N_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Carbophenylhydrazin mit Vitriolöl (RUHEMANN, ELLIOTT). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Phenylhydrazoncarbodiphenylamin $C_{19}H_{18}N_4 = C_6H_5.N_2H_3 + C(N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei ½stündigem Erhitzen auf 120° von 1 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Carbodiphenylimid (WESSEL, *B.* 21, 2272). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 204°. Reichlich löslich in kochendem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Verbindet sich mit Phenylsenföl bei 190° zu der Verbindung $C_{26}H_{33}N_5S$. — $C_{19}H_{18}N_4.HCl$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in kochendem Weingeist. — $(C_{19}H_{18}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Metallglänzende, gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{18}N_4.H_2SO_4$. Krystallinische Krusten (aus Alkohol + Aether). Leicht löslich in kochendem Alkohol oder Wasser.

Verbindung $C_{26}H_{33}N_5S$. *Bildung.* Bei ½stündigem Erhitzen auf 190° von Phenylhydrazoncarbodiphenylamin mit Phenylsenföl (WESSEL, *B.* 21, 2277). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Schwer löslich in kochendem Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{32}H_{28}N_6 = C_6H_5.N_2H_3 + 2C(N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei ½stündigem Erhitzen auf 185° von Phenylhydrazoncarbodiphenylamin mit (1 Mol.) Carbodiphenylimid (WESSEL, *B.* 21, 2275). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in kochendem Weingeist und Aether, unlöslich in Ligroïn. — $C_{32}H_{28}N_6.4HCl$. Feine Blättchen. Reichlich löslich in kochendem Weingeist. — $(C_{32}H_{28}N_6)_3.4HCl + 2PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag.

Phenylhydrazoncarboditolylamin $C_{21}H_{22}N_4 = C_6H_5.N_2H_3 + C(N.C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Bei ½stündigem Erhitzen auf 160—170° von 1 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Carbodi-p-Tolylimid (WESSEL, *B.* 21, 2274). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. — $(C_{21}H_{22}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag.

Verbindung $C_{36}H_{36}N_6 = C_6H_5.N_2H_3 + 2C(N.C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Phenylhydrazoncarboditolylamin und (1 Mol.) Carbodi-p-Tolylimid bei 195° (WESSEL, *B.* 21, 2276). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Sehr schwer löslich in heißem Aether. — $3C_{36}H_{36}N_6 + 4HCl$. Krusten. — $(C_{36}H_{36}N_6)_3 + 4HCl + 2PtCl_4$.

Verbindung $C_{34}H_{32}N_6$. *Bildung.* Aus Phenylhydrazoncarbodiphenylamin und Carbodi-p-Tolylimid bei 195° (WESSEL, *B.* 21, 2277). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Wenig löslich in warmem Alkohol oder Aether. — $3C_{34}H_{32}N_6 + 4HCl$. Feine Blättchen. Reichlich löslich in heißem Wasser und kochendem Weingeist. — $3C_{34}H_{32}N_6 + 4HCl + 2PtCl_4$. Niederschlag.

Phenylhydrazinderivate der Aldehyde.

Phenylhydrazin verbindet sich mit Aldehyden, unter Wasseraustritt, indem der Wasserstoff des Amids mit dem Sauerstoff der Aldehydgruppe — CHO austritt. $CH_3.CHO + C_6H_5.NH.NH_2 = C_6H_5.NH.N:CH.CH_3 + H_2O$. Dass hierbei wirklich der Wasserstoff aus dem NH_2 des Phenylhydrazins heraustritt, lässt sich dadurch beweisen, dafs aus Benzaldehydhydrazon $C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5$, durch Aethylirung, dasselbe Aethylderivat entsteht wie aus α-Aethylphenylhydrazin $C_6H_5.N(C_2N_5).NH_2$ und Benzaldehyd (Michaelis, Philips, *A.* 252, 295). Dialdehyde, d. h. solche, in denen die Gruppe CHO zweimal vorkommt, verbinden sich mit zwei Molekülen Phenylhydrazin. Die entstandenen Verbindungen krystallisiren meist gut, sind indifferent und meist sehr beständig. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure werden sie wieder in Phenylhydrazin und Aldehyde zerlegt. Diese Derivate eignen sich sehr häufig zum Nachweise von Aldehyden und ebenso von Ketonen und Zuckerarten. Man benutzt in diesem Falle ein frisch bereitetes Gemisch gleicher Volume Phenylhydrazin und Essigsäure (von 50 %), verdünnt mit der dreifachen Menge Wasser (E. Fischer, *B.* 22, 90). Die Derivate der Aldehyde $R.CH_2.CHO$ zerfallen, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, in NH_3 und Indolderivate (s. Indol S. 724).

Nomenklatur. E. Fischer (*B.* 21, 985) bezeichnet die Phenylhydrazinderivate der Aldehyde (und Ketone) als Phenylhydrazone oder einfach als Hydrazone. Derivate der Dialdehyde (oder Diketone) mit benachbarten Hydrazongruppen werden Phenylosazone oder Osazone genannt.

a. *Derivate der Aldehyde mit 1 Atom Sauerstoff.*

Methylenphenylhydrazon $C_{15}H_{16}N_4 = (C_6H_5.N_2)_2(CH_2)_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von rohem Formaldehyd mit wenig Phenylhydrazin (Wellington, Tollens, *B.* 18, 3300). — Krystalle (aus Alkohol + Toluol). Schmelzp.: 183—184°. Wird durch HCl zersetzt.

Aethylidenhydrazon $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5.NH.N:CH.CH_3$. *Bildung.* Aus Phenylhydrazin und Aldehyd (E. Fischer, *A.* 190, 136). Beim Erhitzen von Hydrazonbrenztraubensäure über den Schmelzpunkt (Fischer, Kuzel, *B.* 16, 2242). $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H = C_8H_{10}N_2 + CO_2$. — *Darstellung.* Man trägt in eine ätherische Phenylhydrazinlösung, unter Abkühlen, etwas mehr als 1 Mol. Acetaldehyd ein, entfernt das abgeschiedene Wasser durch K_2CO_3, verdunstet die abfiltrirte, ätherische Lösung und destillirt den Rückstand unter vermindertem Druck (Fischer, *A.* 190, 136; 236, 137). — Krystalle (aus Ligroïn). Siedet nicht ganz unzersetzt bei 248—252° (i. D.) bei 750 mm. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Ligroïn.

Trichloräthylidenhydrazon $C_6H_5.NH.N:CH.CCl_3$: Reisenegger, *B.* 16, 664.

Aethyliden-p-Bromphenylhydrazon $C_8H_9BrN_2 = C_6H_4Br.N_2H:CH.CH_3$. *Bildung.* Aus Acetaldehyd und p-Bromphenylhydrazin (Neufeld, *A.* 248, 95). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 83°.

Aethyliden-p-Jodphenylhydrazon $C_8H_9JN_2 = C_6H_4J.N_2H:CH.CH_3$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 107° (Neufeld, *A.* 248, 99).

Aethylidenäthylenhydrazon $C_{18}H_{22}N_4 = [C_6H_5.N(N:CH.CH_3)]_2.C_2H_4$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Aethylenphenylhydrazin mit etwas Alkohol und dann mit Acetaldehyd (Burchard, Michaelis, *B.* 21, 3104). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 82°.

Propylidenhydrazon $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5.N_2H:CH.C_2H_5$. *Bildung.* Bei allmählichem Versetzen und unter Abkühlen von 10 Thln. Phenylhydrazin mit 6 Thln. Propionaldehyd (E. Fischer, *A.* 236, 137). — Flüssig. Siedep.: 205° bei 180 mm.

Propylidenmethylhydrazon $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5.N(CH_3).N:CH.C_2H_5$. *Bildung.* Beim allmählichen Eingiefsen von 3 Thln. Propionaldehyd in 4 Thle. abgekühltes Methylphenylhydrazin (Degen, *A.* 236, 162). — Flüssig. Siedep.: 198° (i. D.) bei 170 mm.

Oenantholhydrazon $C_{13}H_{20}N_2 = C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_{13}$. *Bildung.* Man erwärmt 1 Thl. Oenanthol mit 1½ Thln. Phenylhydrazin, giebt dann verdünnte Essigsäure hinzu und schüttelt mit Aether aus (Reisenegger, *B.* 16, 663). — Bleibt bei — 20° flüssig. Siedep.: 240° bei 77 mm. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung.

Phenylpyrazolin $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5.N\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ N:CH\end{matrix}$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 50 g Akroleïn, gelöst in 100 g Aether, in eine abgekühlte Lösung von 120 g Phenylhydrazin in 600 g reinem Aether (E. Fischer, Knövenagel, *A.* 239, 197). $C_6H_5.N_2H_3 + C_3H_4O = C_9H_{10}N_2 + H_2O$. Man lässt 1 Tag stehen, destillirt dann den Aether ab, giefst zum Rückstande 800 g Schwefelsäure (von 2 %) und destillirt das Phenylpyrazolin im Dampfstrome ab. Entsteht auch beim Eintragen von Natrium in

eine kochende alkoholische Lösung von Phenylpyrazol $C_9H_8N_2$ (BALBIANO, *G.* 18, 358). — Grofse, trimetrische, schiefe Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 273—274° (i. D.) bei 754 mm. Löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Brom wirkt substituirend. Eine stark verdünnte Lösung in HCl oder H_2SO_4 wird durch $K_2Cr_2O_7$ rothviolett und bei sehr starker Verdünnung blau gefärbt. Wird von Alkohol und Natrium zu Trimethylenphenyldiamin $NH_2.C_3H_6.NH.C_6H_5$ reducirt. — Sehr schwache Base.

Dibromphenylpyrazolin $C_9H_8Br_2N_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von 2,1 Thln. Brom, gelöst in 2,1 Thln. $CHCl_3$, in eine Lösung von 1 Thl. Phenylpyrazolin in 5 Thln. $CHCl_3$, bei 20—30° (FISCHER, KNÖVENAGEL, *A.* 239, 199). Man krystallisirt das ausgeschiedene Produkt aus Alkohol um. — Blättchen. Schmelzp.: 92—93°. Sehr leicht löslich in in heifsem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Liefert mit alkoholischer Kalilauge das Derivat $C_9H_8BrN_2.OC_2H_5$. Wird durch $K_2Cr_2O_7$, in saurer Lösung, ebenso gefärbt wie Phenylpyrazolin.

Bromäthoxyphenylpyrazolin $C_{11}H_{13}BrNO = C_9H_8BrN.OC_2H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. Dibromphenylpyrazolin mit 30—40 Thln. alkoholischem Kali (mit 10% KOH) (FISCHER, KNÖVENAGEL, *A.* 239, 199). Man verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Prismen. Schmelzp.: 65—66°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in konc. HCl, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in warmem Ligroïn. Wird durch HCl, im Rohr, in C_2H_5Cl und Bromoxyphenylpyrazol $C_9H_7BrN_2O$ zerlegt.

Oxyphenylpyrazol $C_9H_8N_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von Bromoxyphenylpyrazol (s. u.) in verdünnter Natronlauge mit Natriumamalgam (E. FISCHER, KNÖVENAGEL, *A.* 239, 201). Man säuert die Lösung mit HCl an. — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 152—153°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in konc. HCl, in Alkalien, in heifsem Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

Bromoxyphenylpyrazol $C_9H_7BrN_2O$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von 1 Thl. Bromäthoxyphenylpyrazolin mit 5 Thln. rauchender Salzsäure (FISCHER, KNÖVENAGEL, *A.* 239, 200). Man fällt mit Wasser. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 214°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, leicht in NH_3.

Benzylidenhydrazon $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH{:}N.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der (heftigen) Einwirkung von Bittermandelöl auf Phenylhydrazin (FISCHER, *A.* 190, 134). Beim Erhitzen von Hydrazonbenzoylameisensäure auf 165° (ELBS, *A.* 227, 343). $C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H = C_{13}H_{12}N_2 + CO_2$. — Monokline Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152,5°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Schwefelsäure (von 30%), in Bittermandelöl und Phenylhydrazin. Wird von Acetylchlorid und Benzoylchlorid gröfstentheils verharzt, liefert aber mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat (V. SCHRÖDER, *B.* 17, 2096).

Nitrobenzylidenhydrazon $C_{13}H_{11}N_3O_2 = C_6H_5.NH.N : CH.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Derivat. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 153° (PICKEL, *A.* 232, 232; LEPETIT, *B.* 20, 1343).

b. m-Derivat. Rothe Nadeln (V. SCHRÖDER, *B.* 17, 2097). Schmelzp.: 120—121° (PICKEL; LEPETIT).

c. p-Derivat. Dunkelgranatrothe Krystalle mit blauem Flächenschimmer (LEPETIT). Schmelzp.: 155° (PICKEL).

p-Dimethylamidobenzylidenhydrazon $C_{15}H_{17}N_3 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CH{:}N.NH.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (KNÖFLER, BÖSSNECK, *B.* 20, 3195).

Benzylidenmethylhydrazon $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH{:}N.N(CH_3)(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Benzaldehyd und Methylphenylhydrazin; beim Erhitzen von Methylphenylhydrazinbenzoylameisensäure auf 120° (ELBERS, *A.* 227, 352). $N(CH_3)(C_6H_5).N{:}C(C_6H_5).CO_2H = C_{14}H_{14}N_2 + CO_2$. — Nadeln (aus Ligroïn). Erweicht bei 102° und schmilzt bei 104,5°.

Benzylidenäthylhydrazon $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5.CH{:}N.N(C_2H_5).C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 49° (PHILIPS, *A.* 252, 272).

Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit a-Aethylphenylhydrazin und Benzylchlorid auf 180° entsteht eine Base $CH[C_6H_4.N(C_2H_5).C_7H_7]_2$.

Benzylidendiphenylhydrazon $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_5.CH{:}N.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Diphenylhydrazin (FISCHER, *A.* 190, 179). — Kleine, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Wasser.

Benzylbenzylidenhydrazon $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5.CH{:}N.N(CH_2.C_6H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzaldehyd und a-Benzylphenylhydrazin; aus Kaliumbenzylidenhydrazon (dargestellt durch Kochen einer Lösung von Benzylidenhydrazon in Benzol mit Kalium) und Benzyl-

chlorid (PHILIPS, *A.* 252, 289). — Nadeln. Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetylbenzylidenhydrazon $C_{15}H_{14}N_2O = C_6H_5.CH:N.N(C_2H_3O)(C_6H_5)$. *Bildung.* Entsteht nur in kleiner Menge aus Benzylidenhydrazon und Acetylchlorid; wird leichter erhalten durch 3stündiges Kochen von 1 Thl. Benzylidenhydrazon mit 1½—2 Thln. Essigsäureanhydrid und überschüssigem Natriumacetat (V. SCHRÖDER, *B.* 17, 2097; FR. SCHMIDT, *A.* 252, 304)). Man fällt das Produkt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Nadeln. Schmelzp.: 122° (PH.). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, etwas schwerer in Alkohol, Aether und Aceton. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkalien und koncentrirter Salzsäure.

Acetyl-m-Nitrobenzylidenhydrazon $C_{15}H_{13}N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).CH:N.N(C_2H_3O)(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzylidenhydrazon, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (V. SCHRÖDER, *B.* 17, 2097). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 170°.

Butyrylbenzylidenhydrazon $C_{17}H_{18}N_2O = C_6H_5.CH:N.N(C_4H_7O).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzylidenhydrazon und Buttersäureanhydrid bei 270—275° (F. SCHMIDT, *A.* 252, 310). — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 113,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Reduzirt nicht ammoniakalische Silberlösung.

Benzylidenbenzoylhydrazon $C_{20}H_{16}N_2O = C_6H_5.N(C_7H_5O).N:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen der alkoholischen Lösungen von a-Benzoylphenylhydrazin und Benzaldehyd (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* 20, 1717). — Dünne, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzylidenhydrazonsulfonsäuren $C_{13}H_{12}N_2SO_3 = SO_3H.C_6H_4.NH.N:CH.C_6H_5$.
a. m-Derivat. Das Salz $Na.C_{13}H_{11}N_2SO_3 + 2H_2O$ entsteht beim Vermischen einer Lösung von m-Hydrazinbenzolsulfonsäure in Natronlauge mit Benzaldehyd (LIMPRICHT, *B.* 21, 3410). — Das Salz bildet Tafeln. Es löst sich leicht in heifsem Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Wird von Säuren in Benzaldehyd und Hydrazonbenzolsulfonsäure zerlegt.

b. p-Derivat. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht beim Auflösen von Benzaldehyd in einer warmen, wässerigen Lösung von p-hydrazinbenzolsulfonsaurem Natrium (PFÜLF, *A.* 239, 218). — Die freie Säure wird durch verdünnte Mineralsäuren sehr leicht in Benzaldehyd und p-Hydrazinbenzolsulfonsäure gespalten. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln.

Phenylacetaldehydhydrazon $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH_2.CH:N_2H.C_6H_5$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 58° (E. FISCHER, SCHMITT, *B.* 21, 1072). Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure, Py3-Phenylindol, wird aber durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 180° in NH_3 und Py2-Phenylindol $C_{14}H_{11}N$ zerlegt.

m-Toluylaldehydhydrazon $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.N_2H:CH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Man vermischt Toluylaldehyd mit Wasser und giefst eine Lösung von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure hinzu (BORNEMANN, *B.* 17, 1468; RUDOLPH, *A.* 248, 100). — Kleine Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 87—88° (R.); 91° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Cuminolhydrazon $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5.N_2H:CH.C_6H_4.C_3H_7$. Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 127—129° (RUDOLPH, *A.* 248, 101). Ziemlich leicht löslich in Aether, heifsem Alkohol und Ligroïn.

Cinnamolhydrazin $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5.N_2H:CH.CH:CH.C_6H_5$. Feine Nadeln oder Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 168° (E. FISCHER, *B.* 17, 575). Wandelt sich, bei der Destillation, in das isomere 1,5-Diphenylpyrazolin um.

Bromzimmtaldehydhydrazon $C_9H_7Br.N_2H.C_6H_5$ s. S. 34.

Nitrozimmtaldehydhydrazon $C_{15}H_{13}N_3O_2 = C_6H_5.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_4(NO_2)$.
a. o-Nitroderivat. Bordeauxrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157,5° (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2338).

b. m-Nitroderivat. Granatrothe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106° (KINKELIN, *B.* 18, 484).

c. p-Nitroderivat. Orangerothe Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 180—181° (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2337).

Bromnitrozimmtaldehydhydrazon s. S. 35.

Methylzimmtaldehydhydrazon $C_{16}H_{16}N_2 = C_6H_5.N_2H:CH.C(CH_3):CH.C_6H_5$. — Gelbe, platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137° (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 526).

m-Nitroderivat $C_{16}H_{15}N_3O_2 = C_6H_5.N_2H:CH.C(CH_3):CH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135° (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 531).

m-Amido-α-Methylzimmtaldehydhydrazon $C_{16}H_{17}N_3 = NH_2.C_6H_4.CH:C(CH_3).CH:N_2H.C_6H_5$. Feine, gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157° (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 1249).

Diphenylacetaldehydhydrazon $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5.N_2H:CH.CH(C_6H_5)_2$. Flache

Nadeln (aus Alkohol) (RUDOLPH, *A.* 248, 102). Ziemlich leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol, schwerer in Benzol und Ligroïn.

Hydrazon des Leukomalachitgrünaldehydes s. S. 37.

b. *Derivate der Aldehyde mit 2 Atomen Sauerstoff.*

Glyoxalosazon (Aethinphenylhydrazin) $C_{14}H_{14}N_4 = C_6H_5.NH.N:CH.CH:N.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen von Glyoxal mit einer schwach essigsauren Lösung von Phenylhydrazin (E. FISCHER, *B.* 17, 575; PICKEL, *A.* 232, 231). Bei eintägigem Stehen einer (mit Soda neutralisirten) Lösung von Trichlormilchsäure mit (etwas mehr als 2 Mol.) Phenylhydrazin (PINNER, *B.* 17, 2001). — Feine Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 169—170° zur rothbraunen Flüssigkeit. Fast unlöslich in Ligroïn, Wasser, Alkalien und in stark verdünnten Säuren. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{14}H_{14}N_4.HCl$. Rothgelbe Kryställchen. Schmelzp.: 155—156° (PICKEL). Giebt an Wasser alle Salzsäure ab.

Aethylosazonglyoxal $C_{18}H_{22}N_4 = N(C_2H_5)(C_6H_5).N:CH.CH:N.N(C_6H_5)(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Glyoxalnatriumdisulfit in eine schwach salzsaure Lösung von Aethylphenylhydrazin (ELBERS, *A.* 227, 356). — Sehr feine, gelbe, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149,5°. Sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Aceton und Essigäther, schwerer in Aether und Alkohol.

Glyoximhydrazon $C_8H_{12}N_4O_2 = \begin{matrix} OH.N:CH \\ OH.N:\dot{C}H \end{matrix} + C_6H_5.N_2H_3$. *Bildung.* Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Glyoxim mit Phenylhydrazin (POLONOWSKY, *B.* 21, 183). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Löslich in koncentrirter Natronlauge. Wird durch Vitriolöl in Phenylhydrazin und Glyoxim gespalten.

Methylglyoxalosazon $C_{15}H_{16}N_4 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH:N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Methylglyoxal mit essigsaurem Phenylhydrazin oder von Isonitrosoaceton mit überschüssigem Phenylhydrazin, in essigsaurer Lösung (PECHMANN, *B.* 20, 2543). Aus Acetol und überschüssigem Phenylhydrazin (LAUBMANN, *A.* 243, 248). Aus Acetonazobenzol $C_9H_{10}N_2O$ und Phenylhydrazin (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 207). Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Isonitrosoacetonhydrazon $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH:N.OH$ (S. 985) mit konc. HCl (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 2996). — *Darstellung.* Man verseift 13 Thle. Acetessigester durch 48 Thle. Natronlauge (1 : 5) und 250 Thle. Wasser, giebt 7 Thle. $NaNO_2$ hinzu und säuert mit verdünnter H_2SO_4 stark an. Dann macht man alkalisch, säuert mit Essigsäure an und giefst 10,8 Thle. Phenylhydrazin, gelöst in 30 Thln. Essigsäure (von 50%), hinzu. Das gefällte Hydrazoxim $C_9H_{11}NO$ wird abgesogen, gewaschen, bei 100° getrocknet, in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst und 1 Stunde lang mit (1 Mol.) Phenylhydrazin (gelöst in der dreifachen Menge Essigsäure von 50%) auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wird dann mit Wasser bis zu starker Trübung versetzt und noch einige Zeit erwärmt (PECHMANN, *B.* 21, 2755). — Feine, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 145°. Schwer löslich in heifsem Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit olivengrüner Farbe, die bald schieferblau und nach mehreren Stunden violett wird. Wird durch Oxydationsmittel in Methylglyoxalosotetrazon übergeführt. Liefert ein in gelben Nadeln krystallisirendes Hydrochlorid, das bei 197° schmilzt (P., W.).

Methylderivat $C_{16}H_{18}N_4 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH:N.N(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Aus dem Methylderivat des Pyruvaldehydrazons und Phenylhydrazin (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 53, 527). — Nadeln. Schmelzp.: 151—152°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Acetylderivat $C_{17}H_{18}N_4O = CH_3.C(N_2H.C_5H_5).CH:N.N(C_2H_3O).C_6H_5$. *Bildung.* Aus dem Acetylderivat des Pyruvaldehydrazons und Phenylhydrazin (JAPP, KLINGEMANN). — Blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 229°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Methylglyoxalosotetrazon $C_{15}H_{14}N_2 = \begin{matrix} CH:N.N.C_6H_5 \\ CH_3.\dot{C}:N.\dot{N}.C_6H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methylglyoxalosazon mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure, wie bei Diacetylosotetrazon (siehe S. 990) (PECHMANN, *B.* 21, 2756). — Nadeln. Schmilzt bei 106—107° unter Zersetzung. Verhält sich ganz wie Diacetylosotetrazon. Wird von Phenylhydrazin in Methylglyoxalosazon zurück verwandelt. Beim Kochen mit verdünnter HCl entsteht Methylphenylosotriazon.

Methylphenylosotriazon $C_9H_9N_3 = \begin{matrix} HC:N \\ CH_3.\dot{C}:N \end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Methylphenylosotetrazon mit verdünnter HCl und etwas Eisenchloridlösung (PECHMANN, *B.* 21, 2760). — Flüssig. Siedep.: 149—150° bei 60 mm. Wird von Oxydations-

mitteln zu Phenylosotriazoncarbonsäure $C_9H_7N_3O_2$ oxydirt. Die alkoholische Lösung färbt sich, nach dem Eintragen von etwas Natrium, allmählich intensiv roth. Giebt mit Diazobenzolchlorid eine Fällung.

Phenylosotriazoncarbonsäure $C_9H_7N_3O_2$. *Bildung.* Bei längerem Erwärmen, unter Durchsaugen von Luft, von 2 g Methylphenylosotriazon mit 4 g $KMnO_4$, 50 ccm Wasser und 1 ccm verdünnter Natronlauge (PECHMANN, *B.* 21, 2761). Man verjagt das unoxydirte Triazon im Dampfstrome und fällt die eingedampfte Lösung durch HCl. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 191—192°. Destillirbar, aber nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Natriumamalgam spaltet Anilin ab. — Ag.Ā. Niederschlag.

Furfurolhydrazon $C_{11}H_{10}N_2O = C_6H_5.NH.N:CH.C_4H_3O$. Blättchen. Schmelzp.: 97—98° (E. FISCHER, *A.* 190, 137; *B.* 17, 574). Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroïn.

Thiophenaldehydhydrazon $C_{11}H_{10}N_2S = C_6H_5.NH.N:CH.C_4H_3S$ s. Bd. III, S. 464.

Chlorfurfurakroleïnhydrazon $C_{13}H_{11}ClN_2O = C_6H_5.NH.N:CH.CCl:CH.C_4H_3O$. Goldgelbe Blättchen. Fängt bei 142° an sich zu zersetzen und schmilzt gegen 157° (MEHNE, *B.* 21, 425).

Oxybenzaldehydhydrazon $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. a. o-Derivat (Salicylaldehydhydrazon, o-Oxybenzylidenphenylhydrazon). *Bildung.* Aus Salicylaldehyd und Phenylhydrazin (E. FISCHER, *B.* 17, 575). Phenylhelicinazon $C_{19}H_{22}N_2O_6$ zerfällt, beim Behandeln mit Emulsin, in Glykose und Salicylaldehydhydrazon (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1660). — *Darstellung.* Man versetzt allmählich eine Lösung von 1 Thl. Salicylaldehyd in 3—4 Thln. Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Phenylhydrazin, lässt einige Zeit stehen und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um (RÖSSING, *B.* 17, 3004). — Gelbe Nadeln oder Blätter (aus stark verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 142—143°. Etwas löslich in kochendem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, in Aether, Benzol, heifser Salzsäure und Natronlauge, fast unlöslich in NH_3; sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Liefert, beim Erhitzen mit Chloressigsäure, die Verbindung $C_9H_7NO_3$ (S. 983). — Das Natriumsalz $Na.C_{13}H_{11}N_2O$ ist eine rothgelbe, zähe Masse (R.).

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = C_6H_5.N_2(C_2H_3O):CH.C_6H_4.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxybenzaldehydhydrazon mit Essigsäureanhydrid (RÖSSING, *B.* 17, 3006). — Nadeln oder grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und in heifsem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aether, leicht in heifser Salzsäure, schwer in heifser Natronlauge und noch schwerer in Ammoniak. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in Phenol, Essigsäure und Acetanilid. Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf.

Bromid $C_{17}H_{16}N_2O_3.Br_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in das mit Benzol übergossene Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3$ (RÖSSING, *B.* 17, 3007). — Orangerothe Krystalle. Sehr leicht zersetzbar. Verliert an feuchter Luft HBr und Essigsäure. Liefert, beim Kochen mit Alkohol, Acetyl-o-Oxydibrombenzylidenhydrazon.

o-Oxydibrombenzylidenhydrazon $C_{13}H_{10}Br_2N_2O = C_6H_5.N_2H:CH.C_6H_2Br_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen des zugehörigen Monoacetylderivates (s. u.) mit koncentrirter Natronlauge (RÖSSING, *B.* 17, 3009). Man fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Krystalle. Schmelzp.: 148°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und verdünnter Kalilauge.

Acetylderivat $C_{15}H_{12}Br_2N_2O_2 = C_6H_5.N_2H:CH.C_6H_2Br_2.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Kochen des Bromids des Diacetyloxybenzaldehydhydrazons mit Alkohol (RÖSSING, *B.* 17, 3008). $2C_{17}H_{16}N_2O_3.Br_2 + H_2O = C_{15}H_{12}Br_2N_2O_2 + C_2H_4O_2 + 2HBr + C_{17}H_{16}N_2O_3$. — Nadeln. Schmelzp.: 188°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, Säuren und Alkalien, leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien.

Diacetylderivat $C_{17}H_{14}Br_2N_2O_3 = C_6H_5.N_2(C_2H_3O):CH.C_6H_2Br_2.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Kochen des Monoacetylderivates mit Essigsäureanhydrid (RÖSSING, *B.* 17, 3009). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Hydrazon-o-Aldehydophenoxyessigsäure $C_{15}H_{14}N_2O_3 = N_2H(C_6H_5):CH.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen, wässerigen Lösung von o-Aldehydophenoxyessigsäure $CHO.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$ mit einer äquivalenten Menge salzsauren Phenylhydrazins (RÖSSING, *B.* 17, 2994). Man löst den gebildeten Niederschlag in stark verdünnter Natronlauge, sättigt die Lösung mit CO_2 und fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Rothgelbes Krystallpulver. Erweicht gegen 60° und schmilzt bei 105°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung der Verbindung $C_9H_7NO_3$ (s. S. 983).

Verbindung $C_9H_7NO_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von Hydrazon-o-Aldehydophenoxyessigsäure in Vitriolöl (RÖSSING, *B.* 17, 3002). $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_9H_7NO_3 + C_6H_5.NH_2$. Wird aus der Lösung durch Wasser gefällt. Entsteht auch beim Erhitzen von o-Oxybenzaldehydhydrazon mit Chloressigsäure auf 100° (R., *B.* 17, 3005). — Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in blaugrünen Flocken gefällt, die zu einem fast schwarzen, glänzenden Pulver eintrocknen. Schmelzp.: 108°. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht löslich in Alkohol mit tief blaugrüner und in Alkalien mit kirschrother Farbe.

Phenylhelicinazon $C_{19}H_{22}N_2O_6 = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen einer wässerigen Lösung von Helicin mit salzsaurem Phenylhydrazin (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1659). — Kaum krystallinische Masse (aus Wasser). Schmelzp.: 187°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. Wird durch Emulsin in Glykose und Oxybenzaldehydhydrazon gespalten.

b. m-Derivat. Kleine Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 130—131,5° (RUDOLPH, *A.* 248, 102). Löslich in Kalilauge.

Hydrazonaldehydophenoxyessigsäure $C_{15}H_{14}N_2O_3 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von m-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$ mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (ELKAN, *B.* 19, 3046). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 140°.

c. p-Derivat. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177—178° (RUDOLPH, *A.* 248, 103). Leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol, $CHCl_3$ und Ligroïn. Löslich in Kalilauge.

Methyläther (Anisaldehydhydrazon) $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.N_2H:CH.C_6H_4.OCH_3$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—121° (RUDOLPH). Leicht löslich in Aether, in heifsem Alkohol und heifsem Benzol.

Hydrazonaldehydophenoxyessigsäure $C_{15}H_{14}N_2O_3 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus p-Aldehydophenoxyessigsäure und Phenylhydrazin, wie das isomere m-Derivat (ELKAN, *B.* 19, 3045). — Nadeln. Schmelzp.: 159°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether.

m-Nitranisaldehydhydrazon $C_{14}H_{13}N_3O_3 = C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_3(NO_2).OCH_3$. Hellgelbe, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130,5° (EINHORN, GRABFIELD, *A.* 243, 71).

Terephtalaldehydhydrazon s. S. 56. Schmilzt gegen 250° unter Zersetzung (HÖNIG, *M.* 9, 1153).

Glykocumaraldehydhydrazon $C_{15}H_{18}O_6.N_2H.C_6H_5$ s. S. 57.

Nitrocumaraldehydhydrazon $C_{15}H_{13}N_3O_3 = OH.C_6H_3(NO_2)CH:CH.CH:N_2H.C_6H_5$.
a. Derivat des v-m-Nitrocumaraldehyds. Rothe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 157° (MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1934).

b. Derivat des a-m-Nitrocumaraldehyds. Orangefarbene Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 235° (MILLER, KINKELIN).

Benzoylacetaldehydhydrazon $C_{15}H_{14}N_2O = C_6H_5.CO.CH_2.CH:N_2H.C_6H_5$. Krystallinisch. Schmelzp.: 118—120° (CLAISEN, FISCHER, *B.* 21, 1139). Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Diphenylpyrazol $C_{15}H_{12}N_2$ (Schmelzp.: 55—56°).

c. *Derivate der Aldehyde mit 3 und 4 Atomen Sauerstoff.*

Vanillinhydrazon (Oxymethoxybenzylidenphenylhydrazin) $C_{14}H_{14}N_2O_2 = OH.C_6H_3(OCH_3).CH:N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Vanillin und Phenylhydrazin; Phenylglykovanillinazon $C_{20}H_{24}N_2O_7$ (s. u.) wird durch Emulsin in Glykose und Vanillinhydrazon zerlegt (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1662). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 105°. Sehr schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Phenylglykovanilinazon $C_{20}H_{24}N_2O_7 = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_3(OCH_3).CH:N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Glykovanillin und salzsaurem Phenylhydrazin (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1661). — Krystallinische Masse (aus Wasser). Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Benzol, fast unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird durch Emulsin in Glykose und Vanillinhydrazon gespalten.

Piperonalhydrazon $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.N_2H:CH.C_6H_4<O_2>CH_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 102—103° (RUDOLPH, *A.* 248, 104). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, etwas weniger in Alkohol und Ligroïn.

β-Resorcylaldehydhydrazon $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.N_2H:CH.C_6H_3(OH)_2$. Feine

Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 156—160° unter Zersetzung (RUDOLPH, *A.* 248, 105). Leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und in Natronlauge.

Hydrazon des Glykoferulaaldehyds $(CH_3O,C_6H_{11}O_6).C_6H_3.C_2H_2.CH:N_2H.C_6H_5$ s. S. 67.

Resorcyldialdehyddihydrazon $C_{20}H_{18}N_4O_2 = (OH)_2.C_6H_2.(CH:N_2H.C_6H_5)_2$. Dünne Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 230° (RUDOLPH, *A.* 248, 105). Wenig löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leicht in warmer Natronlauge.

Derivate der Ketone.

Bildung und Verhalten ähnlich wie bei den Phenylhydrazinderivaten der Aldehyde. Die Derivate der Ketone $C_nR.CO.CH_3$ oder $R.CO.CH_2.CH_3$ zerfallen, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, in NH_3 und Indolderivate (s. Indol S. 724).

a. *Derivate der Ketone* $C_nH_{2n}O$.

Acetonhydrazon $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5NH.N:C(CH_3)_2$ (REISENEGGER, *B.* 16, 662). — *Darstellung.* Man versetzt Phenylhydrazin so lange mit käuflichem Aceton, bis eine Probe des Gemisches FEHLING'sche Lösung nicht mehr reducirt. Dann entwässert man das Produkt über K_2CO_3 und fraktionnirt im Vakuum (E. FISCHER, *A.* 236, 126). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +16° (F. SCHMIDT, *A.* 252, 305). Siedep.: 165° bei 91 mm. Wird von kochender FEHLING'scher Lösung nicht verändert. Leicht löslich in kalten, verdünnten Mineralsäuren; beim Erwärmen damit erfolgt Spaltung in Aceton und Phenylhydrazin. Salpetrige Säure bewirkt Zerlegung in Aceton und Diazobenzolimid. Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Acetonhydrazon entsteht nur salzsaures Acetonhydrazon (SCHMIDT, *A.* 252, 306). Mit Essigsäureanhydrid entstehen Mono- resp. Diacetylphenylhydrazin. — $C_9H_{12}N_2.HCl$. Man versetzt eine Lösung von Acetonhydrazon in absolutem Alkohol mit einigen Tropfen konc. HCl und fällt durch das 3—4fache Vol. trocknen Aethers (SCHMIDT). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp. 142°. Wird von Wasser in seine Komponenten zerlegt. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_9H_{12}N_2.HBr$. Feine Nädelchen. Schmilzt bei 132° unter Zersetzung.

Aceton-p-Bromphenylhydrazon $C_9H_{11}BrN_2 = C_6H_4Br.N_2H:C(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus p-Bromphenylhydrazin und Aceton (NEUFELD, *A.* 248, 95). — Glänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93°.

Aceton-p-Jodphenylhydrazon $C_9H_{11}JN_2 = C_6H_4J.N_2H:C(CH_3)_2$. — Glänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 114° (NEUFELD, *A.* 248, 98).

Acetonmethylphenylhydrazon $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5.N(CH_3).N:C(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von 2 Thln. Aceton mit 3 Thln. Methylphenylhydrazin (DEGEN, *A.* 236, 152). — Flüssig. Siedep.: 215—216°; 182° bei 200 mm. Merklich löslich in heifsem Wasser und daraus durch KOH fällbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung, aber nicht FEHLING'sche Lösung.

Acetonbenzoylhydrazon $C_{16}H_{16}N_2O = C_6H_5.N(C_7H_5O).N:C(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus a-Benzoylphenylhydrazin und Aceton (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* 20, 1718). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 115,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Aether.

p-Acetonhydrazinbenzolsulfonsäure $C_9H_{12}N_2SO_3 = SO_3H.C_6H_4.NH.N:C(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer 70° warmen, wässerigen Lösung von p-Hydrazinbenzolsulfonsäure mit Aceton (PFÜLF, *A.* 239, 216). — Glänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Reducirt, selbst beim Kochen, nicht FEHLING'SCHE Lösung.

Verbindung $C_{24}H_{26}N_6$. *Bildung.* Eine auf —16 bis —18° abgekühlte Lösung von 18 g Phenylhydrazin in dem 5fachen Vol. absoluten Alkohols wird mit der Lösung von 5 g Chloraceton (in dem 5-6fachen Vol. absoluten Alkohols) vermischt (BENDER, *B.* 21, 2496). $4C_3H_5ClO + 6C_6H_8N_2 = C_{24}H_{26}N_6 + 2C_6H_8N_2.HCl + 2C_6H_5.NH_2.HCl + 4H_2O$. Man filtrirt den Niederschlag nach $^1/_4$ Stunde ab. — Gelbe Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 157—158°. Wird durch H_2S nicht verändert. Durch Sn und HCl werden NH_3 und Anilin abgespalten. Beim Versetzen mit absolutem Alkohol, $NaNO_2$ und etwas Essigsäure entsteht ein Körper $C_{24}H_{22}N_6$, der, aus Alkohol, in glänzenden, rothbraunen Nadeln krystallisirt und bei 104° schmilzt.

Acetylderivat $C_{26}H_{28}N_6O = C_{24}H_{25}N_6.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus der Verbindung $C_{24}H_{26}N_6$ und Essigsäureanhydrid (BENDER, *B.* 21, 2497). — Kleine Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 220°.

Isonitrosoacetonhydrazon (Methylglyoxalhydrazoxim) $C_9H_{11}N_3O = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH:NO.H$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen von Isonitrosoaceton mit Phenylhydrazin (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 2996). — Fichtenholzfarbige Prismen und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösung in Vitriolöl wird durch $FeCl_3$ intensiv blau gefärbt. Beim Erwärmen mit koncentrirter HCl entsteht Methylglyoxalosazon $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH:N_2H.C_6H_5$.

Methylglyoxal-αω-Methylphenylhydrazoxim $C_{10}H_{13}N_3O = CH_3.C[N_2(CH_3).C_6H_5].CH:N.OH$. *Bildung.* Aus Isonitrosoaceton, schwefelsaurem Methylphenylhydrazin und Natriumacetat (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 3003). — Orangegelbe, glänzende Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 118°. Die Lösung in Vitriolöl wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

Diisonitrosoacetonhydrazon (Mesoxalaldehyd-αωω-Hydrazondioxim) $C_9H_{10}N_4O_2 = CH(N.OH).C(N_2H.C_6H_5).CH:N.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Phenylhydrazin in eine heifse Lösung von 1 Thl. Diisonitrosoaceton in 6 Thln. Alkohol (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 2993). Man versetzt mit Essigsäure bis zur Trübung. — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 145° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Benzol und Ligroïn. Beim Versetzen der heifsen alkoholischen Lösung mit konc. HCl entsteht Glyoxylylcyanidhydrazon $CN.C(N_2H.C_6H_5).CHO$ (s. u.).

Acetat $C_{11}H_{12}N_4O_3 = C_9H_9N_4O_2.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Diisonitrosoacetonhydrazon und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (PECHMANN, WEHSARG). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 133°. Liefert, bei längerem Kochen mit Kalilauge, die Verbindung $C_9H_8N_4O$.

Verbindung $C_9H_8N_4O$. Bei längerem Kochen des Acetates $C_{11}H_{12}N_4O_3$ (s. o.) mit Natronlauge (PECHMANN, WEHSARG). $C_{11}H_{12}N_4O_3 = C_9H_8N_4O + C_2H_4O_2$ (Essigsäure). Man fällt mit HCl. — Glänzende Nädelchen.

Verbindung $C_{15}H_{12}N_4$. *Bildung.* Bei einstündigem Erwärmen auf 100° einer wässerigen Lösung von Diisonitrosoaceton mit 3 Mol. essigsaurem Phenylhydrazin (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 2993). $C_3H_4N_2O_3 + 2C_6H_5.N_2H_3 = C_{15}H_{12}N_4 + 2NH_3O + H_2O$. Entsteht auch beim Erwärmen einer essigsauren Lösung von s-Tetrachloraceton mit (3 Thln.) Phenylhydrazin (ZINCKE, KEGEL, *B.* 22, 1479). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür entstehen Anilin und 2 Basen $C_{15}H_{14}N_4$.

Basen $C_{15}H_{14}N_4$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen der Verbindung $C_{15}H_{12}N_4$ (s. o.) mit $SnCl_2$ und konc. HCl entstehen 2 Basen $C_{15}H_{14}N_4$ (ZINCKE, KEGEL, *B.* 22, 1481). Beim Erkalten scheidet sich das Hydrochlorid der α-Base aus.

a. α-Base. Feine Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75—77°. — $C_{15}H_{14}N_4.HCl$. Silberglänzende Blättchen. — $(C_{15}H_{14}N_4)_2.H_2SO_4$. Metallglänzende Blättchen.

b. β-Base. *Bildung.* Siehe die α-Base (ZINCKE, KEGEL). Das Filtrat vom Hydrochlorid der α-Base wird durch H_2S entzinnt, eingedampft und durch Soda gefällt. — Rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193°.

Glyoxylylcyanidhydrazon $C_9H_7N_3O = CN.C(N_2H.C_6H_5).CHO$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung von 1 Thl. Diisonitroacetonhydrazon $CH(N.OH).C(N_2H.C_6H_5).CH:N.OH$ in 1 Thl. heifsem Alkohol mit 5 Thln. konc. HCl (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 2997). — Schwefelgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 161° unter Zersetzung. Löst sich in verdünnter Natronlauge. Beim Kochen mit HJ entsteht glatt Anilin. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Glyoxylylcyanidosazon $C_{15}H_{13}N_5$.

Glyoxylylcyanidosazon $C_{15}H_{13}N_5 = CN.C(N_2H.C_6H_5).CH:N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen, alkoholischen Lösung von Glyoxylylcyanidhydrazon mit Phenylhydrazin (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 3000). — Schwer lösliche, orangerothe Nadeln Schmilzt bei 161° unter Zersetzung. Wird durch Oxydation in Glyoxylylcyanidosotetrazon $C_{15}H_{11}N_5$ übergeführt.

Verbindung $C_{15}H_{13}N_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Glyoxylylcyanidhydrazon, bei der Darstellung dieses Körpers (s. oben). Entsteht leichter durch Erwärmen von 1 Thl. Glyoxylylcyanidhydrazoxim (s. S. 986) mit 3 Thln. Alkohol und 10 Thln. konc. HCl (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 3002). Man fällt mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Natronlauge und krystallisirt ihn aus Benzol um. — Glänzende, orangegelbe Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 165°. Unterscheidet sich vom isomeren Glyoxylylcyanidosazon durch seine Unlöslichkeit in Natronlauge.

Glyoxylylcyanidosotetrazon $C_{15}H_{11}N_5 = \begin{matrix} CH:N.N.C_6H_5 \\ CN.C:N.N.C_6H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Glyoxylylcyanidosazon mit $FeCl_3$ oder mit $K_2Cr_2O_7$ (+ Essigsäure) (PECHMANN, WEHSARG). — Braunrothe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 137° unter Zersetzung.

Glyoxylylcyanidhydrazoxim $C_9H_8N_4O = CN.C(N_2H.C_6H_5).CH:N.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Glyoxylylcyanidhydrazon mit 1 Mol. $NH_3O.HCl$, Alkohol und einigen Tropfen HCl (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 3001). — Citronengelbe, schwer lösliche Nadeln. Schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Löslich in Alkalien. PCl_5 erzeugt Mesoxalsäurenitrilhydrazon $C_9H_6N_4$. Beim Kochen mit Alkohol und viel konc. HCl entsteht der Körper $C_{15}H_{13}N_5$ (s. S. 985).

Mesoxalsäurenitrilhydrazon $C_9H_6N_4 = CN.C(N_2H.C_6H_5).CN$. *Bildung.* Man erwärmt eine Lösung von Glyoxylylcyanidhydrazoxim (1 Thl.) in $POCl_3$ mit 7 Thln. PCl_5 (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 3001). — Nädelchen (aus Aether + Ligroïn). Wird bei 126° braun und schmilzt bei 135° unter Zersetzung. Löslich in Alkalien. Beim Kochen mit alkoholischem Kali oder mit konc. HCl entsteht ein Körper $C_9H_8N_4O$, der in gelben Nädelchen krystallisirt und bei 244—245° schmilzt.

Diisonitrosoacetonmethylphenylhydrazon $C_{10}H_{12}N_4O_2 = CH(N.OH).C[N_2(CH_3).C_6H_5].CH:N.OH$. *Bildung.* Aus Diisonitrosoaceton, Methylphenylhydrazinsulfat und Natriumacetat (PECHMANN, WEHSARG, *A.* 248, 3003). — Orangegelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Löslich in Alkalien. Wird durch konc. HCl in NH_3O und Glyoxylylcyanidmethylphenylhydrazon $C_{10}H_9N_3O$ zerlegt.

Glyoxylylcyanid-α-Methylphenylhydrazon $C_{10}H_9N_3O = CHO.C[N_2(CH_3).C_6H_5].CN$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Diisonitroacetonmethylphenylhydrazon in 7 Thln. Aceton mit 7 Thln. konc. HCl (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 3003) $C_{10}H_{12}N_4O_2 = C_{10}H_9N_3O + NH_3O$. Man fällt mit Wasser. — Strohgelbe Nadeln oder glänzende, dicke Spieſse (aus Holzgeist). Schmelzp.: 113,5°. Unlöslich in Alkalien.

Hydrazoximderivat $C_{10}H_{10}N_4O = CH(N.OH).C[N_2(CH_3)C_6H_5].CN$. *Bildung.* Aus $C_{10}H_9N_3O$ (s. o.) und Hydroxylamin (PECHMANN, WEHSARG). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 178°.

Acetat $C_{12}H_{12}N_4O_2 = CH(N.OC_2H_3O).C[N_2(CH_3)C_6H_5].CN$. *Bildung.* Aus dem Hydrazoximderivat $C_{10}H_{10}N_4O$ oder Diisonitrosoacetonmethylphenylhydrazon und Essigsäureanhydrid (P., W.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121,5°. Wird, durch Kochen mit Natronlauge, in Essigsäure und das Hydrazoximderivat $C_{10}H_{10}N_4O$ zerlegt.

Anilid $C_{16}H_{14}N_4 = N(C_6H_5):CH.C[N_2(CH_3).C_6H_5].CN$. *Bildung.* Beim Vermischen der essigsauren Lösungen von Glyoxylylcyanid-α-Methylphenylhydrazon $C_{10}H_9N_3O$ und Anilin (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 3004). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151°. Wird, beim Erwärmen mit verdünnter HCl, glatt in Anilin und $C_{10}H_9N_3O$ zerlegt.

Phenylhydrazinderivat $C_{16}H_{15}N_5 = C_6H_5.N_2H:CH.C[N_2(CH_3).C_6H_5].CN$. *Bildung.* Aus Glyoxylylcyanid-α-Methylphenylhydrazon und Phenylhydrazin (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 3004). — Gelbe, goldglänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 181°.

Acetonylphtalimidhydrazon $C_{17}H_{15}N_3O_2 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.N.C_8H_4O_2$. Kleine, gelbe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 150—152° (GÖDECKEMEYER, *B.* 21, 2685). Kaum löslich in heiſsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol und Essigsäure.

Acetoläthylätherhydrazon $C_{11}H_{16}N_2O = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Acetoläthyläther und Phenylhydrazin (FITTIG, ERLENABCH, *B.* 21, 2649). — Flüssig. Siedep.: 165° bei 16 mm. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natriumacetat und etwas Essigsäure, in NH_3 und Oxäthylmethylindol $C_{11}H_{13}NO$.

Oxäthylmethylindol $C_{11}H_{13}NO = C_6H_4\langle{NH \atop CH}\rangle C.CH_2.OC_2H_5$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen auf 80—90° von Acetoläthylätherhydrazon mit einer Lösung von Natriumacetat in wässerigem Alkohol, etwas NaCl und einigen Tropfen Essigsäure (FITTIG, ERLENBACH, *B.* 21, 2649). $C_{11}H_{16}N_2O = C_{11}H_{13}NO + NH_3$. — Groſse, durchsichtige Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 142,5°.

Phenylsulfonacetonhydrazon $C_{15}H_{16}N_2SO_2 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.SO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen einer Lösung von Phenylsulfonaceton $CH_3.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$ in verdünntem Weingeist mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (R. und W. OTTO, *J. pr.* [2] 36, 406). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Aether und Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

Diphenylsulfonacetonhydrazon $C_{21}H_{20}N_3S_2O_4 = C_6H_5.NH.N:C(CH_2.SO_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylsulfonaceton $CO(CH_2.SO_2.C_6H_5)_2$, salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (R. und W. OTTO, *J. pr.* [2] 36, 421). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 171°. Ziemlich schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in heiſsem Alkohol.

Isonitrosomethylacetonhydrazon (Diacetylhydrazoxim) $C_{10}H_{13}N_3O = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C(N.OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Isonitrosomethylaceton und Phenylhydrazin

(PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 2997). — Grofse Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 158°. Die Lösung in Vitriolöl wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefällt. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit konc. HCl entstehen Diacetylhydrazon und Diacetylosazon.

Methyläthylketonmethylphenylhydrazon $C_{11}H_{16}N_2 = C_6H_5.N(CH_3).N:C(CH_3).C_2H_5$. *Bildung.* Aus Methyläthylketon und Methylphenylhydrazin (DEGEN, *A.* 236, 162). — Flüssig. Siedep.: 176—177° (i. D.) bei 135 mm.

Methylpropylketonhydrazon $C_{11}H_{16}N_2 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C_3H_7$. *Bildung.* Aus 4 Thln. Methylpropylketon und 5 Thln. Phenylhydrazin (E. FISCHER, *A.* 236, 132). — Gelbes Oel. Siedep.: 205—208° bei 100 mm.

Isonitrosomethylpropylketonosazon $C_{17}H_{20}N_2 = C_3H_7.C(N_2H.C_6H_5).CH:N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Isonitrosomethylpropylketon $C_3H_7.CO.CH:N.OH$, salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 528). — Schmelzp.: 168°.

Derivat des Acetopropylalkohols $C_{11}H_{14}N_2 = \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH_3.C:N\text{———}N.C_6H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetopropylalkohol $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$, auf Methyl-ω-Brompropylketon $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2Br$ oder Trihydromethylenfuran C_5H_8O (LIPP, *B.* 22, 1203). — Braunrothes, dickes Oel. Fast unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure, leicht löslich in Alkohol und Mineralsäuren, ziemlich leicht in Aether.

Isonitrosodiäthylketonosazon $C_{17}H_{20}N_2 = C_2H_5.C(N_2H.C_6H_5).C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. Schmelzp.: 166—169° (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 528).

b. *Derivate der Ketone* $C_nH_{2n-2}O$ — $C_nH_{2n-6}O$.

Trimethylphenylpyrazolin $C_{12}H_{16}N_2 = C_6H_5.N\langle\begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ N:C(CH_3) \end{matrix}\rangle CH_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Mesityloxyd (E. FISCHER, KNÖVENAGEL, *A.* 239, 202). Man destillirt das Produkt im Dampfstrome, schüttelt das Destillat mit H_2SO_4 (von 20%), übersättigt die abfiltrirte, saure Lösung mit NaOH und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Schwefelsäure von 2% übergossen und mit Wasserdämpfen destillirt. Man schüttelt das Destillat mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den, über K_2CO_3 entwässerten, Rückstand im Vakuum. — Hellgelbes Oel. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich leicht in verdünnter HCl; die Lösung wird durch $K_2Cr_2O_7$ rothviolett gefärbt. — Die Salze sind leicht löslich in Wasser. — $(C_{12}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; fast unlöslich in Wasser.

Carvolderivat $C_{10}H_{15}Cl:N_2H.C_6H_5$ s. Bd. II, S. 501.

c. *Derivate der Ketone* $C_nH_{2n-8}O$.

Acetophenonhydrazon $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen der alkoholischen Lösungen von Acetophenon und Phenylhydrazin (REISENEGGER, *B.* 16, 662). Beim Erhitzen von Methylphenylacetoxim mit Phenylhydrazin (JUST, *B.* 19, 1206). $C_6H_5.C(NOH).CH_3 + C_6H_5.N_2H_3 = C_{14}H_{14}N_2 + NH_3O$. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in Wasser und in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Acetophenonmethylphenylhydrazon $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5.N(CH_3).N:C(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Acetophenon und Methylphenylhydrazin bei 100° (DEGEN, *A.* 236, 154). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 49—50°. Destillirt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, in heifsem Ligroïn und Alkohol.

Acetophenondiphenylhydrazon $C_{20}H_{18}N_2 = (C_6H_5)_2.N.N:C(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Bei 20stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von Diphenylhydrazin mit Acetophenon (PFÜLF, *A.* 239, 222). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97—98°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, Py 1,2-Diphenylindol $C_{20}H_{15}N$.

Acetophenonbenzoylhydrazon $C_{21}H_{18}N_2O = C_6H_5.N(C_7H_5O).N:C(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von a-Benzoylphenylhydrazin mit Acetophenon (MICHAELIS, SCHMIDT, *B.* 20, 1718). — Nadeln. Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{14}H_{12}N_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von ω-Bromacetophenon und (2 Mol.) Phenylhydrazin (HESS, *A.* 232, 235). $C_6H_5.CO.CH_2Br + N_2H_3.C_6H_5 = C_{14}H_{12}N_2 + HBr + H_2O$. Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit

Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 137°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Essigäther.

Phenylglyoxalmethylphenylosazon $C_{22}H_{22}N_4 = C_6H_5.C[N.N(CH_3)C_6H_5].CH:N.N(CH_3)C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) ω-Bromacetophenon in eine eiskalte Lösung von (3 Mol.) Methylphenylhydrazin in der fünffachen Menge Alkohol (CULMANN, *B.* 21, 2597). — Gelbrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°.

Verbindung $C_{20}H_{18}N_4 = C_6H_5.NH.N:CH.C(N_2H.C_6H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Bei zweitägigem Stehen der Lösung von 5,34 g ω-Dibromacetophenon und 8,6 g Phenylhydrazin in absolutem Alkohol (BENDER, *B.* 21, 2496). — Intensiv gelbe, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°.

p-Nitroacetophenonhydrazon $C_{14}H_{13}N_3O_2 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C_6H_4(NO_2)$. Schmelzp.: 132° (ENGLER, ZIELKE, *B.* 22, 203).

Phenacylphtalimidhydrazon $C_{22}H_{17}N_3O_2 = C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.N.C_8H_4O_2$. Feine, orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung gegen 155° (GÖDECKEMEYER, *B.* 21, 2686).

Benzoylcarbinolhydrazon $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.NH.N:C(C_6H_5).CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Vermischen einer wässerigen, heifsen Lösung von (1 Thl.) Benzoylcarbinol mit einer wässerigen Lösung von (1 Thl.) salzsaurem Phenylhydrazin und ($1^1/_2$ Thl.) essigsaurem Natrium (LAUBMANN, *A.* 243, 245). — Büschelförmige Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 112°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem. Leicht löslich in Aether und Alkohol. In konc. HCl sehr leicht löslich unter Bildung von salzsaurem Phenylhydrazin. Bei kurzem Erhitzen mit (5 Thln.) Zinkchlorid auf 150—160° entsteht der Körper $C_{14}H_{11}NO$.

Verbindung (Phenylindoxyl)(?) $C_{14}H_{11}NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzoylcarbinolhydrazon mit (5 Thln.) Zinkchlorid auf 150—160° (LAUBMANN, *A.* 243, 246). — Amorph. Färbt sich bei 140° dunkel. Schmelzp.: 160 bis 165°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Verbindung $C_{20}H_{18}N_4 = C_6H_5.NH.N.C(C_6H_5).CH:N.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Man löst (1 Thl.) Benzoylcarbinolhydrazon, (2 Thle.) salzsaures Phenylhydrazin und (3 Thle.) Natriumacetat in heifsem Alkohol (von 50 %) und erhitzt 10 Stunden lang, bei Luftabschluss, im Wasserbade (LAUBMANN, *A.* 243, 427). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und in heifsem Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure.

p-Amidoacetophenonhydrazon $C_{14}H_{15}N_3 = NH_2.C_6H_4.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Amidoacetophenon mit 2 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin, Alkohol und 1 Tropfen HCl (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 512). — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Krystalle. Bräunt sich beim Schmelzen.

Dioxyacetophenonhydrazon $C_{14}H_{14}N_2O_2 = (OH)_2.C_6H_3.C(CH_3):N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Resacetophenon und Phenylhydrazin (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 276). — Grofse, prismatische Tafeln (aus Xylol). Schmelzp.: 139°. Löslich in heifsem Alkohol und Benzol.

Hydrazonacetophenonsulfonsäure $C_{14}H_{14}N_2SO_3 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Das Phenylhydrazinsalz dieser Säure entsteht bei einige Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade von Acetophenonsulfonsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin (KREKLER, *B.* 19, 2626). — Das Salz $C_{14}H_{14}N_2SO_3 + C_6H_5.N_2H_3$ krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, die sich in Alkohol leicht lösen.

Aethylphenylketonhydrazon $C_{15}H_{16}N_2 = C_2H_5.C(N_2H.C_6H_5).C_6H_5$. Oel (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2897).

Methylbenzylketonhydrazon $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Feine Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 83° (TRENKLER, *A.* 248, 110). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

p-Methyltolylketonhydrazon $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3.C_6H_4.C(CH_3):N_2H.C_6H_5$. Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97° (PERKIN, CALMAN, *B.* 19, 588). Sehr unbeständig.

Acetopropylbenzolhydrazon $C_{17}H_{20}N_2 = CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. Sechsseitige Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92° (WIDMAN, *B.* 21, 2226). Leicht löslich in warmem Ligroïn. Sehr unbeständig.

Nitro-p-Acetopropylbenzolhydrazon $C_{17}H_{19}N_3O_2 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. Rothe, feine, platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139° (WIDMAN). Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

p-Acetocumolhydrazon $C_{17}H_{20}N_2 = (CH_3)_2.CH.C_6H_4.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. Längliche, sechsseitige Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 81—82° (WIDMAN, *B.* 21, 2226). Sehr unbeständig.

Nitro-p-Acetocumolhydrazon $C_{17}H_{19}N_3O_2 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. Gleicht dem Derivate des Nitro-p-Acetopropylbenzols. Schmelzp.: 138° (WIDMAN).

Methyldurylketonhydrazon s. S. 85.

d. *Derivate der Ketone* $C_nH_{2n-10}O$ *und* $C_nH_{2n-14}O$.

Benzalacetonhydrazon $C_{16}H_{16}N_2 = C_6H_5.CH:CH.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *Bildung.* Aus Benzalaceton und Phenylhydrazin (E. FISCHER, *B.* 17, 576; KNORR, *B.* 20, 1099). — Gelbe, flache Nadeln, Schmelzp.: 156—157°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heifsem Alkohol und Eisessig. Zerfällt, beim Sieden, gröfstentheils in 1,5-Diphenyl-3-Methylpyrazolin $C_{16}H_{18}N_2$ und 1,5-Diphenyl-3-Methylpyrazol $C_{16}H_{14}N_2$.

Methylcinamenylvinylketonhydrazon $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C_{10}H_9$ s. S. 90.

Methylnaphtylketonhydrazon $C_{18}H_{16}N_2 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus Methylnaphtylketon, salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2898; CLAUS, FEIST, *B.* 19, 3180). — Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 146° (P.; SCHM.); 173° (CL., F.).

e. *Derivate der Ketone* $C_nH_{2n-16}O$.

Benzophenonhydrazon $C_{19}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_2.CH:N.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Digeriren auf dem Wasserbade von Benzophenon mit Phenylhydrazin und dem gleichen Volumen Alkohol (E. FISCHER, *B.* 17, 576; PICKEL, *A.* 232, 228). Entsteht auch beim Erhitzen von Diphenylacetoxim mit Phenylhydrazin auf 140° (JUST, *B.* 19, 1206). $(C_6H_5)_2.N.OH + C_6H_5.NH.NH_2 = C_{19}H_{16}N_2 + NH_2.OH$. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, sehr schwer in kaltem.

β-**Dinitrobenzophenonhydrazon** $C_{19}H_{14}N_4O_4 = (C_6H_4.NO_2)_2.C:N_2H.C_6H_5$. Rothes Pulver (aus Eisessig) (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 510). Schmelzp.: 219—220°. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

β-**Diamidobenzophenonhydrazon** $C_{19}H_{18}N_4 = (C_6H_4.NH_2)_2.C:N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Bei eintägigem Kochen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. *β*-Diamidobenzophenon mit 1½ Mol. salzsaurem Phenylhydrazin und 1 Tropfen HCl (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 511). Man verdünnt mit Wasser und fällt durch NH_3. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°.

Tetramethyldiamidobenzophenonhydrazon $C_{23}H_{26}N_4 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C:N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Tetramethyldiamidobenzophenon in überschüssiger verdünnter HCl mit 1 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin. Man kocht auf und neutralisirt mit Soda (ZIEGLER, *B.* 20, 1111). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 174—175°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, leicht in Aether und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol. Wird durch saure Oxydationsmittel grün gefärbt. Uebergiefst man die Verbindung $C_{23}H_{26}N_4$ mit konc. HCl, so geht sie mit rother Farbe in Lösung, trägt man sie aber in konc. HCl ein, so entsteht eine grüne Lösung.

Nitrosotetramethyldiamidobenzophenonhydrazon $C_{23}H_{25}N_5O = N(CH_3)_2.C_6H_4.C(N_2H.C_6H_5).C_6H_3(NO).N(CH_3)_2$. Ziegelrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (E. BISCHOFF, *B.* 22, 338). Löst sich in heifsem Alkohol mit rother Farbe.

p-Dicyanbenzophenonhydrazon $C_{33}H_{30}N_8 = N_2H(C_6H_5).C[C_6H_4.C(NH_2):N_2H.C_6H_5]_2$. *Bildung.* Beim Digeriren von p-Dicyanbenzophenon mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (BRÖMME, *B.* 20, 522). — Warzen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 212°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol, schwer in Ligroïn.

oo-Dioxybenzophenonhydrazon $C_{19}H_{16}N_2O_2 = (OH.C_6H_4)_2.C:N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von oo-Dioxybenzophenon mit Phenylhydrazin (GRÄBE, FEER, *B.* 19, 2610). — Blättchen. Schmelzp.: 152°. Löslich in Kalilauge.

Diäthyläther $C_{23}H_{24}N_2O_2 = (C_2H_5O.C_6H_4)_2.C:N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus oo-Dioxybenzophenondiäthyläther und Phenylhydrazin bei 200° (GRÄBE, FEER). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 114°.

Desoxybenzoïnhydrazon $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 20stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 10 Thln. Desoxybenzoïn mit 12 Thln. Phenylhydrazin (E. FISCHER, *A.* 236, 135). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.; 106° (NEY, *B.* 21, 2447). Leicht löslich in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether.

Benzoïnhydrazon $C_{20}H_{18}N_2O = C_6H_5.CH(OH).C(C_6H_5):N_2H.C_6H_5$. — Nadeln. Schmelzp.: 155° (PICKEL, *A.* 232, 229). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Ligroïn.

Dibenzylketonhydrazon $C_{21}H_{20}N_2 = C(N_2H.C_6H_5)[CH_2C_6H_5]_2$. Feine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120° (TRENKLER, *A.* 248, 112). Leicht löslich in Aether, Benzol und in heifsem Alkohol.

Derivat des Tetrabromdibenzylketons $C_{27}H_{20}N_4 = \dot{C}< \begin{matrix} C_6H_5.C:N.N.C_6H_5 \\ C_6H_5.\dot{C}:N.N.C_6H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen auf 150° von Tetrabromdibenzylketon $CO(CBr_2.C_6H_5)_2$ mit Phenylhydrazin (BOURCART, *B.* 22, 1369). — Bräunlichgelber Niederschlag. Schmelzp.: 65—70°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, reichlich löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dicinnamenylvinylketonhydrazon $C_{27}H_{24}N_2 = C_6H_5.NH.N:C(C_{10}H_9)_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166° (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2325). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Methylpyridylketonhydrazon $C_{13}H_{13}N_3 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C_5H_4N$. *Bildung.* Durch Vermischen von Methylpyridylketon mit Phenylhydrazin und Alkohol (ENGLER, KIBY, *B.* 22, 598). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 137°.

f. *Derivate der Diketone.*

Diketone liefern Derivate mit einem und mit zwei Molekülen Phenylhydrazin. Derivate der Diketone $C_nH_{2n-2}O_2$ entstehen auch durch Behandeln von alkylirter Acetessigsäure mit Diazobenzolchlorid (JAPP, KLINGEMANN, *B.* 21, 549). $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2H + C_6H_5.N_2Cl = CH_3.CO.C(CH_3).N_2H.C_6H_5 + CO_2 + HCl$.

Derivate des Diacetyls $CH_3.CO.CO.CH_3$. a. **Diacetylhydrazon** $C_{10}H_{12}N_2O = CH_3.CO.C(CH_3):N.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Diacetyl und Phenylhydrazinacetat (PECHMANN, *B.* 21, 1413). Aus Methylacetessigsäure und Diazobenzolchlorid (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 249, 218). — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol); Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 133°.

b. **Diacetylosazon** $C_{16}H_{18}N_4 = CH_3.C(N.NH.C_6H_5).C(N.NH.C_6H_5).CH_3$. *Bildung.* Aus Diacetyl und 2 Mol. Phenylhydrazin (PECHMANN, *B.* 20, 3164; FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* 249, 203). Beim Erhitzen von Hydrazonbrenztraubensäure auf 180—190° (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 222). $2CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H = C_{16}H_{18}N_4 + 2CO_2 + H_2$. Entsteht auch, in kleiner Menge, bei längerem Kochen von Aethylidenhydrazon $CH_3.CH:N.NH.C_6H_5$ (JAPP, KLINGEMANN). — *Darstellung.* Ein Gemisch aus 14,4 Thln. Methylacetessigsäureäthylester, 250 Thln. H_2O und 48 Thln. Natronlauge (1:5) wird nach 24 Stunden mit 7 Thln. $NaNO_2$ vermischt und dann, unter Abkühlen auf 0° und fortwährendem Rühren, verdünnte H_2SO_4 zugegeben, bis die Flüssigkeit Tropäolinpapier eben violett färbt. Man fügt hierauf Natronlauge bis zur Gelbfärbung hinzu, säuert mit Essigsäure an und trägt die Lösung von 10,8 Thln. Phenylhydrazin in 30 Thln. Essigsäure (von 50 %) ein. Der erhaltene Niederschlag von $C_{10}H_{13}N_3O$ wird abgesogen, gewaschen und bei 100° getrocknet. Je 10 Thle. desselben, in heifsem Alkohol, versetzt man mit 6 Thln. Phenylhydrazin (gelöst in 18 Thln. Essigsäure von 50 %) und erhitzt noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade (PECHMANN, *B.* 21, 2754). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 239°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aether und $CHCl_3$. Die Lösung in Vitriolöl ist braun; sie wird bald schmutzig weinroth, in verdünnten Schichten grün. Wird von $K_2Cr_2O_7$ (und Essigsäure) zu Diacetylosotetrazon $C_{16}H_{16}N_4$ oxydirt.

Diacetylosotetrazon $C_{16}H_{16}N_4 = \begin{matrix} CH_3.C:N.N.C_6H_5 \\ CH_3.\dot{C}:N.\dot{N}.C_6H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Bei $^1/_2$stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 5 g Diacetylosazon mit 4 Thln. $K_2Cr_2O_7$ (gelöst in 20 Thln. Wasser) und 5 Thln. Essigsäure (von 50 %) (PECHMANN, *B.* 21, 2755). Man krystallisirt den gewaschenen Niederschlag aus Aceton und dann aus Alkohol um. — Dunkelbordeauxrothe, glänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 169° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Eisessig. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist blau, wird aber sofort schmutzigbraun. Geht durch Oxydationsmittel, am glattesten durch Phenylhydrazin, in Diacetylosazon $C_{16}H_{18}N_4$ über. Beim Kochen mit verdünnter HCl wird Dimethylphenylosotriazon $C_{10}H_{11}N_3$ gebildet.

Dimethylphenylosotriazon $C_{10}H_{11}N_3 = \begin{matrix} CH_3.C:N \\ CH_3.\dot{C}:N \end{matrix}\!\!>N.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Beim

Erwärmen von je 20 g Diacetylosotetrazon mit 120 g Wasser, 30 g konc. HCl und 30 g Eisenchloridlösung (von 50 %) (PECHMANN, *B.* 21, 2759). Beim allmählichen Eintragen von 40—45 g PCl_5 in ein Gemisch aus 30 g $C_{10}H_{13}N_3O$ und 30 g $CHCl_3$ (PECHMANN). Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen, übergiefst das Destillat mit Kalilauge und fügt $KMnO_4$ hinzu, solange noch Entfärbung erfolgt. Man destillirt dann im Dampfstrome, schüttelt das Destillat mit Aether aus, entwässert die ätherische Lösung über $CaCl_2$, verdunstet dieselbe und destillirt den Rückstand im Vakuum. — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 35°. Siedep.: 255°; 192° bei 60 mm. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Sehr beständig gegen Reduktionsmittel. Liefert mit Salpeterschwefelsäure ein bei 227° schmelzendes **Nitroderivat.**

Verbindung $C_{16}H_{14}Cl_2N_4O$. *Bildung.* Beim Aufkochen einer alkoholischen Lösung von s-Tetrachlordiacetyl $CHCl_2.CO.CO.CHCl_2$ mit Phenylhydrazin (LEVY, JEDLICKA, *A.* 249, 95). — Orangerothe, haarfeine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Bräunung bei 180°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in (siedendem) absolutem Alkohol. Löslich in heifsem $CHCl_3$, CS_2, Eisessig und Benzol.

Derivate des Acetylpropionyls $CH_3.CO.CO.C_2H_5$. a. **Acetylpropionylhydrazon** $C_{11}H_{14}N_2O$. a. α-Derivat $CH_3.C(N.NH.C_6H_5).CO.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Acetylpropionyl und (1 Mol.) Phenylhydrazinacetat (PECHMANN, *B.* 21, 1414). — Prismatische Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96—98°.

b. β-Derivat $CH_3.CO.C(N.NH.C_6H_5).C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylacetessigsäure und Diazobenzolchlorid (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 220). — Nadeln, Prismen oder Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 116—117°.

b. **Acetylpropionylosazon** $C_{17}H_{20}N_4 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C(N_2H.C_6H_5).C_2H_5$. *Bildung.* Aus Acetylpropionyl und 2 Mol. Phenylhydrazin (PECHMANN). Aus dem β-Hydrazon und Phenylhydrazin (JAPP, KLINGEMANN). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 162°.

Acetylacetonhydrazon $C_{11}H_{12}N_2 = CH_3.C\langle{}^{CH——C.CH_3}_{N(C_6H_5).\dot{\dot{N}}}$. *Bildung.* Aus Acetylaceton und Phenylhydrazin (COMBES, *Bl.* 50, 145). — Bleibt bei — 21° flüssig. Siedep.: 270—270,5°.

Derivate des Acetonylacetons. **Phenylamidodimethylpyrrol** $C_{12}H_{14}N_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Esters $C_{18}H_{22}N_2O_4$ (erhalten aus Diacetbernsteinsäurediäthylester und Phenylhydrazin) oberhalb 220° (KNORR, *B.* 18, 1568). Beim Erhitzen von Acetonylaceton mit Phenylhydrazin und Essigsäure (KNORR, *B.* 22, 170). — Strahlige Krystallmasse. Schmelzp.: 90—92°; Siedep.: 270°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in starken Säuren. Färbt einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn kirschroth.

Acetonylacetonosazon $C_{18}H_{22}N_4 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.CH_2.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen von Acetonylaceton mit überschüssigem Phenylhydrazin (PAAL, *B.* 18, 60). — Glänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Löst sich in Säuren unter Zersetzung. Ziemlich unbeständig; verharzt allmählich.

Dichlordiketopentamethylendihydrazon $C_{17}H_{16}Cl_2N_4 + 2H_2O = \begin{matrix}CH_2.C(N_2H.C_6H_5)\\ \dot{C}H_2.C(N_2H.C_6H_5)\end{matrix}\rangle CCl_2 + 2H_2O$. Nadeln. Beginnt bei 84° unter Bräunung zu schmelzen (HANTZSCH, *B.* 22, 1260).

Diketohydrindendihydrazon $C_{21}H_{18}N_4 = C_6H_4\langle\begin{matrix}C:N_2H.C_6H_5\\ >CH_2\\ C:N_2H.C_6H_5\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Aus Diketohydrinden $C_9H_6O_2$ (S. 137) und Phenylhydrazin bei 100° (W. WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* 252, 73). — Hellfleischrothe, verfilzte Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.; 171°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösung in kaltem Vitriolöl wird durch eine Spur $FeCl_3$ intensiv dunkelblaugrün gefärbt.

Methyldiketohydrindenhydrazon $C_{16}H_{14}N_2O = C_6H_4\langle\begin{matrix}C:N_2H.C_6H_5\\ CO>CH.CH_3\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Methyldiketohydrinden $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\rangle CH.CH_3$ und Phenylhydrazin (WISLICENUS, KÖTZEL, *A.* 252, 84). — Krystalle. Schmelzp.: 162—164°. Leicht löslich in Aether und Benzol. Die Lösung in Vitriolöl ist grün.

Dimethyldiketohydrindendihydrazon $C_{23}H_{22}N_4 = C_6H_4\langle\begin{matrix}C:N_2H.C_6H_5\\ >C(CH_3)_2\\ C:N_2H.C_6H_5\end{matrix}$. Dünne

Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 184—187° (W., K.). Löslich in Aether und Eisessig. Die Lösung in Vitriolöl wird durch wenig $FeCl_3$ intensiv dunkelgrün gefärbt.

Derivate des Benzils. **Benzilhydrazon** $C_{20}H_{16}N_2O = C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CO.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzil und 1 Mol. Phenylhydrazin bei 100° (BÜLOW, *A.* 236, 197). — Grofse, gelbe Spiefse (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129°.

Benzilosazon $C_{26}H_{22}N_4 = [C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5)-]_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzil mit überschüssigem, salzsaurem Phenylhydrazin (PICKEL, *A.* 232, 230). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in heifsem Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Zerfällt, bei der Destillation, in Anilin und Triphenylosotriazon.

Triphenylosotriazon $C_{20}H_{15}N_3 = \begin{matrix}C_6H_5.C:N\\C_6H_5.C:N\end{matrix}\!\!>N.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Benzilosazon oder beim Erhitzen dieses Körpers mit Alkohol auf 200 bis 210° (AUWERS, V. MEYER, *B.* 21, 2806). $C_{26}H_{22}N_4 = C_{20}H_{15}N_3 + C_6H_5.NH_2$. — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 122°. Destillirt unzersetzt. Aeufserst beständig.

Diphenylglyoximhydrazon $C_{20}H_{20}N_4O_2 = C_6H_5.C(N.OH).C(N.OH).C_6H_5 + C_6H_5.N_2H_3$. *Bildung.* Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von β-Diphenylglyoxim mit Phenylhydrazin (POLONOWSKY, *B.* 21, 183). — Nadeln. Schmelzp.: 149—150°. Wird von Vitriolöl in Diphenylglyoxim und Phenylhydrazin zerlegt.

Diphenacylosazon $C_{28}H_{26}N_4 = C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.CH_2.C(N_2H.C_6H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Diphenacyl mit überschüssigem Phenylhydrazin (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3056). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 180°. Löst sich leicht in Aether und Benzol.

Di-m-Xylyläthylendiketonosazon $C_{32}H_{34}N_4 = C_2H_4[C(N_2H.C_6H_5).C_6H_3(CH_3)_2]_2$. Krystalle. Schmelzp.: 189° (CLAUS, *B.* 20, 1375).

Diphensuccindondiphenylhydrazon $C_{28}H_{22}N_4 = \begin{matrix} & C_6H_4.CH.C:N_2H.C_6H_5\\ C_6H_5.N_2H:C & —CH.C_6H_4\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen, essigsauren Lösung von Diphensuccindon $C_{16}H_{10}O_2$ mit Phenylhydrazin (ROSER, *A.* 247, 156). — Flache Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 260—270°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

g. *Derivate der Triketone.*

Trichlortriketopentamethylentrihydrazon $C_{23}H_{19}Cl_3N_6 = \begin{matrix}C(N_2H.C_6H_5).CHCl\\C(N_2H.C_6H_5).CCl_2\end{matrix}\!\!>C:N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Trichlortriketopentamethylen und essigsaurem Phenylhydrazin (HANTZSCH, *B.* 21, 2437). — Krystallinisch. Sehr beständig gegen Vitriolöl. Oxydationsmittel scheiden sofort Oxalsäure ab.

Dimethylchinogentriphenylhydrazon $C_{26}H_{28}N_6 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C(CH_3):CH.C(N_2H.C_6H_5).C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *Bildung.* Aus Dimethylchinogen (dargestellt aus Diacetyl und verdünnter Natronlauge) und Phenylhydrazinacetat (PECHMANN, *B.* 21, 1420). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 204—205°.

Derivate der Furanreihe.

Acetothiënonhydrazon $C_{12}H_{12}N_2S = C_4H_3S.C(CH_3):N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemisches der wässerigen Lösungen von 2 g Acetothiënon $C_4H_3S.CO.CH_3$, 4,7 g Phenylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat (PETER, *B.* 17, 2645). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Zersetzt sich vollständig nach einigen Wochen.

Phenylhydrazinderivat des Chloracetothiënons $C_4H_2ClS.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$ s. Bd. III, S. 465.

Phenylhydrazinderivat des Bromacetothiënons $C_4H_2BrS.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$ s. Bd. III, S. 465.

Phenylhydrazinderivat des Jodacetothiënons $C_4H_2JS.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$ s. Bd. III, S. 466.

Phenylhydrazinderivat des Acetomethylthiënons $CH_3.C_4H_2S.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$ s. Bd. III, S. 467.

Phenylhydrazinderivat des Dimethylacetothiënons $(CH_3)_2.C_4HS.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$ s. Bd. III, S. 467.

Phenylhydrazinderivat des Acetoäthylthiënons $C_2H_5.C_4H_2S.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$ s. Bd. III, S. 467.

Phenylhydrazinderivat der Isobutyrothiënonsulfonsäure $C_3H_7.C(N_2H.C_6H_5).C_4H_2S.SO_3H$ s. Bd. III, S. 467.

Phenylhydrazinderivat des Acetopropylthiënons $C_3H_7.C_4H_2S.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$ s. Bd. III, S. 468.

Campherhydrazon $C_{16}H_{22}N_2 = C_{10}H_{16}.N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von 1 Thl. Campher mit $1^1/_2$ Thln. salzsaurem Phenylhydrazin und 2 g Natriumacetat, gelöst in 10 Thln. H_2O, giebt Alkohol hinzu bis zur Lösung des gefällten Camphers und kocht 2 Stunden lang. Dann destillirt man den Alkohol ab, hebt die zurückgebliebene Oelschicht ab, verdünnt sie mit dem gleichen Volum Aether und trocknet über $CaCl_2$. Die ätherische Lösung wird erst aus dem Wasserbade und dann auf freiem Feuer im Vakuum destillirt (Balbiano, *G.* 15, 247; 16, 132). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 230—235°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Einleiten von HCl in die Lösung von Campherhydrazon in absolutem Aether fällt salzsaures Anilin aus, während Campholensäurenitril $C_9H_{15}.CN$ gelöst bleibt. Destillirt man die Lösung von 1 Thl. Campherhydrazon in 4—5 Thln. konc. HCl im Dampfstrome, so erfolgt Spaltung in Anilin, Campholensäurenitril, Campher und Phenylhydrazin.

Campherhydrazon $C_{16}H_{22}N_2$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz des Nitrocamphers mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (Cazeneuve, *Bl.* [3] 1, 241). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Nicht schmelzbar. Unlöslich in kaltem Alkohol.

Campherosazon $C_{22}H_{28}N_4 = N_2H(C_6H_5):C_{10}H_{15}.N_2H_2(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Mol. Bromcampher mit 3 Mol. Phenylhydrazin (Balbiano, *G.* 16, 137). $C_{10}H_{15}BrO + 3C_6H_5.N_2H_3 = C_{22}H_{28}N_4 + C_6H_5.N_2H_3.HBr$. Man behandelt das Produkt mit Aether, wäscht die ätherische Lösung mit verdünnter HCl, verdunstet dann den Aether und kocht den Rückstand mit Aether aus. Entsteht auch aus β-Chlorcampher (Schmelzp.: 92°) und Phenylhydrazin (B., *G.* 17, 97). — Amorph. Schmelzp.: 55°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Beim Eintragen in rauchende Salzsäure entstehen NH_3, Anilin, wenig Phenylhydrazin und ein Nitril $C_{16}H_{21}N_3$ (?), das durch Natrium in die Base $C_{16}H_{25}N_3$ umgewandelt wird (B., *G.* 17, 157).

Base $C_{16}H_{25}N_3$. *Bildung.* Man trägt 1 Thl. Campherosazon in 5 Thle. rauchende HCl ein und destillirt das Produkt im Dampfstrome. Der vom Harz abfiltrirte Rückstand wird mit NaOH übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt und die alkalische, wässerige Lösung im Dampfstrome destillirt. Es hinterbleibt wieder ein Harz, das man mit Wasser wäscht, in absolutem Alkohol löst und mit Natriumamalgam erwärmt. Man übersättigt die Lösung mit verdünnter HCl, verjagt den Alkohol, übersättigt die filtrirte Lösung mit NaOH und schüttelt mit Aether aus. Man wäscht die ätherische Lösung mit Wasser, schüttelt sie dann mit verdünnter HCl, verdunstet die saure Lösung im Wasserbade, trocknet den Rückstand auf porösem Thon, löst ihn dann in wenig absolutem Alkohol und fällt durch Aether das Hydrochlorid (Balbiano, *G.* 17, 160). — Die freie Base ist ölig und zieht an der Luft CO_2 an. — $C_{16}H_{25}N_3.2HCl$. Asbestähnliche Nadeln. Schmelzp.: 155—157°. Die wässerige Lösung reducirt, in der Wärme, $AuCl_3$ und Fehling'sche Lösung.

Derivate der Zuckerarten und Kohlehydrate.

Bei gemäfsigter Oxydation (durch verdünnte HNO_3) entstehen aus mehrwerthigen Alkoholen und Kohlehydraten Oxydationsprodukte (Aldehyde oder Ketone), die sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin verbinden. Von kalter, koncentrirter Salzsäure werden diese Osazone zerlegt in Phenylhydrazin und Oxykörper (E. Fischer, *B.* 21, 2631). $C_{18}H_{22}N_4O_4$ (Phenylglykosazon) $+ 2H_2O = 2C_6H_5.N_2H_3 + C_6H_{10}O_6$. Gewisse Osazone (Derivate der Diketone der Fettreihe oder von Diketonen mit blos einem aromatischen Radikal) werden durch Oxydationsmittel in Osotetrazone umgewandelt (Pechmann, *B.* 21, 2753). $\begin{matrix}CH_3.C:N.NH.C_6H_5\\CH_3.\dot{C}:N.NH.C_6H_5\end{matrix} + O = \begin{matrix}CH_3.C:N.NC_6H_5\\CH_3.\dot{C}:N.\dot{N}C_6H_5\end{matrix} + H_2O$. Osazone, deren Imidwasserstoff durch Alkyle vertreten ist, zeigen diese Reaktion nicht. Befeuchtet man ein solches Osazon mit einem Tropfen Alkohol, erwärmt es gelinde mit etwas $FeCl_3$ und schüttelt dann mit Aether, so färbt sich dieser, durch Aufnahme des Osotetrazons, roth bis rothbraun (Nachweis von Osazonen). Reduktionsmittel, am besten Phenylhydrazin, wandeln die Osotetrazone wieder in Osazone zurück. Durch Kochen mit verdünnter HCl zerfallen die Osotetrazone in Anilin und Osotriazone.

Phenylglycerosazon $C_{15}H_{16}N_4O = OH.CH_2.C(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$ (?). *Bildung.* Aus rohem Glycerinaldehyd, 5 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin und 7 Thln. krystallisirtem Natriumacetat. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle

werden mit Benzol gewaschen (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 1089, 3386). — Glänzende, gelbe Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 131°. Zersetzt sich gegen 170° unter Gasentwickelung. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Benzol, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung.

Phenylerythrosazon $C_{16}H_{18}N_4O_2 = C_4H_6O_2(N_2H.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Man erwärmt etwa 20 Minuten lang 5 g Erythrit mit 10 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18) auf dem Wasserbade, behandelt, nach dem Erkalten, mit Harnstoff, neutralisirt mit NaOH und setzt dann 10 g salzsaures Phenylhydrazin und 15 g krystallisirtes Natriumacetat hinzu. Man erwärmt hierauf 2 Stunden lang auf dem Wasserbade, wäscht die gefällten Krystalle mit kaltem Benzol und krystallisirt sie aus heifsem Benzol um (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 1090). — Feine Nadeln. Schmilzt bei 166—167° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, etwas leichter in Aether und in heifsem Benzol, sehr leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung.

Phenyldulcitosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. *Bildung.* Man giefst 5 g Brom in eine kalte Lösung von 5 g Dulcit und 12 g krystallisirter Soda in 40 g Wasser, säuert nach ½ Stunde mit Essigsäure an, fügt 5 g salzsaures Phenylhydrazin und 5 g Natriumacetat hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 3390). — Feine, gelbe Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 205—206° unter Zersetzung. Löslich in 40 Thln. heifsen, absoluten Alkohols.

Identisch mit Phenylgalaktosazon (?) (S. 995).

Phenylisodulcitosazon $C_{18}H_{22}N_4O_3 = C_6H_{10}O_3(N_2H.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei 2 bis 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Isodulcit mit 3 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin und 5 Thln. krystallisirtem Natriumacetat (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 1091; WILL, *B.* 20, 1189; RAYMANN, *Bl.* 47, 761). — Feine Nadeln. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 180° zu einer rothen Flüssigkeit. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in heifsem Benzol. In Aceton viel leichter löslich als Phenylglykosazon. Reducirt, beim Kochen, FEHLING'sche Lösung.

Verbindung $C_{12}H_{18}N_2O_4 = C_6H_{12}O_4.N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen der Lösungen von gleichen Theilen Isodulcit und Phenylhydrazin (RAYMANN, *Bl.* 47, 760; E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 2574). — Feine Blättchen. Schmelzp.: 159° (F., T.). Leicht löslich in Wasser und Alhohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung ist stark rechtsdrehend.

Phenylakrosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-β-Dibrompropionaldehyd entstehen zwei isomere Verbindungen $C_{18}H_{22}N_4O_4$.

a. α-Derivat. *Darstellung.* Aus $\alpha\beta$-Dibrompropionaldehyd: E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 1093, 2571, 3388. Wird leichter erhalten durch 6—8stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade von Akrose (das Umwandlungsprodukt von Glycerinaldehyd durch verdünnte Natronlauge) mit 25 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin und 10 Thln. krystallisirtem Natriumacetat (auf je 100 Thle. Glycerin) (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 3386; FISCHER, PASSMORE, *B.* 22, 360). Man lässt einige Tage stehen, filtrirt dann ab, trocknet den mit Wasser gewaschenen Niederschlag auf Thon, zieht ihn hierauf mit kaltem Benzol aus, kocht ihn zweimal mit der 10fachen Menge Essigäther, dann mit absolutem Alkohol aus und krystallisirt ihn aus Alkohol von 96%, um. — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Sintert bei 210° zusammen und schmilzt unter Zersetzung gegen 217°. Löslich in 220 Thln. absoluten Alkohols. Fast unlöslich in Wasser, Aether und Benzol. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter (aber nicht unzersetzt) in heifsem Eisessig. Optisch inaktiv. Gleicht dem Phenylglykosazon. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu α-Akrosamin reducirt.

b. β-Derivat. *Bildung.* Siehe das α-Derivat (FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 2573). Man verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in Alkohol und fällt mit Wasser. Der Niederschlag wird mit Benzol gewaschen, dann mit der doppelten Menge Aceton gekocht und die Lösung durch Aether und Ligroïn gefällt. — Feine, gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 148°. Die reine krystallisirte Substanz ist in Aether unlöslich. Löst sich in Aceton und heifsem Alkohol leichter als das α-Derivat.

Die rohe Akrose (aus Glycerin) liefert mit Phenylhydrazin, aufser α-Phenylakrosazon, eine isomere **Verbindung** $C_{18}H_{22}N_4O_4$, die wahrscheinlich identisch mit β-Phenylakrose (aus α-Dibrompropionaldehyd) ist (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 3387). Findet sich im Essigäther, der zur Darstellung von α-Phenylakrosazon gedient hat. Man verdunstet den Essigäther und krystallisirt die ausgeschiedene Substanz erst aus der 300fachen Menge siedenden Wassers um und dann aus Essigäther. — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 158—159°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Essigäther, sehr wenig in Aether und Benzol.

Arabinoseosazon $C_{17}H_{20}N_4O_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Arabinose mit 2 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Thln. Natriumacetat und 20 Thln. Wasser (KILIANI, *B.* 20, 345; vgl. SCHEIBLER, *B.* 17, 1731). — Braungelbe Schuppen. Schmelzp.: 157—158°.

Formosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Formose oder Methylenitan $C_6H_{12}O_6$ mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (E. FISCHER, *B.* 21, 989; vgl. LÖW, *J. pr.* [2] 33, 339; *B.* 21, 274). — Sehr feine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 144°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigäther, viel schwerer in heifsem Benzol.

Galaktosehydrazon $C_{12}H_{18}N_2O_5$. *Bildung.* Durch Versetzen der Lösung von 5 g Galaktose in 3 g H_2O mit 5 g Phenylhydrazin (E. FISCHER, *B.* 20, 825). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in heifsem Wasser. Löslich in 10 Thln. heifsem Alkohol. Beim Erwärmen mit konc. HCl wird Phenylhydrazin abgespalten.

Phenylgalaktosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. *Bildung.* Man erhitzt 3 Stunden lang auf dem Wasserbade 2 g Galaktose mit 8 g salzsaurem Phenylhydrazin, 12 g Natriumacetat und 40 g Wasser (FISCHER, *B.* 17, 581; 20, 826). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 188—191°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. In warmem Alkohol von 60% leichter löslich als in absolutem Alkohol.

Dextrosehydrazon $C_{12}H_{18}N_2O_5 = N_2H(C_6H_5):CH[CH.OH]_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 2 Thln. reiner Glykose in 1 Thl. Wasser mit 2 Thln. reinem Phenylhydrazin, lässt 2 Tage stehen und wäscht dann das Produkt mit Aether. Es wird hierauf in wenig warmem Alkohol gelöst und durch Aether gefällt (E. FISCHER, *B.* 20, 824). — Sehr kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol. Schmeckt sehr bitter. Beim Erwärmen mit konc. HCl wird Phenylhydrazin abgespalten. Beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat wird Phenylglykosazon gebildet.

Phenylglykosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4 = C_6H_5.NH.N:CH.C(N_2H.C_6H_5)[CH.OH]_3.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Glykose oder Lävulose mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (E. FISCHER, *B.* 17, 579; 20, 821). Entsteht auch, aber sehr viel langsamer, beim Erwärmen von Rohrzucker mit Phenylhydrazin (F.). Oxyglykose $C_6H_{10}O_6$ verbindet sich, schon in der Kälte, mit Phenylhydrazin zu Phenylglykosazon (E. FISCHER, *B.* 21, 2632). Aus Mannose $C_6H_{12}O_6$ und überschüssigem Phenylhydrazin (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 374). — *Darstellung.* Man erwärmt die Lösung von 100 g Rohrzucker in 1 l Wasser mit 10 g Vitriolöl 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, fügt dann 100 g Phenylhydrazin und 170 g Natriumacetat hinzu und erwärmt wieder $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbade. Man lässt erkalten, filtrirt das ausgeschiedene Phenylglykosazon ab und erwärmt das Filtrat 2 Stunden lang auf dem Wasserbade. Alles Phenylglykosazon, wird erst mit Wasser und dann mit kaltem Alkohol gewaschen (E. FISCHER, *B.* 19, 1921). Man wäscht mit kaltem Aceton und krystallisirt das Produkt erst aus siedendem Aceton und dann aus verdünntem Alkohol um (TIEMANN, *B.* 19, 50). — Feine, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 204—205° zur dunkelrothen Flüssigkeit. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aceton, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. Wird von wässerigem Alkalien nicht angegriffen. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird von kalter koncentrirter Salzsäure zerlegt in Glykoson $C_6H_{10}O_6$ und Phenylhydrazin. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in Isoglykosamin, NH_3 und Anilin.

Glykosonmethylphenylhydrazon $C_{13}H_{18}N_2O_5 = C_6H_{10}O_5:N.N(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Glykoson in 10 Thl. absolutem Alkohol mit 1 Thl. Methylphenylhydrazin (E. FISCHER, *B.* 22, 90). — Blättchen. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 171° und zersetzt sich dann. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Methylphenylglykosazon $C_{20}H_{26}N_4O_4 = OH.CH_2[CH.OH]_3.C[N.N(CH_3).C_6H_5].CH:N.N(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Glykoson $C_6H_{10}O_6$ mit Methylphenylhydrazin und verdünnter Essigsäure auf 70° (E. FISCHER, *B.* 22, 91). — Feine gelbrothe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, gegen 152° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether. Wird von rauchender HCl in Glykoson und Methylphenylhydrazin gespalten.

Phenylmaltosazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$. *Bildung.* Aus Maltose und Phenylhydrazin (E. FISCHER, *B.* 17, 583). — Sehr feine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 190—191° zu einer braunen Flüssigkeit.

Mannosehydrazon (Seminosehydrazon) $C_{12}H_{18}N_2O_5$. *Darstellung.* Man erwärmt 8 Stunden lang auf 42° eine Lösung von 200 g Mannit in 1300 ccm Wasser mit 650 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), lässt 48 Stunden lang stehen und zerstört, nach

vorangegangener theilweiser Neutralisation mit Natron, die salpetrige Säure durch 30 g Harnstoff, neutralisirt dann vollends und fügt, ohne zu Erwärmen, eine Lösung von 100 g Phenylhydrazin in stark verdünnter Essigsäure hinzu. Man filtrirt nach einer halben Stunde, presst den Niederschlag ab, wäscht ihn mit warmem Aceton und krystallisirt ihn aus heifsem Wasser um (FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 21, 1805; 22, 1156). — Gelbliche, feine Prismen. Schmilzt bei 195—200° unter Zersetzung. Löslich in 80—100 Thln. Wasser (REISS, *B.* 22, 610). Schwer löslich in Aceton, fast unlöslich in Aether und Benzol. Reducirt FEHLING's Lösung. Die Lösung in verdünnter Salzsäure ist linksdrehend. Löslich in 80—100 Thln. siedendem Alkohol (von 60%).

Phenylsorbinazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Sorbin mit 3 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin, 5 Thln. krystallisirtem Natriumacetat und 10 Thln. Wasser (FISCHER, *B.* 20, 827). — Feine, gelbe Nadeln (aus Aceton + Aether). Schmilzt bei 164° zu einem dunkelrothen Oele. Löst sich wenig in heifsem Wasser und scheidet sich daraus als Gallerte ab. Fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol und Aceton.

Milchzuckerhydrazon $C_{18}H_{28}N_2O_{10}$. *Bildung.* Aus Milchzucker und Phenylhydrazin (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 2575). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend.

Phenyllaktosazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$. *Bildung.* Bei 1½stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Milchzucker mit 1½ Thln. salzsaurem Phenylhydrazin, 2 Thln. krystallisirtem Natriumacetat und 30 Thln. Wasser (E. FISCHER, *B.* 17, 583; 20, 828). — Feine, gelbe Nadeln. Schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Löslich in 80—90 Thln. kochendem Wasser. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Anhydrid $C_{24}H_{30}N_4O_8$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Bereitung von Phenyllaktosazon (E. FISCHER, *B.* 20, 829). Entsteht leichter durch 1½—2stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade von 10 g Phenyllaktosazon mit 1 l Wasser und 1 g Schwefelsäure (von 20%) (FISCHER). — Gelbe Nadeln. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 223 bis 224° unter Zersetzung. Nahezu unlöslich in Wasser, Aether und Benzol. Löslich in heifsem, absolutem Alkohol.

Derivate der Chinone.

Polythymochinonhydrazon $C_{16}H_{18}N_2O = (CH_3, C_3H_7).C_6H_2\langle{}^{O}_{N_2H.C_6H_5}$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. Polythymochinon mit 1 Thl. salzsaurem Phenylhydrazin und 100 Thln. Alkohol (von 78%) (LIEBERMANN, JLINSKI, *B.* 18, 3197). — Kleine, orangefarbene, glasglänzende Krystalle (aus Alkohol). Beginnt bei 243° sich zu zersetzen und schmilzt bei 249°. Löslich in $CHCl_3$ und Eisessig, unlöslich in Benzol und in verdünnten Alkalien.

β-**Naphtochinonhydrazon** $C_{16}H_{12}N_2O = C_{10}H_6\langle{}^{O}_{N.NH.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemisches von 1 Thl. *β*-Naphtochinon und 10—15 Thln. Eisessig mit etwas mehr als 1 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin, gelöst in der 15fachen Menge kalten Wassers (ZINCKE, *B.* 16, 1563; ZINCKE, BINDEWALD, *B.* 17, 3030). $C_{10}H_6O_2 + C_6H_5.N_2H_3 = C_{16}H_{12}N_2O + H_2O$. — Lange, tiefrothe, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol oder Eisessig. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit violettrother Farbe. Wenig löslich in verdünnten Säuren oder Alkalien. Wird von Zinnchlorür zu *β*-Amido-*α*-Naphtol reducirt. Liefert mit Brom ein Dibromderivat. Konc. HNO_3 erzeugt Dinitro-*α*-Naphtol (ZINCKE, RATHGEN, *B.* 19, 2484). Liefert ein bei 120° schmelzendes Acetylderivat.

Dibromderivat $C_{16}H_{10}Br_2N_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Naphtochinonhydrazon mit Brom (ZINCKE, BINDEWALD, *B.* 17, 3031). — Tiefrothe, feine Nadeln. Schmelzp.: 215—219°. Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure.

β-**Naphtochinondioximhydrazon** $C_{16}H_{16}N_4O_2 = C_{10}H_6(N.OH)_2 + C_6H_5.N_2H_3$. *Bildung.* Aus *β*-Naphtochinondioxim, gelöst in Alkohol, und Phenylhydrazin bei höchstens 50° (POLONOWSKY, *B.* 21, 184). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 105° und schmilzt bei 138°.

Oxy-*α*-Naphtochinonhydrazon $C_{16}H_{12}N_2O_2 = OH.C_{10}H_5\langle{}^{O}_{N_2H.C_6H_5}$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von 8 Thln. Oxynaphtochinon in 50 Thln. Alkohol mit einer Lösung von 5 Thln. Phenylhydrazin in 20 Thln. Alkohol und 80 Thln. Wasser (ZINCKE, THELEN, *B.* 17, 1810). Man giefst die Lösung in die 10fache Menge Wasser, löst den Niederschlag in möglichst wenig warmer Natronlauge und zerlegt das

auskrystallisirte Natriumsalz durch HCl. Das freie Hydrazon wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. — Gelbrothe, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 230° unter heftigem Aufschäumen. Leicht löslich in Aether, in heifsem Alkohol und in heifser Essigsäure. Verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen, unter Wasseraustritt. — Das Natriumsalz ist ein rothes Krystallpulver; schwer löslich in verdünnter Natronlauge. — $Ca(C_{16}H_{11}N_2O_2)_2 + 4H_2O$. Feine, gelbrothe Nädelchen. — $Ba(C_{16}H_{11}N_2O_2)_2 + 10H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung des Hydrazons mit $BaCl_2$. — Gelbbraune, goldglänzende, breite Blätter oder rothe, lange, flache Nadeln (aus heifsem Wasser). Löst sich, nach dem Trocknen, nicht mehr in absolutem Alkohol.

Methyläther $C_{17}H_{14}N_2O_2 = C_{16}H_{11}N_2O_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Hydrazon mit NaOH und CH_3J oder mit Holzgeist und H_2SO_4 (ZINCKE, THELEN, *B.* 17, 1812). — Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 174—175°.

Aethyläther $C_{18}H_{16}N_2O_2 = C_{16}H_{11}N_2O_2.C_2H_5$. Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 172 bis 173° (ZINCKE, THELEN). Leicht löslich in heifsem Alkohol und in heifser Essigsäure.

Acetat $C_{18}H_{14}N_2O_3 = C_{16}H_{11}N_2O_2.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus dem Hydrazon und Essigsäureanhydrid (ZINCKE, THELEN, *B.* 17, 1812). — Lange, rothe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 178—179°.

Verbindung mit Acetaldehyd $C_{34}H_{28}N_4O_4 = CH_3.CH[C_{10}H_4(OH).O.N_2H.C_6H_5]_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Oxynaphtochinonhydrazon mit Acetaldehyd auf 100° (ZINCKE, THELEN, *B.* 21, 2205). — Kleine, dunkelrothe Nadeln (aus $CHCl_3$). Wird bei 258° fast schwarz und schmilzt dann unter Aufschäumen. Kaum löslich in Alkohol. Schwer löslich in heifsem Benzol oder Eisessig.

Verbindung mit Benzaldehyd $C_{39}H_{28}N_4O_4 = (C_{16}H_{11}N_2O_2)_2.CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Oxynaphtochinonhydrazon mit Benzaldehyd (ZINCKE, THELEN, *B.* 17, 1812). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzol-dis-α-Oxynaphtochinon $C_6H_5.CH[C_{10}H_4(OH).O_2]_2$ mit Phenylhydrazin (Z., TH., *B.* 21, 2204). — Tiefrothe Krystalle. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Die Salze sind in Wasser fast unlöslich.

Verbindung mit Aceton $C_{35}H_{40}N_4O_4 = (CH_3)_2.C[C_{10}H_4(OH).O.N_2H.C_6H_5]_2$. *Bildung.* Aus Oxynaphtochinonhydrazon und Aceton bei 100° (ZINCKE, THELEN, *B.* 21, 2205). — Kleine, rothgelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 245—250°, unter Aufschäumen, zu einer dunklen Flüssigkeit. Unlöslich in wässerigem Kali, leicht löslich in alkoholischem Kali.

Bromoxynaphtochinonhydrazon $C_{16}H_{11}BrN_2O_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine Lösung von Oxynaphtochinonhydrazon in CS_2 (ZINCKE, THELEN, *B.* 17, 1813). — Dunkelrothe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 196—198° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Alkohol, viel leichter in heifsem Eisessig.

Phenanthrenchinonhydrazon $C_{20}H_{14}N_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemisches aus Phenanthrenchinon und Alkohol mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Erwärmen (ZINCKE, *B.* 16, 1564). $C_{14}H_8O_2 + C_6H_5.N_2H_3 = C_{20}H_{14}N_2O + H_2O$. — Hellrothe, glänzende, breite Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, leichter in heifsem Eisessig. Löslich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen.

Derivate der Basen.

Oxymethyldiäthylmiazinhydrazon $C_{15}H_{18}N_2O = C_9H_{12}N_2O.N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Isonitrosooxymethyldiäthylmiazin oder der Verbindung $C_9H_{12}N_4O_5$ (dargestellt aus Kyanäthin und salpetriger Säure) und salzsaurem Phenylhydrazin (E. MEYER, *J. pr.* [2] 39, 280). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 275°. Schwer löslich in Alkohol.

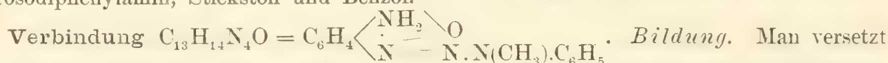
Diazobenzolnitrosoanilin $C_{12}H_{12}N_4O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ \cdot \\ N \end{matrix}\right. \begin{matrix} \diagdown O \\ \diagup \\ —N.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Phenylendiamin, beim Versetzen einer verdünnten, alkoholischen Lösung von 3 g Nitrosoanilin mit 5 g salzsaurem Phenylhydrazin (O. FISCHER, WACKER, *B.* 21, 685, 2609). Uebergiefst man 6 g Nitrosoanilin mit 100 ccm absoluten Aethers und dann mit 6 g Phenylhydrazin, so entsteht nur p-Phenylendiamin (F., W.). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 125°. Explodirt bei raschem Erhitzen. Fast unlöslich in Wasser und Alkalien. Zerfällt, bei gelindem Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure, in Nitrosoanilin, Stickstoff und Benzol.

Diazobenzolnitrosodimethylanilin $C_{14}H_{16}N_4O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ \cdot \; >O \\ N \quad N.NH.C_6H_5 \end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Vermischen, unter guter Kühlung, einer wässerigen Lösung von 3 Mol.

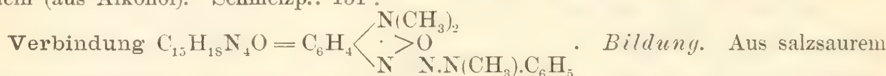
salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit 2 Mol. essigsaurem Phenylhydrazin (O. FISCHER, WACKER, *B.* 21, 2610). Man filtrirt nach 2stündigem Stehen. Versetzt man Nitrosodimethylanilin, in Gegenwart von absolutem Aether, mit Phenylhydrazin, so entsteht Tetramethyldiamidoazoxybenzol. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine alkoholische Lösung von Nitrosodimethylanilin entstehen Dimethylphenylendiamin, p-Dimethylamidodiphenylamin $N(CH_3)_2.C_6H_4.NH.C_6H_5$ und kleine Mengen p-Azodimethylanilin $[N(CH_3)_2.C_6H_4.N-]_2$. — Gelbe Nadeln oder Blättchen. Schmilzt bei 103° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure, in Nitrosodimethylanilin, Stickstoff und Benzol. Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 erfolgt Zerlegung in Phenol, p-Amidodimethylanilin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$, Nitrosodimethylanilin und Stickstoff (FISCHER, WACKER, *B.* 22, 623). $2C_{14}H_{16}N_4O + H_2O = 2C_6H_5.OH + C_8H_{12}N_2 + N(CH_3)_2.C_6H_4(NO_2) + N_4$. Beim Erwärmen mit $CHCl_3$ erfolgt explosionsartige Zersetzung unter Entwickelung von CO_2.



Diazobenzolnitrosodiphenylamin $C_{18}H_{16}N_4O = C_6H_4\langle NH(C_6H_5) \cdot >O \; N-N.NH.C_6H_5 \rangle$. *Bildung.* Beim allmählichen Versetzen einer Lösung von Nitrosodiphenylamin in verdünnter HCl mit salzsaurem Phenylhydrazin (O. FISCHER, WACKER, *B.* 21, 2614). Lässt man Phenylhydrazin auf Nitrosodiphenylamin, in Gegenwart von Aether, einwirken, so entsteht Azoxydiphenylamin. In Gegenwart von Alkohol entsteht Diphenylphenylendiamin $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$. — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmilzt unter Zersetzung gegen 112°. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure, in Nitrosodiphenylamin, Stickstoff und Benzol.



Verbindung $C_{13}H_{14}N_4O = C_6H_4\langle NH_2 \setminus O \; N - N.N(CH_3).C_6H_5 \rangle$. *Bildung.* Man versetzt eine gut abgekühlte Lösung von salzsaurem Nitrosoanilin mit essigsaurem Methylphenylhydrazin, bis die Lösung hellgelb wird (O. FISCHER, WACKER, *B.* 22, 624). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°.



Verbindung $C_{15}H_{18}N_4O = C_6H_4\langle N(CH_3)_2 \cdot >O \; N \; N.N(CH_3).C_6H_5 \rangle$. *Bildung.* Aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und essigsaurem Methylphenylhydrazin (FISCHER, WACKER, *B.* 22, 624). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°.

Papaveraldinhydrazon $C_{26}H_{27}N_3O_4$ s. S. 568.

Methylpyrrylketonhydrazon $C_{12}H_{13}N_3$ s. S. 658.

Trioxypyridinhydrazon $C_{11}H_{11}N_3O_2$ s. S. 674.

Nitrosotetrahydrochinolinhydrazon $C_{15}H_{18}N_4O$ s. S. 716.

Acetylmethylketolhydrazon $C_{17}H_{17}N_3$ s. S. 738.

2. Hydrazine $C_7H_{10}N_2$.

1. **o-Tolylhydrazin** $CH_3.C_6H_4.NH.NH_2$. *Bildung.* Wie Phenylhydrazin (BÖSLER, *A.* 212, 338). — Schiefe Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in kaltem Ligroïn (B.). Starkglänzende, flache Nadeln; Schmelzp.: 59° (GALLINEK, RICHTER, *B.* 18, 3175). — $C_7H_{10}N_2.HCl + H_2O$. Seideglänzende Nadeln (B.), vierseitige Tafeln (G., R.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{10}N_2.HNO_3$. Feine Blättchen (B.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

o-Tolylsemicarbazid $C_8H_{11}N_3O = CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen von salzsaurem o-Tolylhydrazin und (2 Mol.) Harnstoff auf 140—160° (PINNER, *B.* 21, 1221). — Platte Nadeln. Schmelzp.: 159—160°. Unlöslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht löslich in Wasser.

o-Tolylurazol $C_9H_9N_3O_2 = CH_3.C_6H_4.N\langle NH.CO \; CO.NH \rangle$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 200° von 1 Mol. salzsaurem o-Tolylhydrazin mit 4 Mol. Harnstoff (PINNER, *B.* 21, 1221). — Blättchen. Schmelzp.: 170°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

o-Tolylhydrazonbrenztraubensäure (Toluol-α-Azopropionsäure) $C_{10}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.NH.N:C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von salzsaurem o-Tolylhydrazin mit Brenztraubensäure (RASCHEN, *A.* 239, 228). Der Aethylester entsteht aus dem Natriumsalz des Methylacetessigsäureäthylesters und o-Diazotoluolchlorid (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 214). — Kleine Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei 156° (J., K.), 158—159° (R.) unter Gasentwickelung. Wird von Natriumamalgam zu Tolylhydrazonpropionsäure reducirt.

Aethylester $C_{12}H_{16}N_2O_4 = C_{10}H_{11}N_2O_4.C_2H_5$. Feine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61—62° (RASCHEN).

o-Tolylhydrazonpropionsäure $C_{10}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.NH.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Tolylhydrazonbrenztraubensäure mit Natriumamalgam (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 214). — Kleine Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 143°.

o-Tolylhydrazinsulfonsäure $C_7H_{10}N_2SO_3 = CH_3.C_6H_4.N_2H_2.SO_3H$. — Na.Ā. Perlmutterglänzende Blättchen oder Schuppen (GALLINEK, RICHTER, *B.* 18, 3175). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

o-Hydrazintoluolsulfonsäure $C_7H_{10}N_2SO_3 + \frac{1}{3}H_2O = CH_3.C_6H_3(SO_3H).N_2H_3 + \frac{1}{3}H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von o-Tolylhydrazin oder von dessen Sulfonsäuresalz $CH_3.C_6H_4.N_2H_2.SO_3Na$ in Vitriolöl (GALLINEK, RICHTER, *B.* 18, 3175). — Dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Na.Ā + $3\frac{1}{2}H_2O$. Dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wassser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine, seideglänzende verfilzte Nadeln. Löslich in 10 Thln. heifsem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse, glasglänzende, rhombische Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — $3Pb.\bar{A}_2 + 2Pb(OH)_2$. Scheidet sich, beim Versetzen des Baryumsalzes mit Bleizucker, in Nadeln ab. Schwer löslich in Wasser.

o-Tolyltoluolsulfazid $C_{14}H_{16}N_2SO_2 = CH_3.C_6H_4.N_2H_2.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Toluidin mit SO_2 und HNO_2 wie bei Phenylbenzolsulfazid (LIMPRICHT, *B.* 20, 1241). — Glänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 140—142°.

p-Nitro-o-Tolyl-p-Nitro-o-Toluolsulfazid $C_{14}H_{14}N_4SO_6 = C_7H_6(NO_2).N_2H_2.SO_2.C_7H_6(NO_2)$. *Bildung.* Aus p-Nitro-o-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1:2:4$), SO_2 und HNO_2 (LIMPRICHT, *B.* 20, 1241). — Kleine, hellgelbe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 140—142°.

Diacetyl-o-Tolylosazon $C_{18}H_{22}N_4 = CH_3.C(N_2H.C_7H_7).C(N_2H.C_7H_7).CH_3$. *Bildung.* Aus Diacetyl und o-Tolylhydrazin; beim Erhitzen von o-Tolylhydrazonbrenztraubensäure oberhalb des Schmelzpunktes (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 224). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 198°. Schwer löslich in Alkohol.

o-Tolylglykosazon $C_{20}H_{26}N_4O_4$. *Bildung.* Aus o-Tolylhydrazin und Glykose (RASCHEN, *A.* 239, 229). — Schmilzt bei 201° unter Gasentwickelung.

β-Naphtochinontolylhydrazon $C_{17}H_{14}N_2O = C_{10}H_6\langle{}^{O}_{N.NH.C_6H_4.CH_3}$. *Bildung.* Man giefst eine koncentrirte, wässerige Lösung von salzsaurem o-Tolylhydrazin in ein Gemisch aus β-Naphtochinon und Essigsäure (ZINCKE, RATHGEN, *B.* 19, 2492). — Rothe, goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Unterscheidet sich vom isomeren o-Toluolazonaphtol durch eine gröfsere Löslichkeit in verdünnter Natronlauge und dadurch, dass es weniger leicht Salze bildet. Liefert mit Brom ein Dibromderivat. Salpetersäure erzeugt Dinitro-α-Naphtol. $SnCl_2$ bildet β-Amidonaphtol.

Dibromnaphtochinontolylhydrazon $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$. *Bildung.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Naphtochinontolylhydrazon mit Brom (ZINCKE, RATHGEN). — Schmelzp.: 254°.

o-Tolylpyrazolin $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3.C_6H_4.N\langle{}^{CH_2.CH_2}_{N:CH}$. *Bildung.* Aus o-Tolylhydrazin und Akroleïn, beide gelöst in Aether (BALBIANO, *G.* 18, 371). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 271°; spec. Gew. = 1,084 bei 0°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Wird aus der Lösung in rauchender Salzsäure durch Wasser gefällt. Wird von Alkohol und Natrium zu Trimethylen-o-Tolyldiamin $NH_2.C_3H_6.NH(C_7H_7)$ reducirt.

2. **m-Tolylhydrazin** $CH_3.C_6H_4.NH.NH_2$. *Bildung.* Aus m-Toluidin (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *A.* 22, 84). — Flüssig. Siedep.: 240—244°. — $C_7H_{10}N_2.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. **p-Tolylhydrazin** $CH_3.C_6H_4.NH.NH_2$. *Bildung.* Aus p-Toluidin, wie Phenylhydrazin aus Anilin (E. FISCHER, *B.* 9, 890). — Blättchen. Schmelzp.: 61°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 240—244°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Eintragen von alkoholischem Kali in ein Gemisch aus p-Tolylhydrazin und $CHCl_3$ entstehen p-Ditolyltetrazin $C_{16}H_{16}N_4$ und Formyltolylhydrazin. Verhalten gegen Vitriolöl: GALLINEK, RICHTER, *B.* 18, 3177; SCHNEIDER, *Am.* 8, 272.

p-Ditolylhydrazin $C_{14}H_{16}N_2 = (CH_3.C_6H_4)_2N.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitrosoditolylamin mit Zinkstaub und Essigsäure (LEHNE, *B.* 13, 1546). — Blätterige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Wird von Eisenchlorid oder Quecksilberoxyd in Ditolylamin übergeführt. Salpetrige Säure bewirkt Spaltung in Nitrosoditolylamin und Stickoxydul. Mit Brom entsteht Tetrabromditolylamin.

Schwache Base; löst sich in verdünnten Mineralsäuren erst beim Kochen. — $C_{14}H_{16}N_2.HCl$. Feine Nadeln; leicht löslich in Wasser.

Formyltolylhydrazin $C_8H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_4.NH.NH.CHO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Tolylhydrazin mit Formamid auf 130°; entsteht, neben Ditolyltetrazin $C_{16}H_{16}N_4$, beim Eintragen von alkoholischem Kali in ein Gemisch aus p-Tolylhydrazin und $CHCl_3$ (RUHEMANN, *Soc.* 55, 248). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 164°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

p-Tolylsemicarbazid $C_8H_{11}N_3O = CH_3.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 157—158° (PINNER, *B.* 21, 1222). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

p-Tolylurazol $C_9H_9N_3O_2 = CH_3.C_6H_4.N\langle{NH.CO \atop CO.NH}$. *Bildung.* Wie o-Tolylurazol (PINNER, *B.* 21, 1222). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 274° unter Zersetzung. Schwer löslich in heifsem Wasser.

p-Tolylhydrazonbrenztraubensäure $C_{10}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.NH.N:C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus salzsaurem p-Tolylhydrazin und Brenztraubensäure (RASCHEN, *A.* 239, 224). Der Aethylester entsteht aus dem Natriumsalz des Methylacetessigsäureäthylesters und p-Diazotoluolchlorid (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 215). — Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Benzol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 158—160° (R.), 162° (J., KL.). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, Aether und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Aethylester $C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_{10}H_{11}N_2O_2.C_2H_5$. *Bildung.* S. oben (JAPP, KLINGEMANN). Bei 2—3stündigem Kochen von 1 Thl. Säure mit 9 Thln. Alkohol und 2 bis 3 Thln. Vitriolöl (RASCHEN). — Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 106—107°.

Methyl-p-Tolylhydrazonbrenztraubensäure $C_{11}H_{14}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer schwach salzsauren Lösung von p-Methyltolylhydrazin mit Brenztraubensäure (HEGEL, *A.* 232, 215). — Ziemlich grofse, gelbe Krystalle (aus Aether). Schmilzt bei 83,5° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Ligroïn. Zerfällt, beim Erwärmen in Salzsäure, in NH_3 und Methyl-p-Tolindolcarbonsäure $C_{11}H_{11}NO_2$.

Aethyl-p-Tolylhydrazonbrenztraubensäure $C_{12}H_{16}N_2O_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem p-Aethyltolylhydrazin und Brenztraubensäure (HEGEL, *A.* 232, 217). — Feine Nadeln (aus Aether). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, in heifsem Ligroïn und CS_2.

p-Tolylosazonglyoxalcarbonsäure $C_{17}H_{18}N_4O_2 = N_2H(C_7H_7):CH.C(N_2H.C_7H_7).CO_2H$. *Bildung.* Aus Dibrombrenztraubensäure und p-Tolylhydrazin (NASTVOGEL, *A.* 248, 88). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 187 bis 188°.

p-Tolylhydrazonacetessigsäureäthylester $C_{13}H_{18}N_2O_2 = CH_3.C(N_2H.C_7H_7).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Vermischen von Acetessigester mit p-Tolylhydrazin (KNORR, *B.* 17, 250). — Krystalle. Schmelzp.: 91—93°. Zerfällt bei 130—140° in Toluoxymethylchinizin $C_{11}H_{12}N_2O$ und Alkohol.

Benzoylditolylhydrazin $C_{21}H_{20}N_2O = (CH_3.C_6H_4)_2.N.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Benzollösung von p-Ditolylhydrazin mit Benzoylchlorid (LEHNE, *B.* 13, 1547). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 186,5°.

Dibenzoyltolylhydrazin $C_{21}H_{18}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N_2H(C_7H_5O)_2$. Schmelzp.: 188° (E. FISCHER, *B.* 8, 592).

p-Tolylhydrazin-o-Sulfonsäure $C_7H_9NSO_3 = CH_3.C_6H_3(SO_3H).NH.NH_2$. *Bildung.* Man trägt 100 g p-Diazotoluol-o-Sulfonsäure allmählich in 500 ccm einer kalten Lösung von Na_2SO_3 (dargestellt durch Sättigen von 2,7 Thln. krystallisirter Soda, gelöst in 5 Thln. H_2O, mit SO_2 und Neutralisiren der sauer gewordenen Lösung durch NaOH) ein, erhitzt dann 1 Stunde lang nahe zum Kochen, giebt noch 500 ccm derselben Lösung von Na_2SO_3 hinzu und fällt endlich mit konc. HCl (BRACKETT, HAYES, *Am.* 9, 401). Beim Behandeln von p-Diazotoluol-o-Sulfonsäure mit salzsaurem Zinnchlorür (PASCHE, *B.* 21, 3416). — Glänzende Schuppen oder Tafeln. Zersetzt sich bei 273—274° unter Schmelzung. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrotolylhydrazinsulfonsäure $C_7H_9N_3SO_5 = CH_3.C_6H_2(N_2H_3)SO_3H(NO_2)$ ($CH_3:NO_2:N_2H_3:SO_3H = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Eintragen der Diazoverbindung der o-Nitro-p-Toluidin(s-)m-Sulfonsäure in mäfsig verdünnte, kalte, salzsaure Zinnchlorürlösung (FOTH, *A.* 230, 312). — Gelbliche, quadratische Tafeln oder Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Entwickelt, beim Erwärmen mit Eisenchlorid, $^2/_3$ des Stickstoffs im freien Zustande. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, gelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

p-Tolylhydrazindisulfonsäure $C_7H_{10}N_2S_2O_6 = CH_3.C_6H_2(SO_3H)_2.N_2H_3$. *Bildung.* Beim Eintragen des Kaliumsalzes der p-Diazotoluoldisulfonsänre in mäfsig verdünnte,

salzsaure Zinnchlorürlösung (L. RICHTER, *A.* 230, 329). — Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba(C_7H_9N_2S_2O_6)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Gelbliche Tafeln, erhalten durch Fällen der freien Säure mit Baryumacetat und Alkohol.

p-Tolyltoluolsulfazid $C_{14}H_{16}N_2SO_2 = C_7H_7.N_2H_2.SO_2.C_7H_7$. *Bildung.* Aus p-Toluidin, SO_2 und HNO_2 (LIMPRICHT, *B.* 20, 1241). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 140°.

p-Acetontolylhydrazon $C_{10}H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.N:C(CH_3)_2$. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 50—52° (RASCHEN, *A.* 238, 227).

Diacetyl-p-Tolylhydrazon $C_{11}H_{14}N_2O = CH_3.CO.C(N_2H.C_7H_7).CH_3$. *Bildung.* Aus Diacetyl, salzsaurem p-Tolylhydrazin und Kaliumacetat (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 225). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 161°.

Diacetyl-p-Tolylosazon $C_{18}H_{22}N_4 = CH_3.C(N_2H.C_7H_7).C(N_2H.C_7H_7).CH_3$. *Bildung.* Beim Versetzen von Diacetyl mit einer ätherischen p-Tolylhydrazinlösung; beim Erhitzen von p-Tolylhydrazonbrenztraubensäure (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 224). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 229—230°.

p-Tolylglykosazon $C_{20}H_{26}N_4O_4$. *Bildung.* Aus Glykose und p-Tolylhydrazin (RASCHEN, *A.* 239, 229). — Schmelzp.: 193—194°.

β-Naphtochinontolylhydrazon $C_{17}H_{14}N_2O = C_{10}H_6\langle{}^{O}_{N.NH.C_6H_4.CH_3}$. *Bildung.* Aus salzsaurem p-Tolylhydrazin und β-Naphtochinon (ZINCKE, RATHGEN, *B.* 19, 2491). — Hochrothe, glänzende, feine Nadeln. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroïn. Verhält sich gegen Br, HNO_3 und $ZnCl_2$ wie das o-Derivat.

Dibromnaphtochinontolylhydrazon $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$. Rothe, schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 136° (ZINCKE, RATHGEN).

p-Tolylpyrazolin $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3.C_6H_4.N\langle{}^{CH_2.CH_2}_{N:CH}$. *Bildung.* Aus p-Tolylhydrazin und Akroleïn (BALBIANO, *G.* 18, 364). Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Natrium in die kochende Lösung von 2 Thln. p-Tolylpyrazol $C_{10}H_{10}N_2$ in 24—25 Thln. absolutem Alkohol (BALBIANO). — Perlmutterglänzende Tafeln. Schmelzp.: 60,5°; Siedep.: 281—282° (i. D.). Wird aus der Lösung in rauchender Salzsäure durch Wasser gefällt. Wird durch Alkohol und Natrium zu Trimethylen-p-Tolyldiamin reducirt.

4. **Benzylhydrazin** $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$. **Phenylbenzylhydrazin** $C_7H_7.N(C_6H_5).NH_2$ s. S. 941.

Diphenyldibenzyltetrazon $[C_7H_7.N(C_6H_5).N=]_2$ s. S. 941.

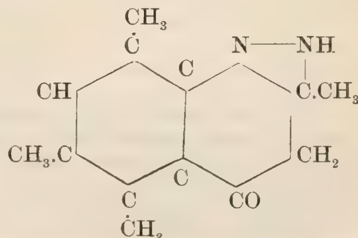
Phenylbenzylacetylhydrazon $C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).NH.C_2H_3O$. s. S. 942.

3. **Pseudocumolhydrazin** $C_9H_{14}N_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.NH.NH_2$ ($CH_3:CH_3:CH_3:NH = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Kochen von pseudocumolhydrazinsulfonsaurem Natrium (s. u.) mit 10 Thln. Wasser (S. HALLER, *B.* 18, 91). Man fällt die Lösung mit $\frac{1}{3}$ Vol. starker Salzsäure und zerlegt den Niederschlag durch Natron. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 120°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, etwas schwerer in Ligroïn und Benzol.

Pseudocumolhydrazinsulfonsäure $C_9H_{14}N_2SO_3 = (CH_3)_3.C_6H_2.NH.NH.SO_3H$. *Bildung.* Das Natriumsalz $C_9H_{13}N_2SO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ entsteht beim Erwärmen von Diazopseudocumolchlorid mit Na_2SO_3, Neutralisiren der Lösung mit HCl, Ansäuern mit Essigsäure und Eintragen von Zinkstaub (S. HALLER, *B.* 18, 91). — Das Natriumsalz krystallisirt in glänzenden Blättchen, die sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol lösen.

Pseudocumylizinacetessigsäureäthylester $C_{15}H_{22}N_2O_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.N.C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Pseudocumylhydrazin und etwas überschüssigem Acetessigsäure-Aethylester (HALLER, *B.* 18, 707). — Lange, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 77—78°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether. Verharzt sehr bald.

Pseudocumylmethyloxychinizin $C_{13}H_{16}N_2O =$



Bildung. Bei 2stündigem Erhitzen von Pseudocumylizinacetessigsäureäthylester auf

130—140° (HALLER, *B.* 18, 707). $C_{13}H_{17}N_2O_2.C_2H_5 = C_{13}H_{16}N_2O + C_2H_5.OH$. — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Sehr schwer löslich in Wasser, Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Natronlauge.

Nitrosoderivat $C_{13}H_{15}N_3O_2 = C_{13}H_{15}N_2O(NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer sauren Lösung von Pseudocumylmethyloxychinizin mit 1 Mol. $NaNO_2$ (HALLER, *B.* 18, 708). — Gelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 156°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in warmem Eisessig, Alkohol und warmer Salzsäure. Löslich mit gelbrother Farbe in Alkalien.

Pseudocumyldimethyloxychinizin (Pseudocumylantipyrin) $C_{14}H_{18}N_2 = C_{13}H_5N_2O(CH_3)$. *Bildung.* Aus Pseudocumylmethyloxychinizin, CH_3J und Holzgeist bei 100° (HALLER, *B.* 18, 708). — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 105—106°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ tief roth gefärbt und durch salpetrige Säure blaugrün.

Hydrazinphenole.

Hydrazinphenol $C_6H_8N_2O = OH.C_6H_4.NH.NH_2$. Die freien Hydrazinphenole sind äufserst unbeständig und daher bis jetzt nicht rein dargestellt. Versetzt man ein hydrazinphenolsulfonsaures Salz mit HCl, so resultiren nur Zersetzungsprodukte des Hydrazinphenols. Viel beständiger sind die Aether der Hydrazinphenole (REISENEGGER, *A.* 221, 314).

o-Hydrazinphenolmethyläther (Hydrazinanisol) $C_7H_{10}N_2O = C_6H_7N_2O.CH_3$. *Darstellung.* Man erwärmt hydrazinanisolsulfonsaures Natrium (s. u.) mit rauchender HCl, lässt erkalten, übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die über K_2CO_3 entwässerte ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand destillirt. Das Destillat wird in wenig Alkohol gelöst und vorsichtig mit rauchender HCl versetzt. Das gebildete Hydrochlorid krystallisirt man aus Alkohol um, zerlegt es dann mit Aether und Kali u. s. w. Das freie, destillirte Hydrazinanisol wird aus Ligroïn umkrystallisirt (REISENEGGER). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 43°. Siedep.: 240°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Reducirt FEHLING'sche Lösung, ammoniakalische Silberlösung und HgO. Liefert mit salpetriger Säure Diazoanisolimid $C_6H_4N_3O.CH_3$ (?). Starke Base. Bräunt sich sehr rasch an der Luft. — $C_7H_{10}N_2O.HCl$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Oxalat $(C_7H_{10}N_2O)_2.C_2H_2O_4$. Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether. — Pikrat $C_7H_{10}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Blättchen.

Acetylderivat $C_9H_{12}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.N_2H_2(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Aus 1 Mol. Essigsäureanhydrid und 2 Mol. Hydrazinanisol (REISENEGGER, *A.* 221, 322). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Reducirt gelbes Quecksilberoxyd und FEHLING'sche Lösung.

Harnstoffderivat $C_{10}H_{15}N_3O_2 = CH_3O.C_6H_4.N_2H_2.CO.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Hydrazinanisol und Phenylcarbimid (REISENEGGER). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 110°. Reducirt HgO und FEHLING'sche Lösung.

Hydrazinanisolsulfonsäure $C_7H_{10}N_2SO_4 = CH_3O.C_6H_4.N_2H_2.SO_3H$. *Bildung.* Das Salz $Na.C_7H_9N_2SO_4 + H_2O$ erhält man durch Versetzen einer koncentrirten wässerigen Lösung von o-diazoanisolsulfonsaurem Natrium $CH_3O.C_6H_4.N_2.SO_3.Na$ mit Zinkstaub und Essigsäure. Es wird aus wenig Wasser oder Alkohol umkrystallisirt (REISENEGGER, *A.* 221, 319). — Das Natriumsalz krystallisirt in Blättchen. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Scheidet, beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure, Hydrazinanisol ab.

p-Hydrozinkresolmethyläther $C_8H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_3(OCH_3).NH.NH_2(CH_3:OCH_3:NH = 1:4:3)$. *Bildung.* Aus salzsaurem m-Amido-p-Kresolmethyläther mit $NaNO_2$, SO_2 u. s. w. (LIMPACH, *B.* 22, 351). — Krystallinisch. Schmelzp.: 45°.

D. Basen $C_nH_{2n-6}N_2$.

Zu den Basen $C_nH_{2n-6}N_2$ gehören Amidine von der Formel $C_nH_{2n-7}.C(NH).NH_2$. Diese Körper entstehen durch starkes Erhitzen der Nitrile oder der Thioamide der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit salzsauren Basen. $C_6H_5.CN + NH_2(C_6H_5).HCl = C_6H_5.C(NH).NH(C_6H_5).HCl$. — $C_6H_5.CS.NH_2 + NH_2(C_6H_5).HCl = C_6H_5.C(NH).NH(C_6H_5).HCl + H_2S$. Sie entstehen ferner aus salzsauren Imidoäthern und alkoholischem Ammoniak. $C_6H_5.C(NH).OC_2H_5.HCl + 2NH_3 = C_6H_5.C(NH).NH_2 + C_2H_5.OH + NH_4Cl$. Alkylirte Amidine erhält man durch Wechselwirkung der Chloride von sekundären Säureamiden und Basen.

$C_6H_5.CCl:N.SO_2.C_6H_5 + 2NH_3 = C_6H_5.C(NH).NH.SO_2.C_6H_5 + NH_4Cl$. Ein amidirtes Amidin entsteht aus CBr_4 und Anilin. $CBr_4 + 3C_6H_5.NH_2 = NH_2.C_6H_4.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5 + 4HBr$.

Die Amidine sind feste, beständige, kräftige Basen. Von ihnen leiten sich Nitroso-, Alkyl- und Säurederivate ab. Von koncentrirter Salzsäure werden sie, bei 150°, in Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ und Basen zerlegt. $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + 2C_6H_5.NH_2$. Mit H_2S entstehen bei 120° Thiosäureamide und Basen. $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5 + H_2S = C_6H_5.CS.NH_2 + NH_2.C_6H_5$. Aehnlich ist die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes bei 130°. $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5 + CS_2 = C_6H_5.CS.NH.C_6H_5 + CS.N.C_6H_5$. Beim Erhitzen mit Ketonsäureestern entstehen Oxybasen. $C_6H_5.C(NH).NH_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{11}H_{10}N_2O + C_2H_5.OH + H_2O$.

Zu den Basen $C_nH_{2n-6}N_2$ gehören aufserdem Additionsprodukte des Wasserstoffes an Basen $C_nH_{2n-10}N_2$ [Tetrahydronaphtylendiamin $C_{10}H_{10}(NH_2)_2$].

1. Basen $C_7H_8N_2$.

Benzenylamidin $C_6H_5.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Benzimidobutyläther $C_6H_5.C(NH).OC_4H_9.HCl$ mit alkoholischem Ammoniak fällt Salmiak aus. Das davon befreite Filtrat scheidet, beim Verdunsten unter der Luftpumpe, ein Gemenge von salzsaurem Benzenylamidin und Benzimidobutyläther aus. Aether nimmt nur den Letzteren auf (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1893). Das freie Benzenylamidin erhält man aus dem salzsauren Salz durch Versetzen mit Natronlauge, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung im Vakuum (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 6). — Krystallinisch. Schmelzp.: 75—80°. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in NH_3 und Kyaphenin $(C_6H_5.CN)_3$. Nicht sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aether, sehr leicht in Alkohol. Zerfliefst an der Luft durch Anziehung von Wasser (und CO_2). Entwickelt bei längerem Aufbewahren Ammoniak. Reagirt stark alkalisch. Aus salzsaurem Benzenylamidin und KNO_2 resultirt Benzenylamidinnitrit, während, in saurer Lösung, durch HNO_2 ein Dinitrosoderivat gebildet wird. Liefert mit C_2H_5J ein Aethylderivat und mit Essigsäureanhydrid Dibenzimidin $C_{14}H_{13}N_3$. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Benzenylamidoxim (s. Bd. II, S. 765). Beim Erhitzen mit 2 Mol. Benzoylchlorid auf 140° entsteht ein bei 230° unter Zersetzung schmelzender Körper C_7H_7NO (?), neben wenig Kyaphenin und Dibenzamid $(C_7H_5O)_2.NH$ (PINNER, *B.* 17, 2004). Mit Acetessigäther entsteht Phenylmethyloxypyrimidin $C_6H_5.CH:N_2C_4H_3.OH$. — $Ag.C_7H_7N_2$. Weifser Niederschlag. — $C_7H_8N_2.HCl$. Platte Nadeln, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_7H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe, kurze, dicke Prismen. In Alkohol ziemlich leicht löslich. — Nitrit $C_7H_8N_2.HNO_2 + H_2O$. *Bildung.* Aus salzsaurem Benzenylamidin und KNO_2 (LOSSEN, MIERAU, *B.* 21, 1250). Man verdampft die Lösung zur Trockne und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. — Tafeln. Zersetzt sich, beim Erhitzen, in Benzonitril, Stickstoff und Wasser. — Malonsaures Salz $C_7H_8N_2.C_3H_4O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Seideglänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 135°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether.

Dinitrosobenzenylamidin $C_7H_6N_4O_2 = C_7H_6(NO)_2N_2$. *Bildung.* Eine Lösung von 20 g salzsaurem Benzenylamidin und 8,8 g $NaNO_2$ in 100 ccm Wasser wird mit 5 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23) versetzt und 24 Stunden lang, unter Luftabschlufs, stehen gelassen. Man filtrirt und giebt zum Filtrate 8,8 g $NaNO_2$ und dann 5 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23). Die gefällte Verbindung $C_7H_8N_2.C_7H_6N_4O_2$ löst man in heifsem Alkohol und fällt durch alkoholische Kalilauge das Salz $K.C_7H_5N_4O_2$ (LOSSEN, MIERAU, *B.* 21, 1251). — Das freie Dinitrosobenzenylamidin ist sehr unbeständig; versetzt man eine Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter H_2SO_4, so scheidet sich Benzonitril aus. — $K.C_7H_5N_4O_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Ist im trockenen Zustande äufserst explosiv. Die wässerige Lösung lässt sich, ohne Zersetzung, kochen. — $Ag.C_7H_5N_4O_2$. Aeufserst explosiver Niederschlag.

Benzenylamidinsalz $C_7H_8N_2.C_7H_6N_4O_2$. *Bildung.* S. oben (L., M.). Blättchen Verpufft im Kapillarrohre bei 178°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem Alkohol, kaum in Aether. Löst sich in Kalilauge und wird daraus, durch Säuren, wieder gefällt. Entsteht auch aus Dinitrosobenzenylamidinkalium und salzsaurem Benzenylamidin.

Aethylbenzenylamidin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_5.C(N.C_2H_5).NH_2$. *Bildung.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Benzenylamidin mit Aethyljodid auf 100° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 7). — Dickölig, stark basisch. — $(C_9H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dicke Prismen. Erweicht bei 95° und schmilzt vollständig bei 150°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Dibenzimidin $C_{14}H_{13}N_3 = [C_6H_5.C(NH)]_2NH$ oder $C_6H_5.C(NH).N:C(C_6H_5).NH_2$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Benzenylamidin mit (4—5 Thln.) Essigsäureanhydrid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 8). $2C_7H_8N_2 = C_{14}H_{13}N_3 + NH_3$. — Nadeln. Schmelzp.: 108—109°. Zersetzt sich nicht bei 240°. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Liefert mit Brom

ein Additionsprodukt, das schon an Alkohol alles Brom abgiebt. Mit rauchender Salpetersäure entsteht ein (aus Benzol) in Körner krystallisirendes Tetranitroderivat $C_{14}H_9(NO_2)_4N$ (PINNER, *B.* 17, 2513). Zerfällt beim Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr, auf 100° in NH_4Cl und Benzoësäure.

p-Sulfonsäure $C_{14}H_{13}NSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Beim Eintragen von Dibenzimidin in 10 Thle. schwach rauchende Schwefelsäure (PINNER, *B.* 17, 2513). — Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Schwefelsäure von 25%. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, p-Oxybenzoësäure. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Salzlösungen. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Glänzende Blättchen, sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

Benzolsulfonbenzamidin $C_{13}H_{12}N_2SO_2 = C_6H_5.C(NH_2):N(SO_2.C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf das Chlorid $C_6H_5.CCl(N.SO_2.C_6H_5)$ (aus Benzoylbenzolsulfamid $C_6H_5.SO_2.NH.CO.C_6H_5$ und PCl_5) (GERHARDT, *A.* 108, 215; vgl. BERNTHSEN, *A.* 184, 348). — Blättchen oder rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139° (WALLACH, GOSSMANN, *A.* 214, 218). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Ammoniak (Unterschied von Benzoylbenzolsulfamid). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert bei der trockenen Destillation Benzonitril und Phenylsulfid. Liefert mit Acetessigäther die Base $C_{11}H_{10}N_2O$.

Phenylbenzenylamidin $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5.C(NH).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylbenzenylamidin, beim Erhitzen von Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ mit salzsaurem Anilin oder bequemer durch Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Anilin auf 220—240°. Im letzteren Falle behandelt man das Produkt mit kaltem Wasser, wobei salzsaures Phenylbenzenylamidin in Lösung geht, das salzsaure Diphenylbenzenylamidin aber ungelöst zurückbleibt (BERNTHSEN, *A.* 184, 348). — Körnige Krusten oder Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111—112°. Wenig löslich in Wasser, ungemein leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Sublimiren, zum Theil in Anilin und Benzonitril. Giebt, bei der Reduktion mit Natriumamalgam, Benzylidenphenyldiamin (s. Bd. III, S. 14). Salpetrige Säure erzeugt wesentlich Benzamid. Zerfällt, beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome auf 120—130°, in Thiobenzamid und Anilin. Liefert, beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin, s-Diphenylbenzenylamidin. Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 120—130° entstehen Thiobenzanilid und Phenylbenzenylamidinrhodanür (BERNTHSEN, *A.* 192, 31). $2C_6H_5.C(NH).NH(C_6H_5) + CS_2 = C_6H_5.CS.NH(C_6H_5) + C_{13}H_{12}N_2.HCNS$. Man kann annehmen, dass hierbei zuerst direkte Addition erfolgt: $C_6H_5.C(NH).NH(C_6H_5) + CS_2 = C_6H_5.C{\diagup NH \diagdown \atop \diagdown NH(C_6H_5) \diagup}$—S—CS und letztere Verbindung dann zerfällt in $C_6H_5.CS.NH(C_6H_5) + NHCS$. Daraus würde sich für Phenylbenzenylamidin die Formel $C_6H_5.C(NH)(NH.C_6H_5)$ und nicht die isomere $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH_2$ ergeben (BERNTHSEN). — Das salzsaure Salz ist ein mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischbarer Syrup. Kann auch krystallisirt erhalten werden (BERNTHSEN, SZYMANSKY, *B.* 13, 919). Kaum löslich in Aether. — Das Nitrat krystallisirt.

Diphenylbenzenylamidine $C_{19}H_{16}N_2$. a. Symmetrisches $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Anilin auf das Chlorid $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$ (aus Benzoylanilid $C_6H_5N.H.C_7H_5O$ und PCl_5) (GERHARDT, *A.* 108, 219). Beim Vermischen von (3 Mol.) Benzanilid mit (3 Mol.) salzsaurem Anilin und (1 Mol.) PCl_3 (HOFMANN, *Z.* 1866, 165). $C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.NH.CO.C_6H_5 = C_6H_5.CN(C_6H_5).NH(C_6H_5).HCl + H_2O$. Bei der Einwirkung von Anilin auf Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$, in ätherischer Lösung (LIMPRICHT, *A.* 135, 82; DÖBNER, *B.* 15, 233). Entsteht, neben Phenylbenzenylamidin, beim Erhitzen von Thiobenzamid mit salzsaurem Anilin oder von Benzonitril mit salzsaurem Anilin (s. Phenylbenzenylamidin) (BERNTHSEN). Beim Erhitzen von Phenylbenzenylamidin mit salzsaurem Anilin auf 250° (BERNTHSEN, *A.* 184, 355). Beim Erhitzen von Benzanilid mit Phenylcarbimid auf 180—200° (B. KÜHN, *B.* 18, 1476). $C_7H_5O.NH(C_6H_5) + C_6H_5.N.CO = C_{19}H_{16}N_2 + CO_2$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° (WALLACH, *A.* 184, 83). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Zerfällt, bei längerem Kochen mit wässerigem Alkohol, in Anilin und Benzanilid. Wird beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome auf 160—165° in Thiobenzanilid $C_6H_5.CS.NH(C_6H_5)$ und Anilin gespalten. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 130—140° entstehen Thiobenzanilid und Phenylsenföl (BERNTHSEN, *A.* 192, 34). Mit koncentrirter Salzsäure erfolgt bei 150° Spaltung in Benzoësäure und Anilin. — $C_{19}H_{16}N_2.HCl$. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{19}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (BERNTHSEN). Kleine, gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser) (DÖBNER). — Pikrat $C_{19}H_{16}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln (DÖBNER).

Phenylbenzolsulfonbenzenylamidin $C_{19}H_{16}N_2SO_2 = C_6H_5.C(N.SO_2.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Anilin auf das Chlorid $C_6H_5.CCl(N.SO_2.C_6H_5)$ (aus

Benzoylbenzolsulfamid und PCl_5) (WALLACH, GOSSMANN, *A.* 214, 214). — Krystalle. Schmelzp.: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Zerfällt bei der Destillation in Benzonitril, Diphenylamin, SO_2 u. a.

Diphenyl-p-Nitrobenzenylamidin $C_{19}H_{15}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (3 Mol.) p-Nitrobenzoësäure mit (6 Mol.) Anilin und (2 Mol.) PCl_3 auf 180—190° (WEITH, *B.* 12, 103).

Diphenyl-p-Amidobenzenylamidin (Carbotriphenyltriamin) $C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_4(NH_2).C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Diphenyl-p-Nitrobenzenylamidin mit Zinn und Salzsäure (WEITH, *B.* 12, 104). Aus (3 Vol.) Anilin und (1 Vol.) Chlorkohlenstoff CCl_4 bei 170—180° (HOFMANN, *J.* 1858, 351); leichter aus CBr_4 und Anilin (BOLAS, GROVES, *A.* 160, 173). Aus Anilin und Trichlormethylsulfochlorid $CCl_3.SO_2Cl$ (MICHLER, WALDER, *B.* 14, 2174). — Vierseitige, verlängerte Tafeln. Schmelzp.: 198° (WEITH, *B.* 10, 358; 12, 104). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Zerfällt bei der Destillation in Anilin, NH_3, CNH, Benzonitril und Diphenylamin. Wird, beim Erhitzen mit mäfsig konc. Salzsäure auf 155—160°, in Anilin und p-Amidobenzoësäure gespalten. Zerfällt, beim Erhitzen mit Vitriolöl, in CO_2 und p-Anilinsulfonsäure. — $C_{19}H_{17}N_3.HCl$. Tafeln oder Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 280—282°. In Salzsäure leichter löslich als in Wasser. — $(C_{19}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

b. Unsymmetrisches (Isodiphenylbenzenylamidin) $C_6H_5.C(NH).N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Diphenylamin auf 180—190°. (Freies Diphenylamin verbindet sich nicht mit Benzonitril.) Man zieht das Produkt mit heifsem Wasser aus, schüttelt die Lösung mit Aether und Chloroform aus und fällt sie dann mit Ammoniak (BERNTHSEN, *A.* 192, 4). — Gelbliche, dünne, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 111,5—112°. (Die aus verdünntem Alkohol krystallisirte Base schmilzt bei 109—110,5°.) Ungemein löslich in Benzol und Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Starke Base; reagirt stark alkalisch, zieht CO_2 aus der Luft an. Das salzsaure Salz spaltet sich bei 230—250° in NH_4Cl und die Base $C_{19}H_{13}N$. Zerfällt, beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome auf 130—135°, in Diphenylamin, Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$, Diphenylthiobenzamid $C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2$ und Ammoniak. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 130—140° entstehen Diphenylthiobenzamid und Isodiphenylbenzenylamidinrhodanür $C_{19}H_{16}N_2.CNSH$. Erhitzt man Isodiphenylbenzenylamidin mit Wasser und etwas Salzsäure auf 180°, so erhält man Diphenylbenzamid $C_7H_5O.N(C_6H_5)_2$ und NH_3. Beim Kochen von freiem Isodiphenylbenzenylamidin, für sich, werden Benzonitril und Diphenylamin gebildet. — $C_{19}H_{16}N_2.HCl$. Nadeln oder monokline Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 223°. — $(C_{19}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — Das Nitrat ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich und schmilzt, unter Zersetzung, bei 213—215°. — Das Rhodanid bildet kleine Prismen. Es löst sich schwer in Wasser. Schmelzp.: 202,5—203,5°.

Nitrosoisodiphenylbenzenylamidin $C_{19}H_{15}N_3O = C_6H_5.C(N.NO)N(C_6H_5)_2$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen von Isodiphenylbenzenylamidin mit Isoamyl- oder Aethylnitrit (BERNTHSEN). — Gelbweifse Krystalle. Schmelzp.: 167—169°. Unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Alkohol.

Nach MICHAEL (*B.* 19, 1386) wirkt trockenes Isoamylnitrit auf Isodiphenylbenzenylamidin nicht ein; M. hält obiges Nitrosoderivat für Benzanilid.

Methylisodiphenylbenzenylamidin $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5.C(N.CH_3).N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Isodiphenylbenzenylamidin und Methyljodid bei 130° (BERNTHSEN). — Zäher Syrup. — Das salzsaure Salz erstarrt im Exsiccator zur glasigen Masse. — $(C_{20}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — Das Nitrat ist flüssig.

p-Tolylbenzenylamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.C(N.C_6H_4.CH_3).NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Ditolylbenzenylamidin, beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem p-Toluidin auf 220—240° (BERNTHSEN, *A.* 184, 355). — Trikline (?) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99—99,5°. Sehr löslich in Alkohol. — Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — Das Oxalat bildet kleine, in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser etwas weniger, in Aether kaum lösliche Nadeln.

Amidotolylbenzenylamidin $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5.C(NH).NH.C_6H_3(NH_2).CH_3$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen von zweifachsaurem m-Toluylendiamin mit Benzonitril auf 180—190° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1758). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 211,5 bis 212°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Tafeln. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. — Das Chromat ist in Wasser sehr schwer löslich.

p-Toluolsulfonbenzenylamidin $C_{14}H_{14}N_2SO_2 = C_6H_5.C(NH).NH.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.CCl:N(SO_2.C_6H_4.CH_3)$ (aus p-Toluolsulfamid und PCl_5) und Ammoniumcarbonatlösung (WOLKOW, *B.* 5, 141). — Längliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Unlöslich in Wasser, Ammoniak und Alkalicarbonaten.

Nitro-p-Toluolsulfonbenzenylamidin $C_{14}H_{13}N_3SO_4 = C_6H_5.C(NH).NH.SO_2.$

$C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.CCl:N(SO_2.C_7H_6.NO_2)$ und Ammoniumcarbonat (WOLKOW, *B.* 5, 142). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122 bis 123°. Fast unlöslich in Wasser.

Benzolsulfon-p-Tolylbenzenylamidin $C_{20}H_{18}N_2SO_2 = C_6H_5.C(N.SO_2.C_6H_5).NH.C_6H_4.CH_3$). *Bildung.* Aus p-Toluidin und dem Chlorid $C_6H_5.CCl:N(SO_2.C_6H_5)$ (WALLACH, GOSSMANN, *A.* 214, 216). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Aether. Liefert bei der trocknen Destillation Benztoluid $C_7H_5O.NH(C_7H_7)$, Benzanilid und Tolylanilin $C_6H_5.NH(C_7H_7)$ (Schmelzp.: 86°).

Di-p-Tolylbenzenylamidin $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5.C(N.C_6H_4.CH_3).NH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem p-Toluidin (BERNTHSEN, *A.* 184, 357) (s. Tolylbenzenylamidin). Aus p-Benzoyltoluidimidchlorid $C_6H_5.CCl:N.C_6H_4.CH_3$ und p-Toluidin (JUST, *B.* 19, 981). — Nadeln oder kleine, dicke Prismen. Schmelzp.: 131°. Löst sich in Alkohol u. s. w. weniger als Tolylbenzenylamidin. — Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich. — $(C_{21}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Cymolsulfonbenzenylamidin $C_{17}H_{20}N_2SO_2 = C_6H_5.C(NH).NH.SO_2.C_{10}H_{13}$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.CCl:N(SO_2.C_{10}H_{13})$ [erhalten durch Behandeln von Benzoylcymolsulfamid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH(C_7H_5O)$ mit PCl_5] und Ammoniumcarbonat (WOLKOW, *B.* 5, 142). — Dünne Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 188°.

α-Naphtylbenzenylamidin $C_{17}H_{14}N_2 = C_6H_5.C(NH).NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem α-Naphtylamin auf 200° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1757). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Prismen. Das Chromat ist ein gelber Niederschlag. — Oxalat $C_{17}H_{14}N_2.C_2H_2O_4$. Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser.

2. Basen $C_8H_{10}N_2$.

1. **Phenylacetamidin** $C_6H_5.CH_2.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Bleibt eine ammoniakalische Lösung von Thio-α-Toluylsäureamid $C_6H_5.CH_2.CS.NH_2$ an der Luft stehen, so bildet sich unterschwefligsaures Phenylacetamidin. Dieselbe Base entsteht auch bei mehrtägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Thio-α-Toluylsäureamid mit Ammoniak und gepulvertem Sublimat (BERNTHSEN, *A.* 184, 321). Bei mehrtägigem Stehen von salzsaurem Phenylacetamidoäthyläther mit einer Lösung von NH_3 in absolutem Alkohol (LUCKENBACH, *B.* 17, 1423). $C_6H_5.CH_2.C(NH).OC_2H_5.HCl + NH_3 = C_8H_{10}N_2.HCl + C_2H_5(OH)$. — Kleine Nädelchen oder Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 116—117,5°(?). Sehr unbeständig, namentlich in Lösungen; lässt sich nicht unzersetzt aus warmem Wasser oder Alkohol umkrystallisiren. Zerfällt durch Wasser langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen, in NH_3 und α-Toluylsäureamid. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, Benzol, Wasser, verdünnter Kalilauge. Starke Base. Zieht CO_2 aus der Luft an. — $C_8H_{10}N_2.HCl + H_2O$. Lange, flache Nadeln (LUCKENBACH). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_8H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbe Tafeln. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol. — Hyposulfit $(C_8H_{10}N_2)_2.H_2S_2O_3$. Monokline Prismen oder Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 197—198°. Sehr wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, wenig in heifsem Alkohol und kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser. — $C_8H_{10}N_2.H_2SO_4$. Zerfliefslich. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — Acetat $C_8H_{10}N_2.C_2H_4O_2$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 195,5°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Oxalat $(C_8H_{10}N_2)_2.C_2H_2O_4$. Prismen oder Nadeln. Wenig löslich in Alkohol und Aether, leichter in Wasser.

s-Dimethylphenylacetamidin $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH_2.C(N.CH_3).NH(CH_3)$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von (1 Mol.) salzsaurem Phenylacetimidoäthyläther $C_6H_5.CH_2.C(NH).OC_2H_5.HCl$ mit einer koncentrirter Lösung von (3 Mol.) Methylamin in absolutem Alkohol (LUCKENBACH, *B.* 17, 1426). — Oel. Erstarrt, über H_2SO_4, langsam krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{10}H_{14}N_2.HCl$. Glasglänzende, sechseckige Säulen. — $(C_{10}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

a-Dimethylphenylacetamidin $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH_2.C(NH).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Phenylacetimidoäthyläther und Dimethylamin (LUCKENBACH, *B.* 17, 1426). — $(C_{10}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Phenyl-Phenylacetamidin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH_2.C(N.C_6H_5).NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thio-α-Toluylsäureamid $C_6H_5.CH_2.CS.NH_2$ mit salzsaurem Anilin; beim Erhitzen von Benzylcyanid $C_6H_5.CH_2.CN$ mit salzsaurem Anilin auf 220—240°; beim Versetzen eines in Alkohol gelösten Gemenges von Thio-α-Toluylsäure und Anilin mit Jod (BERNTHSEN, *A.* 184, 342). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt, bei sehr vorsichtigem Erhitzen, gröfstentheils unzersetzt in langen Nadeln. Schmelzp.: 129—134°, nach dem Sublimiren bei 128—129°. Sehr wenig löslich in Wasser, aufserordentlich leicht in Alkohol und Aether. Zersetzt sich, beim Kochen mit wässerigem Alkohol, in Anilin

und α-Toluylsäureamid. — Die Salze krystallisiren meist schwer. Das salzsaure Salz scheidet sich ölig ab und erstarrt, nach längerem Stehen im Exsiccator, zu einem Harz. Auch das Acetat und Oxalat sind flüssig, während das Nitrat krystallisirt.

s-**Diphenylphenylacetamidin** $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_5.CH_2.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von (1 Mol.) salzsaurem Phenylacetimidoäthyläther mit (3 Mol.) Anilin und absolutem Alkohol (LUCKENBACH, *B.* 17, 1427). — Flache Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 107—108°. Leicht löslich in Alkohol, fast gar nicht in Wasser. — $(C_{20}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine Blättchen. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

p-**Tolylphenylacetamidin** $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_5.CH_2.C(N.C_6H_4.CH_3).NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thio-α-Toluylsäureamid oder von Benzylcyanid mit salzsaurem p-Toluidin (BERNTHSEN). — Große Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Aeußerst leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das salzsaure Salz bildet kleine Krystalle. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Auch die anderen Salze krystallisiren. — $(C_{15}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe Prismen. Wenig löslich in Wasser und Aether, leichter in warmem Alkohol.

s-**Diacetylphenylacetamidin** $C_{12}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH_2.C(N.C_2H_3O).NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Phenylacetimidin in kaltes Essigsäureanhydrid (LUCKENBACH, *B.* 17, 1425). [Beim Erhitzen von salzsaurem Phenylacetamidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Phenylacetimidoacetat (LUCKENBACH). $C_8H_{10}N_2 + (C_2H_3O)_2O = C_6H_5.CH_2.C(NH).OC_2H_3O + C_2H_3O.NH_2$.] — Kleine, glänzende, viereckige Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 172—173°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Phenyloxyacetamidin $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.CH(OH).C(NH).NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von salzsaurem Phenyloxyacetimidoäther mit alkoholischem Ammoniak (C. BEYER, *J. pr.* [2] 28, 191). $C_6H_5.CH(OH).C(NH).OC_2H_5.HCl + NH_3 = C_8H_{10}N_2O.HCl + C_2H_6O$. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 110°. Reagirt stark alkalisch. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 213—214°.

2. p-**Tolenylamidin** $CH_3.C_6H_4.C(NH).NH_2$ ($CH_3 : C = 1:4$). *Bildung.* Aus salzsaurem p-Tolenylimidoäther $CH_3.C_6H_4.C(NH).OC_2H_5.HCl$ und alkoholischem NH_3 (GLOCK, *B.* 21, 2653). Man zerlegt das gebildete Hydrochlorid durch koncentrirte Kalilauge. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 101—102°. Beim Kochen des Hydrochlorids mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht Ditolenylimidin $C_{16}H_{17}N_3$. Mit Acetessigester und Natronlauge entsteht die Base $C_{12}H_{12}N_2O$. — $C_8H_{10}N_2.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 213°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_8H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in Wasser. — $C_8H_{10}N_2.HNO_3 + 2H_2O$. Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_{10}N_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen. Schmilzt oberhalb 240°. Leicht löslich in Wasser.

Dimethyltolenylamidin $C_{10}H_{14}N_2$. a. s-Derivat $CH_3.C_6H_4.C(N.CH_3).NH.CH_3$. *Bildung.* Das Hydrochlorid $C_{10}H_{14}N_2.HCl$ entsteht beim Eintragen von salzsaurem p-Tolenylimidoäthyläther in alkoholisches Methylamin (GLOCK, *B.* 21, 2654). — $C_{10}H_{14}N_2.HCl$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Quadratische Krystalle.

b. a-Derivat $CH_3.C_6H_4.C(NH).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Das Hydrochlorid entsteht aus $CH_3.C_6H_4.C(NH).OC_2H_5.HCl$ und Dimethylamin (GLOCK, *B.* 21, 2655). — $C_{10}H_{14}N_2.HCl$. Kurze Prismen.

Aethyltolenylamidin $C_{10}H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_4.C(NH).NH.C_2H_5$. Hydrochlorid $C_{10}H_{14}N_2.HCl$. *Bildung.* Aus $CH_3.C_6H_4.C(NH).OC_2H_5.HCl$ und Aethylamin (GLOCK, *B.* 21, 2656). — $(C_{10}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 65°.

s-**Diphenyltolenylimidin** $C_{20}H_{18}N_2 = CH_3.C_6H_4.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von (3 Mol.) Anilin mit (1 Mol.) $CH_3.C_6H_4.C(NH).OC_2H_5.HCl$ (GLOCK, *B.* 21, 2656). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

3. **Aethenylphenylamidin** s. Bd. II, S. 258.

4. **Dihydroapoharmin.**

3. Basen $C_9H_{12}N_2$.

1. **Hydromethylketolhydrazin** $C_9H_{10}:N.NH_2$. *Bildung.* Man löst 1 Thl. Nitrosohydromethylketol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\N(NO)\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$ in 4 Thln. Essigsäure (von 50%), unter Zusatz von Alkohol, und trägt, unter guter Kühlung, allmählich 5 Thle. Zinkstaub ein (WENZING, *A.* 239, 245). Man erhitzt schließlich zum Kochen, filtrirt, übersättigt das

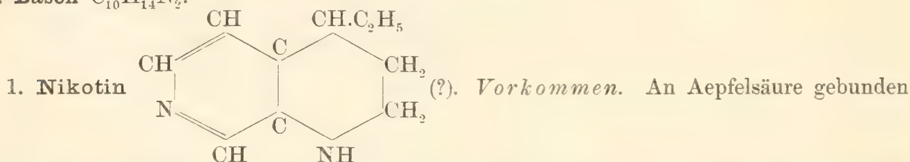
Filtrat mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Base wird im Vakuum destillirt, das Destillat in ein Kältegemisch gebracht und die ausgeschiedenen Krystalle abgepresst und in Ligroïn gelöst. — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 40—41°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in heifsem Ligroïn. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung.

2. **Propenylphenylamidin** $C_2H_5.C(NH.C_6H_5):NH$ (?). *Bildung.* Beim Vermischen der kalten alkoholischen Lösungen von salzsaurem Aethylcyanid und Anilin (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 72). $C_2H_5.CN.HCl + C_6H_5.NH_2 = C_9H_{12}N_2.HCl$. — Die freie Base krystallisirt aus Aether in Rhomboëdern. Schmelzp.: 68°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in NH_3 und Propionanilid. — $(C_9H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelbe Prismen.

3. **Aethenyltolylamidin** s. Bd. II, S. 337.

4. **Amidotetrahydrochinolin** s. S. 717.

4. Basen $C_{10}H_{14}N_2$.



1. **Nikotin** (?). *Vorkommen.* An Aepfelsäure gebunden in den Tabaksblättern (von Nicotiana Tabacum) (POSSELT, REIMANN, *Berz. Jahresb.* 10, 193). Im Pituri (Pitchere), einer australischen Drogue (GERARD, *J.* 1878, 915; PETIT, *J.* 1879, 791). — *Darstellung.* Zerkleinerte Tabaksblätter werden mit Wasser übergossen: nach 24stündigem Stehen erhitzt man die Flüssigkeit durch eingeleiteten Wasserdampf ½ Stunde lang zum Kochen, kolirt, presst aus und behandelt den Rückstand noch einmal in derselben Weise. Die wässerigen Auszüge werden auf ⅓ des Volumens koncentrirt und dann mit gelöschtem Kalk (10 % vom Gewicht des Tabaks an CaO) destillirt, so lange das Destillat noch riecht. Das Destillat wird mit Oxalsäure schwach angesäuert, auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup abgedampft und die ausgeschiedene Salzmasse mit koncentrirter Kalilauge zerlegt. Man hebt das Nikotin ab und schüttelt die Mutterlauge mit Aether. Die ätherische Nikotinlösung wird für sich destillirt und alles Nikotin im Wasserstoffstrome fraktionnirt (bei allen Destillationen sind Kautschukverschlüsse zu vermeiden (LAIBLIN, *A.* 196, 130). — Das rohe Nikotin wird in Aether gelöst und durch feste Oxalsäure Nikotinoxalat gefällt. Man wäscht den Niederschlag mit Aether, zerlegt ihn durch Kali und fraktionnirt das freie Nikotin im Wasserstoffstrome (SCHLÖSING, *J.* 1847/48). — CAHOURS und ETARD (*Bl.* 34, 457) lösen das rohe Nikotin in etwas überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, schütteln die koncentrirte Lösung des Sulfates mit Aether und zerlegen es dann durch Kali. — Narkotisch — in reinem Zustand nicht nach Tabak — riechende Flüssigkeit. Siedep.: 246,7° (kor.) bei 745 mm; spec. Gew. = 1,01837 bei 10,2°; = 1,01101 bei 20°; = 1,00373 bei 30° (gegen Wasser von 4°) (LANDOLT, *A.* 189, 318); = 1,0111 bei 15° (SKALWEIT, *B.* 14, 1809). Beim Mischen von Nikotin mit Wasser tritt anfangs Kontraktion (und Erwärmung) ein. Spec. Gew. der wässerigen Nikotinlösungen: SKALWEIT. Dampfdichte = 5,61 (ber. = 5,58) (BARRAL, *J.* 1847/48, 614). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D$ = 161,55° (LANDOLT). Molekulardrehungsvermögen des Nikotins = — 261,71; des Hydrochlorides = + 102,23; des Sulfates = + 83,43; des Acetates = + 110,29 (SCHWEBEL, *B.* 15, 2853). Sehr hygroskopisch. Bräunt sich und verharzt an der Luft durch Sauerstoffabsorption. In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Wird der wässerigen Lösung durch Aether entzogen und wird aus jener Lösung durch Kali gefällt. Nikotindampf, durch ein rothglühendes Rohr geleitet, liefert wesentlich Collidin und daneben etwas Pyridin, Pikolin, Lutidin und Gase (Wasserstoff, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_6) (CAHOURS, ETARD, *J.* 1881, 928). Von HNO_3, CrO_3 oder $KMnO_4$ wird Nikotin zu Nikotinsäure (Pyridincarbonsäure) oxydirt; mit rothem Blutlaugensalz und Kalilauge entsteht Isodipyridin $C_{10}H_{10}N_2$. Beim Erhitzen von Nikotin mit koncentrirter Salzsäure auf 280—300° wird kein Methylchlorid oder dergleichen abgespalten (LAIBLIN). Beim Glühen des Chlorzinknikotindoppelsalzes mit Aetzkalk entstehen Pyrrol, eine Base $C_{10}H_{11}N$, NH_3, Methylamin und Wasserstoff. Beim Erhitzen von Nikotin mit Schwefel wird Thiotetrapyridin (siehe Pyridin) gebildet. Beim Erhitzen mit Selen entstehen $(NH_4)_2Se$, Hydrocollidin $C_8H_{13}N$ und Isodipyridin. Beim Erhitzen mit HgO auf 240° wird

Oxytrinikotin gebildet. Mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht bei 260° Hydronikotin. Mit Alkohol und Natrium wird Dipiperidyl $C_{10}H_{20}N_2$ gebildet. — Nikotin ist äufserst giftig.

Nachweis des Nikotins (bei Vergiftungen): DRAGENDORFF, *J.* 1876, 1024.

Quantitative Bestimmung des Nikotins. Man troknet den Tabak ein bis zwei Stunden lang bei 50—60° und verwandelt ihn dann in grobes Pulver. 20 g Tabakpulver werden in einer Reibschale mit 10 ccm Natronlösung (6 g NaHO, 40 ccm H_2O, 60 ccm Alkohol von 95 %) zerrieben und dann im TOLLENS'schen Apparat mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird behutsam, aber nicht vollständig, abdestillirt. Zum Rückstande giebt man 50 ccm Natronlösung (4 g NaOH auf 1 l Wasser) und destillirt lebhaft im Dampfstrome, bis nur noch 25 ccm Flüssigkeit zurückbleiben. Je 100 ccm des Destillates werden mit Schwefelsäure (und Rosolsäure) titrirt (KISSLING, *Fr.* 21, 75; 22, 199; vgl. SCHLÖSING, *J.* 1847/48, 613; WITTSTEIN, *J.* 1862, 625; MAYER, *J.* 1863, 703; ZINOFFSKY, J. 1873, 963). — Quantitative Bestimmung auf optischem Wege: Tabelle des Drehungsvermögens der Lösungen von Nikotin in Wasser: POPOVICI, *H.* 13, 447.

Der Nikotingehalt des Tabaks schwankt in weiten Grenzen (0,68—4,78 %). Selbst bei einer und derselben Tabakssorte variirt der Nikotingehalt sehr stark. Bei den gegohrenen Tabaken sind die saftreichen Blätter meist nikotinreicher, als die trockenen, dünnen Blätter (KISSLING).

Salze: WERTHEIM, *J.* 1863, 441. — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl$. Zerfliefsliche, lange Krystallfasern (BARRAL, *A.* 44, 281). — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.ZnCl_2 + 4H_2O$. Krystalle (aus Alkohol von 80 %). Leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol (VOHL, *J. pr.* [2] 2, 33). Darstellung: LAIBLIN, *A.* 196, 172. — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.CdCl_2 + 2H_2O$. Nadeln und Säulen (VOHL). — $C_{10}H_{14}N_2.HCl + 4HgCl_2$. Niederschlag; Nadeln (aus heifsem Wasser) (WERTHEIM). — $C_{10}H_{14}N_2.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (ORTIGOSA, *A.* 41, 118). — $C_{10}H_{14}N_2.3HgCl_2$. Klare, rhombische Krystalle (DAUBER, *A.* 74, 201); wenig löslich in Wasser und Alkohol (BOEDEKER, *A.* 73, 372). — $C_{10}H_{14}N_2.2HgCl_2.Hg(CN)_2$ (?) (BOEDEKER). — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; scheidet sich aus verdünnten Lösungen in monoklinen Säulen ab (ORTIGOSA). — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_2$. Rothe Prismen (aus salzsaurer Lösung). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und daraus in blassgelben Schuppen sich absetzend. Löslich in Salzsäure, unlöslich in Alkohol (RAEWSKY, *J.* 1847/48, 615). — $C_{10}H_{14}N_2.4HCl.PtCl_4$. Orangegelbe, rhombische Prismen (aus Salzsäure). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem und in Salzsäure (RAEWSKY). — $C_{10}H_{14}N_2.Br_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von (4 At.) Brom in eine Lösung von 1 Thl. Nikotin in 50 Thln. Wasser (CAHOURS, ETARD, *Bl.* 34, 458). Die Lösung wird dann auf 65—70° erwärmt und filtrirt. — Lange, feine, chromrothe Nadeln. Löslich in warmem Wasser, zersetzt sich oberhalb 70°. Liefert, beim Auflösen in Bromwasserstoffsäure, die Verbindung $C_{10}H_{14}N_2.HBr.Br_4$. HUBER (*A.* 131, 260) erhielt diese Verbindung durch Zusammengiefsen der ätherischen Lösungen von Brom und Nikotin. Sie bildet morgenrothe, stark glänzende Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Weingeist. Entwickelt an der Luft HBr, verliert, beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol, Brom und geht dabei in das syrupförmige Salz $C_{10}H_{12}Br_2N_2.HBr$ über, mit H_2S erhält man das Salz $C_{10}H_{12}Br_2N_2.2HBr$, das in kurzen, farblosen Nadeln krystallisirt und leicht HBr verliert (HUBER). Durch Behandeln des Perbromids mit Alkalien oder Ag_2O entsteht **Dibromnikotin** (?) $C_{10}H_{12}Br_2N_2$. Dieses bildet farblose, seideglänzende, geruchlose Nadeln; löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether. Verbindet sich mit Säuren, reagirt aber neutral. Es absorbirt direkt 2 Mol. HCl; das Platinsalz hat indessen die Formel $(C_{10}H_{12}Br_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (HUBER; vgl. LAIBLIN, *B.* 13, 1213). Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Nikotinsäure (LAIBLIN, *Bl.* 34, 154); regenerirt, beim Kochen mit Kalilauge, Nikotin. Diese letzteren beiden Reaktionen lassen es zweifelhaft erscheinen, dass der Körper $C_{10}H_{12}Br_2N_2$ wirklich Dibromnikotin ist. — $C_{10}H_{14}N_2.2HJ$. Nadeln (WERTHEIM). — $C_{10}H_{14}N_2.ZnJ_2$. — $C_{10}H_{14}N_2.HgJ_2$ (W.). — $C_{10}H_{14}N_2.2HJ.HgJ_2$ (BOEDEKER). — $C_{10}H_{14}N_2.HJ.J_2$. Dunkelblaue Nadeln; im durchfallenden Lichte rubinroth (W.; HUBER). — $C_{10}H_{14}N_2.HCl.HJ.J_2$. Hellrubinrothe Blättchen (W.). — $(C_{10}H_{14}N_2)_2.AgNO_3$. Monokline, sechsseitige Tafeln. — $C_{10}H_{14}N_2.AgNO_3$. Salpeterähnliche Prismen (W.).

Methylnikotin. Das Jodür $C_{10}H_{14}N_2(CH_3J)_2$ entsteht leicht beim Zusammenbringen von Nikotin mit CH_3J (STAHLSCHMIDT, *A.* 90, 222). Die aus dem Jodür durch Ag_2O abgeschiedene freie Base ist geruchlos, stark kaustisch und bildet leicht lösliche, krystallisirbare Salze. — $C_{12}H_{20}N_2.Cl_2.4HgCl_2$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser. — $C_{12}H_{20}N_2Cl_2.PtCl_4$. Krystallpulver, etwas löslich in heifsem Wasser. — $C_{12}H_{20}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Hellgelber, fast unlöslicher Niederschlag. — $C_{12}H_{20}N_2J_2$. Glänzende

Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Ist viel weniger giftig als Nikotin (CRUM BROWN, FRASER, *J.* 1868, 757).

Aethylnikotin. *Bildung.* Das Jodür $C_{10}H_{14}N_2(C_2H_5J)_2$ wird erhalten durch Erwärmen von Nikotin mit Aethyljodid (PLANTA, KEKULÉ, *A.* 87, 2). Die freie Base, aus dem Jodür mit Ag_2O abgeschieden, ist geruchlos, stark kaustisch und zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Nitrat, Sulfat und Oxalat sind zähe Syrupe. Giebt mit C_2H_5J wieder das Jodür $C_{10}H_{14}N_2(C_2H_5J)_2$. — $C_{14}H_{24}N_2Cl_2.3HgCl_2$. Flockiger Niederschlag. — $C_{14}H_{24}N_2Cl_2.PtCl_4$. Flockiger, gelber Niederschlag. Scheidet sich aus heifsem Wasser in orangerothen, rhombischen Säulen aus. — $C_{14}H_{24}N_2Cl_2.2AuCl_3$. Schwefelgelber Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in goldgelben Nadeln. — $C_{14}H_{24}N_2J_2$. Warzenförmig gruppirte Säulen (aus Alkohol). Aeufserst löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Wird von kalter Kalilauge nicht angegriffen. Zerfällt bei der Destillation in Nikotin und C_2H_5J.

Isoamylnikotin. *Bildung.* Das Jodür $C_{10}H_{14}N_2(C_5H_{11}J)_2$ entsteht aus Nikotin und Isoamyljodid bei 100° (STAHLSCHMIDT, *A.* 90, 226). — $C_{10}H_{14}N_2(C_5H_{11}Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, flockiger Niederschlag.

Nikotinbenzoylchlorid $C_{24}H_{24}N_2Cl_2O_2 = C_{10}H_{14}N_2.(C_7H_5OCl)_2$. *Darstellung.* Durch Eingiefsen von Benzoylchlorid in eine Lösung von Nikotin in absolutem Aether (WILL, *A.* 118, 206). — Strahlig-krystallinische Kugeln. Zerfliefst an feuchter Luft.

Hydronikotin $C_{10}H_{16}N_2$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen von 5 g Nikotin mit 60 g rauchender Jodwasserstoffsäure und 5 g rothem Phosphor auf 260° (ETARD, *Bl.* 42, 297). Man zerlegt das Produkt mit Kali und fraktionnirt die abgeschiedenen Basen. — Flüssig. Siedep.: 263—264°; spec. Gew. = 0,993. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -15{,}4°$. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Oxytrinikotin $C_{30}H_{27}N_6O_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Nikotin in auf 240° erhitztes Quecksilberoxyd (ETARD, *Bl.* 42, 297). Man behandelt das Produkt mit HCl. entfernt das gelöste Quecksilber durch H_2S und fällt durch Alkalien. — Braune Flocken.

2. **Isonikotin.** *Bildung.* Beim Eintragen von 45 g Zinn in eine Lösung von 25 g Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$ in 500 g koncentrirter Salzsäure (WEIDEL, RUSSO, *M.* 3, 867). Man erhitzt zuletzt, bis alles Zinn gelöst ist, fällt die Lösung mit H_2S, dampft die entzinnte Lösung ein, übersättigte sie mit koncentrirter Kalilauge und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand bei 150° im Vakuum getrocknet und dann im Wasserstoffstrome destillirt. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 78°. Siedet unter Zersetzung weit oberhalb 260°. Aeufserst hygroskopisch. Zerfliefst in Wasser und Alkohol; löst sich leicht in Aether, Ligroïn und Benzol. Fast geruchlos. Reagirt stark alkalisch und wirkt auf die Haut ätzend, wie Kali. Wird von $KMnO_4$ leicht angegriffen und zu Isonikotinsäure $C_5H_4N.CO_2H$ oxydirt. Die Salze sind zerfliefslich und krystallisiren schwer. Sie sind kaum giftig. — $2C_{10}H_{14}N_2.4HCl + 3HgCl_2$. Monokline, breite Blätter. Ziemlich leicht und unzersetzt löslich in heifsem Wasser. — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Glänzende, hellorangegelbe Blätter. — $C_{10}H_{14}N_2.2HNO_3$. Breite Nadeln. Ungemein löslich in Wasser; kaum löslich in Alkohol.

Jodmethylat $C_{10}H_{14}N_2(CH_3.J)_2$. *Bildung.* Aus Isonikotin, CH_3J und etwas Holzgeist bei 100° (WEIDEL, RUSSO). — Prismen (aus Holzgeist). Aeufserst leicht löslich in Wasser.

3. **Nikotidin** s. m-Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$.

4. **α-Tetrahydronaphtylhydrazin** $C_{10}H_{11}.NH.NH_2$. *Bildung.* Man versetzt 18 g salzsaures α-Tetrahydronaphtylamin mit (1 Mol.) $NaNO_2$ und tröpfelt die Lösung in eine eiskalte Lösung von 45 g Zinnchlorür in starker Salzsäure (BAMBERGER, BORDT, *B.* 22, 630). — Glasglänzende Prismen (aus Ligroïn). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

5. **1,5-Tetrahydronaphtylendiamin** $NH_2.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH(NH_2)\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 18—20 g Natrium (in Portionen zu 4—5 g) in eine kochende Lösung von 14 g 1,5-Naphtylendiamin in 200 g Fuselöl (BAMBERGER, ABRAHALL, *B.* 22, 944). Man schüttelt das Fuselöl wiederholt mit verdünnter HCl, koncentrirt die saure Flüssigkeit, filtrirt heifs vom ausgeschiedenen NaCl ab, fällt das Filtrat mit NaOH (wobei zunächst Beimengungen gefällt werden) und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird erst über festem KOH, dann über BaO entwässert, verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt, wobei die Vorlage gut zu kühlen ist. — Glasglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 77°; Siedep.: 264° bei 60 mm. Zersetzt sich, bei der Destillation an der Luft, unter Abspaltung von NH_3. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht nach Piperidin. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., schwer in Ligroïn. Eisenchlorid bewirkt nur in heifsen Lösungen eine tiefrothbraune Färbung. Das Acetylderivat ver-

bindet sich nicht direkt mit Brom. Liefert mit salpetriger Säure ein Diazoderivat $OH.N_2.C_6H_3.C_4H_9N$, das sich in Tetrahydro-α-Naphtylamin $C_6H_4.C_4H_7NH_2$ umwandeln lässt. Letzteres wird von $KMnO_4$ zu o-Carbonhydrozimmtsäure $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$ oxydirt. — Starke Base. — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl$. Trimetrische (*B.* 22, 950) Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Fuselöl. — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$ (über H_2SO_4 getrocknet). Dicke, orangefarbene, glasglänzende Prismen. — $(C_{10}H_{14}N_2)_2.2HCl.PtCl_4$ (über H_2SO_4 getrocknet). Ockergelber, krystallinischer Niederschlag. Kaum löslich in Wasser, leicht in Mineralsäuren. — $C_{10}H_{14}N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Dicke, glasglänzende, trikline (*B.* 22, 949) Prismen. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und in Fuselöl.

Diacetylderivat $C_{14}H_{18}N_2O_2 = C_{10}H_{10}(NH.C_2H_3O)_2$. Seideglänzende, feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 262° (BAMBERGER, BAMMANN, *B.* 22, 955). Leicht löslich in Alkohol, mäfsig in $CHCl_3$, weniger in Aether und Benzol.

Diamidoditetrahydronaphtylharnstoff $C_{21}H_{26}N_4O = CO(NH.C_{10}H_{10}.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von tetrahydroamidonaphtylthiocarbaminsaurem Tetrahydronaphtylendiamin $NH(C_{10}H_{12}N).CS_2H.C_{10}H_{14}N_2$ (s. u.) mit Alkohol und PbO (BAMBERGER, BAMMANN, *B.* 22, 957). — Krystallpulver. Erweicht bei 70° und zersetzt sich bei 135°. Leicht löslich in Alkohol.

Tetrahydroamidonaphtylthiocarbaminsaures Tetrahydronaphtylendiamin $C_{21}H_{28}N_4S_2 = NH_2.C_{10}H_{10}.NH.CS_2H.C_{10}H_{14}N_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Tetrahydronaphtylendiamin und CS_2 (BAMBERGER, BAMMANN, *B.* 22, 955). — Glänzendes Krystallpulver. Schmelzp.: 145°. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, in H_2S und den Thioharnstoff $CS(NH.C_{10}H_{12}N)_2$. Verbindet sich mit Mineralsäuren und mit Diazosalzen.

Diamidoditetrahydronaphtylthioharnstoff $C_{21}H_{26}N_4S = CS(NH.C_{10}H_{10}.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen des Salzes $C_{21}H_{28}N_4S_2$ (s. oben) mit Alkohol (BAMBERGER, BAMMANN, *B.* 22, 956). $C_{21}H_{28}N_4S_2 = C_{21}H_{26}N_4S + H_2S$. — Sintert bei 120° zusammen und ist bei 155° flüssig. Leicht löslich in Alkohol. Verharzt beim Umkrystallisiren.

Di-Tetrahydronaphtylthioharnstoff $C_{22}H_{24}N_4S_2 = CS\langle{NH.C_{10}H_{10}.NH \atop NH.C_{10}H_{10}.NH}\rangle CS$. *Bildung.* Beim Kochen von Tetrahydronaphtylendiamin mit Alkohol und überschüssigem CS_2 (BAMBERGER, BAMMANN, *B.* 22, 958). Man fällt mit Wasser. — Krystallpulver. Schmilzt bei 175° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Säuren.

6. a r-**Tetrahydro-1,2-Naphtylendiamin** $(NH_2)_2.C_6H_2\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}$. *Bildung.* Bei der Reduktion von 1,2-Naphtylendiamin durch Natrium und Fuselöl (BAMBERGER, SCHIEFFELIN, *B.* 22, 1377). — Atlasglänzende, flache Nadeln. Schmelzp.: 84°; Siedep.: 220° bei 81 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. Reducirt ammoniakalisches Silberlösung mit Spiegelbildung. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Adipinsäure und Oxalsäure. — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl$. Glänzende Tafeln. Schmilzt gegen 260° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{14}N_2.2HNO_3$. Atlasglänzende Blätter. Schmelzp.: 201°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Diacetylderivat $C_{14}H_{18}N_2O_2 = C_{10}H_6(NH.C_2H_3O)_2$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 245° (BAMBERGER, SCHIEFFELIN). Schwer löslich in Aether und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol und $CHCl_3$.

7. ar-**Tetrahydro-1,4-Naphtylendiamin** $(NH_2)_2.C_6H_2\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}$. *Bildung.* Beim Behandeln von 1,4-Naphtylendiamin mit Natrium und Fuselöl (BAMBERGER, SCHIEFFELIN, *B.* 22, 1382). — Nadeln. Verharzt rasch an der Luft. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird durch $FeCl_3$ smaragdgrün und dann sofort rothbraun gefärbt. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Adipinsäure und Oxalsäure. — $C_{10}H_{14}N_2.2HCl$. Glänzendes Krystallpulver. Schmilzt nicht bei 360°. Leicht löslich in Wasser.

Diacetylderivat $C_{14}H_{18}N_2O_2 = C_{10}H_6(NH.C_2H_3O)_2$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 285° (BAMBERGER, SCHIEFFELIN). Schwer löslich in Aether und $CHCl_3$.

8. **Amidokairolin** $C_{10}H_{14}N_2$ s. S. 718.

9. **p-Amidophenylpiperidin** $C_{11}H_{16}N_2$ s. S. 619.

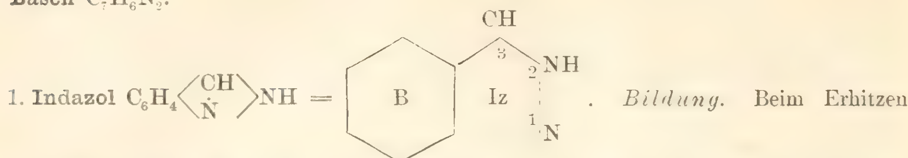
10. **Amidotetrahydrotoluchinolin** s. Bd. III, S. 786.

5. Base $C_{15}H_{24}N_2$.

6. Coniceïdin $C_{16}H_{26}N_2$ s. S. 631.

E. Basen $C_nH_{2n-8}N_2$.

1. Basen $C_7H_6N_2$.



1. **Indazol** $C_6H_4\langle{CH \atop N}\rangle NH$ = . *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Hydrazinzimmtsäure (E. FISCHER, KUGEL, *A.* 221, 280). $NH_2.NH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H = C_7H_6N_2 + CH_3.CO_2H$. — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 146,5°; Siedep.: 269—270° (i. D.) bei 743 mm (E. FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 309). Sublimirt schon bei 100°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und in verdünnter HCl; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkalien. Wird durch Kochen mit FEHLING'scher Lösung nicht verändert. Giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Verbindet sich mit Basen (HgO, Ag_2O) und Säuren.

Salze: E. FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 309.

Bromindazol $C_7H_5BrN_2 = C_6H_3Br.C_2H_2N_2$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen von 1 Thl. Bromindazolcarbonsäure mit 20 Thln. Wasser auf 200° (FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 311). Man versetzt die Lösung mit überschüssigem Natron, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 124°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Natronlauge.

Dibromindazol $C_7H_4Br_2N_2 = C_6H_3Br\langle{CBr \atop N}\rangle NH$. *Bildung.* Beim Versetzen von Indazol, Bromindazol oder Bromindazolcarbonsäure mit Bromwasser (FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 312). — Lange Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 239—240°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und in warmem Chloroform. Löst sich sehr leicht in heifser Natronlauge und krystallisirt beim Erkalten unverändert aus. Unlöslich in heifsem Wasser und Säuren. Wird von Natriumamalgam in Indazol zurückverwandelt. Wird von CrO_3 (+ Essigsäure) nicht angegriffen.

Nitrosoindazol $C_7H_5N_3O = C_6H_4\langle{CH \atop N}\rangle N(NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von Indazol in verdünnter H_2SO_4 mit $NaNO_2$ (E. FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 310). — Goldgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73—74°. Sehr leicht löslich in verdünntem Alkohol, dabei aber theilweise in Indazol übergehend. Leicht löslich in warmem Ligroïn.

Iz2-Aethylindazol $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4\langle{CH \atop N}\rangle N.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen von 1 Thl. Indazol mit 4 Thl. Aethyljodid (FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 314). Man löst das Produkt in Wasser, übersättigt die Lösung mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. In Wasser leichter löslich als Indazol. Wird von salpetriger Säure nicht verändert. Wird durch $HgCl_2$ gefällt. — $C_9H_{10}N_2.H_2SO_4$. Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Das im Vakuum getrocknete Salz erweicht bei 138° und schmilzt bei 150 bis 152°. — Das Pikrat wird durch Vermischen der ätherischen Lösungen der Komponenten in Blättchen gefällt.

2. **Methylpiaselenol** $C_7H_6N_2Se$ s. S. 922.

2. Basen $C_8H_8N_2$.

1. **Iz3-Methylindazol** $C_6H_4\langle{C.CH_3 \atop N.NH}\rangle$. *Bildung.* Methylindazolsulfonsäure (S. 1014) zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Schwefelsäure und Methylindazol (E. FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 317). Indazolessigsäure zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Methylindazol (FISCHER, TAFEL). $C_6H_4\langle{C.CH_2.CO_2H \atop N.NH}\rangle = CO_2 + C_8H_8N_2$. — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. salzsaures o-Amidoacetophenon in wenig Wasser, giebt 1 Thl. koncentrirte Salzsäure hinzu und dann, unter guter Kühlung, $NaNO_2$, bis der Geruch nach HNO_2 wahrnehmbar ist. Hierauf giefst man die kalt gesättigte Lösung von 2 Thln. Na_2SO_3 hinzu und schüttelt die stets sauer gehaltene Lösung mit Natriumamalgam. Die vom Queck-

silber abgegossene Lösung wird mit $^1/_5$ ihres Volumens an koncentrirter Salzsäure versetzt, 10 Minuten lang gekocht, dann mit Natron übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand destillirt und das Destillat aus Wasser umkrystallisirt. — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113°; Siedep.: 280—281° (i. D.) bei 736 mm. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, ziemlich leicht in heifsem Wasser, fast unlöslich in koncentrirter Natronlauge. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. — $C_8H_8N_2.HCl$. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in Nadeln gefällt. Schmelzp.: 177°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Die wässerige Lösung des Methylindazols wird durch $HgCl_2$ gefällt.

Nitrosomethylindazol $C_8H_7N_3O = C_6H_4.C_2H_3N_2(NO)$. *Bildung.* Beim Eingiefsen einer Lösung von $NaNO_2$ in eine abgekühlte salzsaure Lösung von Methylindazol (FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 320). — Gelbe Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 60,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig, leicht in warmem Ligroïn. Löst sich in heifsem Wasser und in verdünntem Alkohol unter theilweiser Rückbildung zu Methylindazol.

Iz 2, 3-**Dimethylindazol** $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.CH_3\\ \vdots\\ N.N.CH_3\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus Methylindazol und CH_3J bei 100° (FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 322). — Blättchen. Schmelzp.: 79—80°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und in heifsem Wasser.

Iz 1, 3-**Dimethylisindazol** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)\\ N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle N$. *Bildung.* Durch Behandeln von Nitroso-o-Methylamidoacetophenon mit Zinkstaub und Essigsäure (E. FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 336). $N(NO)(CH_3).C_6H_4.CO.CH_3 + H_2 = C_9H_{10}N_2 + H_2O$. — Blätter. Schmelzp.: 36,5°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; die Dämpfe reizen zum Niesen. Verbindet sich mit Säuren; die Salze werden durch Wasser theilweise zersetzt. Bildet mit $HgCl_2$, $HgNO_3$ und $Hg_2(NO_3)_2$ krystallisirte Verbindungen.

Iz 2, 3-**Aethylmethylindazol** $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.CH_3\\ \vdots\\ N.N.C_2H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei vierstündigem Erhitzen von 1 Thl. Methylindazol mit 2 Thln. Aethyljodid auf 100° (FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 321). Man kocht das Produkt mit Wasser, übersättigt die filtrirte Lösung mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar. — $C_{10}H_{12}N_2.HCl$. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in Nadeln gefällt.

Iz 1, 3-**Aethylmethylindazol** (Aethylchinazol) $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)\\ N(C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle N$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylchinazolcarbonsäure auf 180—190°, zuletzt auf 230° (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 289). $C_{11}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_{12}N_2 + CO_2$. Beim Eintragen einer essigsauren Lösung von Nitroso-o-Aethylamidoacetophenon $N(NO)(C_2H_5).C_6H_4.CO.CH_3$ in ein abgekühltes Gemisch von Zinkstaub und Wasser (FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 335). Man übersättigt mit Natron und destillirt mit Wasser. Das überdestillirte Oel wird in verdünnter H_2SO_4 gelöst, die Lösung mit $NaNO_2$ versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in verdünnter H_2SO_4, fällt die filtrirte Lösung mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Grofse Blätter. Schmelzp.: 30°; Siedep.: 234—235° bei 741 mm. Riecht stechend. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von salpetriger Säure, von Sn (oder Zn) + HCl und von kochendem Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Reducirt weder Ag_2O nach FEHLING'sche Lösung. Die Salze werden durch viel Wasser zerlegt. Giebt mit $AgNO_3$ und $HgCl_2$ krystallinische Niederschläge, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind. — $(C_{10}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus verdünnter HCl). Schwer löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in langen Nadeln gefällt. Sehr leicht löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{10}H_{12}N_2.CH_3J$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Aethylmethylindazol mit 2 Thln. Methyljodid 10 Stunden lang auf 100° (FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 292). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 192° unter Gasentwickelung. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Alkalien nicht zersetzt.

Bromäthylisindazol $C_9H_9BrN_2 = C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix}CH\\ N(C_2H)_5\end{matrix}\right\rangle N$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromäthylisindazolcarbonsäure $C_9H_8BrN_2.CO_2H$ über den Schmelzpunkt (E. FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 339). — Krystalle. Schmelzp.: 48°. Destillirt unzersetzt. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Unlöslich in Alkalien und Säuren.

Methylindazolsulfonsäure $C_8H_8N_2SO_3 = C_6H_4\langle{C.CH_3 \atop N.N.SO_3H}$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Diazoacetophenonchlorid $CH_3.CO.C_6H_4.N_2Cl$ mit Na_2SO_3 (FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 316). — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Iz3-Methylindazol (S. 1012) und lässt, nach dem Zusatz von Na_2SO_3, einige Zeit stehen. Dann scheidet sich das Salz $C_8H_7N_2SO_3Na$ aus. — Das Natriumsalz $C_8H_7N_2SO_3.Na$ krystallisirt in Blättchen. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und wird daraus durch NaHO, NaCl oder Na_2SO_3 gefällt. Wird von HgO, HNO_2 oder FEHLING'scher Lösung nicht verändert. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in $NaHSO_4$ und Methylindazol.

2. **Apoharmin** $C_8H_8N_2$ s. **Harmalin** S. 543.

3. Basen $C_9H_{10}N_2$.

1. **Amidomethylketol** $C_6H_4\langle{C(NH_2) \atop NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* (1 Thl.) Benzolazomethylketol $C_6H_5.N_2.C_9H_8N$, gelöst in 10 Thln. Alkohol, zerfällt, beim Erwärmen mit Sn und konc. HCl, in Anilin und Amidomethylketol (WAGNER, *A.* 242, 385). Man verdunstet die abgegossene Lösung und zerlegt das ausgeschiedene Hydrochlorid durch NH_3. — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 112—113°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Geht, bei längerem Behandeln mit Zinkstaub und HCl, in Hydromethylketol über. Liefert, bei der Oxydation durch Eisenchlorid, den Körper C_9H_7NO. — $C_9H_{10}N_2.HCl$. Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Aether.

Verbindung C_9H_7NO. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. salzsaurem Amidomethylketol in wenig Wasser mit 100 Thln. einer 5procentigen Eisenchloridlösung auf 50—60° (WAGNER, *A.* 242, 387). Der gebildete Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). Sintert bei 212° zusammen und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 225°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Aceton.

2. **Propenyldibromphenylenamidin** $C_9H_8Br_2N_2 = C_3H_5.N_2H.C_6H_2Br_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Tribromderivat, durch allmähliches Eingießen von Bromwasser in eine Lösung von 1 Thl. Propenylphenylenamidin in 10 Thln. Wasser (E. SMITH, *Am.* 6, 175). Man lässt 12 Stunden stehen, fügt dann Natriumacetat hinzu und löst den mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag in Alkohol. So wie sich lange, farblose Nadeln abzuscheiden beginnen, filtrirt man, versetzt das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure und verdunstet, wobei das Salz $C_9H_8Br_2N_2.HCl$ auskrystallisirt. Die abfiltrirten Krystalle zerlegt man durch Baryt und löst die freien Basen in Alkohol. Aus der Lösung krystallisirt, nach dem Verdunsten, Propenyltribromphenylenamidin. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 224—226°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Benzol, Aether, verdünntem Alkohol und koncentrirter Natronlauge. — $C_9H_8Br_2N_2.HCl + H_2O$. Lange Krystalle. — $(C_9H_8Br_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, orangerothe Krystalle. — $C_9H_8Br_2N_2.HNO_3$. Krystalle.

3. **Phenylpyrazolin** $C_9H_{10}N_2$ s. S. 878.
   Phenylderivat (s. Diphenylpyrazolin).

4. **Dihydrooxytoluchinoxalin** $C_9H_{10}N_2O$ s. S. 1017.

4. Basen $C_{10}H_{12}N_2$.

1. **Methylphenylpyrazolin.**
   Phenylderivat (s. Methyldiphenylpyrazol).

2. **Tolylpyrazolin** s. S. 999.

5. Basen $C_{11}H_{14}N_2$.

1. **Dimethylphenylpyrazolin** s. S. 1029.

2. **Dimethylhydrooxytoluchinoxalin** $C_{11}H_{14}N_2O = CH_3.C_6H_3\langle{NH.C(CH_3)_2 \atop NH.CO}$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 3 Mol. 1—3,4-Toluylendiamin mit 2 Mol. α-Bromisobuttersäureester (HINSBERG, *A.* 248, 79). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 227°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, unlöslich in Kalilauge. Liefert ein Nitrosoderivat. Koncentrirte Salpetersäure wirkt nitrirend.

Nitrosoderivat $C_{11}H_{13}N_3O_2 = C_{11}H_{13}N_2(NO)O$. Voluminöser Niederschlag, erhalten durch Fällen einer salzsauren Lösung von Dimethylhydrooxytoluchinoxalin mit KNO_2 (HINSBERG, *A.* 248, 80). — Schmilzt bei 153—154° unter Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Kalilauge.

Dinitroderivat $C_{11}H_{12}(NO_2)_2N_2O$ oder $C_{11}H_{12}(NO_2)_2N_2O_2$ (?). *Bildung.* Beim Abdampfen von Dimethylhydrooxytoluchinoxalin mit konc. HNO_3 (HINSBERG, *A.* 248, 82). — Gelbrothe Blättchen. Schmilzt oberhalb 280°. Löslich in Alkalien.

Acetylderivat $C_{13}H_{16}N_2O_2 = C_{11}H_{13}N_2O.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus $C_{11}H_{13}N_2O$ und Essigsäureanhydrid (HINSBERG, *A.* 248, 80). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 206°.

6. Basen $C_{12}H_{16}N_2$.

1. **Benzylidenpiperylhydrazin** $C_5H_{10}N_2 : CH . C_6H_5$. *Darstellung.* Man mischt gleiche Moleküle Piperylhydrazin und Benzaldehyd, verdünnt das Produkt mit Wasser, wäscht den abgesogenen Niederschlag mit Wasser und etwas kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus heifsem Alkohol um (KNORR, *A.* 222, 304). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—63°. Destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Säuren, in Benzaldehyd und Piperylhydrazin.

2. **Trimethylphenylpyrazolin** s. S. 987.

7. Aethylen-α-Tetramethyldipyrrol $C_{14}H_{20}N_2 = \begin{matrix} CH:C(CH_3) \\ \dot{C}H:C(CH_3) \end{matrix} \rangle N.C_2H_4.N \langle \begin{matrix} C(CH_3):CH \\ C(CH_3):\dot{C}H \end{matrix}$. Beim Eintragen von 1 Mol. Aethylendiamin in ein Gemisch aus 1 Thl. (2 Mol.) Acetonylaceton und 1 Thl. absoluten Alkohol (PAAL, SCHNEIDER, *B.* 19, 3157). $2C_6H_{10}O_2 + C_2H_4(NH_2)_2 = C_{14}H_{20}N_2 + 4H_2O$. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 125—126°. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Giebt die Fichtenspahnreaktion mit karminrother, die LAUBENHEIMER'sche Reaktion mit purpurrother Farbe.

8. Trimethylen-α-Tetramethyldipyrrol $C_{15}H_{22}N_2 = \begin{matrix} CH:C(CH_3) \\ \dot{C}H:C(CH_3) \end{matrix} \rangle N.C_3H_6.N \langle \begin{matrix} C(CH_3):CH \\ C(CH_3):\dot{C}H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer koncentrirten, alkoholischen Lösung von Acetonylaceton mit Trimethylendiamin auf 120° (PAAL, SCHNEIDER, *B.* 19, 3157). Man fällt die Lösung durch verdünnte Essigsäure. — Krystallinisch. Schmelzp.: 76—77°. Löst sich in Eisessig und koncentrirten Mineralsäuren unter Rothfärbung und Zersetzung.

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-8}N_2$.

1. Bromindazolcarbonsäure $C_8H_5BrN_2O_2 = C_6H_3Br \langle \begin{matrix} N.NH \\ C . CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln der Lösung von 1 Thl. CrO_3 in eine kochende, essigsaure Lösung von 1 Thl. Bromindazolessigsäure $C_6H_3Br \langle \begin{matrix} N.NH \\ C.CH_2.CO_2H \end{matrix}$ (E. FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 330). Man kocht noch 5—10 Minuten lang, zerstört die überschüssige Chromsäure durch SO_2 und kocht die Lösung mit überschüssiger Natronlauge. Man filtrirt, kocht den Niederschlag wiederholt mit verdünnter Natronlauge aus und fällt alle alkalischen Lösungen durch HCl in geringem Ueberschuss. — Sehr feine, verfilzte Nadeln (aus Eisessig). Verkohlt oberhalb 240°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, in CO_2 und Bromindazol. Fast unlöslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Bromwasser wird Dibromindazol gebildet.

Bromäthylisindazolcarbonsäure $C_{10}H_9BrN_2O_2 = C_6H_3Br \langle \begin{matrix} N(C_2H_5) \\ C(CO_2H) \end{matrix} \rangle N$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 g Bromäthylisindazolessigsäure $C_{11}H_{11}BrN_2O_2$ (s. S. 1016) mit 8 g Essigsäure (von 50%), 2 g $K_2Cr_2O_7$ und 3 g Vitriolöl (E. FISCHER, *A.* 227, 339). Man kocht einige Zeit, fällt dann mit Wasser, löst den Niederschlag in K_2CO_3 und fällt mit NaCl. Das gefällte Salz wird durch HCl zerlegt. — Gekrümmte Nädelchen (aus verdünntem Holzgeist). Schmilzt gegen 210°. Fast unlöslich in Wasser, äufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt in der Hitze in CO_2 und Bromäthylisindazol.

Bromäthylisindazolaldehyd $C_{10}H_9BrN_2O = C_6H_3Br \langle \begin{matrix} N(C_2H_5) \\ C(COH) \end{matrix} \rangle N$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kochenden Lösung von 1 Thl. Bromäthylisindazolessigsäure in 10 Thln. Eisessig mit der koncentrirten Lösung von 1 Thl. CrO_3 in Essigsäure (von 70%) (E. FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 336). Man kocht einige Minuten lang, giefst dann in

Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Natron übergossen. — Lange Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 88°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird von CrO_3 in Bromäthylisindazolcarbonsäure übergeführt.

2. Aethylchinazolcarbonsäure (Aethylisindazolessigsäure) $C_{11}H_{12}N_2O_2$ = $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.CH_2.CO_2H \\ \| \\ N(C_2H_5).N\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroso-o-Aethylamidozimmtsäure mit Zinkstaub und Eisessig (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 654; *A.* 221, 285). $C_{11}H_{12}N_2O_3 + H_2 = C_{11}H_{12}N_2O_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Die Lösung von 3 g Nitroso-o-Aethylamidozimmtsäure in 40 ccm Eisessig wird allmählich mit Zinkstaub versetzt, unter Vermeidung einer Erhitzung über 50°. Nach 15—20 Minuten (sobald die Lösung keine Nitrosoreaktion mehr giebt) wird filtrirt, das Filtrat im Vakuum bei 100° verdampft und der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Soda übersättigt. Man kocht, schüttelt das Filtrat wiederholt mit Luft, und fällt mit Salzsäure aus. Der erhaltene Niederschlag wird aus Wasser umkrystallisirt (FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 332). — Krystallisirt aus Wasser in Blättchen, die bei 131° schmelzen. Scheidet sich aus der Lösung in $CHCl_3$, auf Zusatz von Ligroïn, in Blättchen ab, die bei 126° schmelzen, bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit aber in derbere Krystalle übergehen, die bei 131° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in $CHCl_3$, Alkohol, Aether und Alkalien. Zerfällt bei 162—165° in CO_2 und Aethylchinazol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und Silberoxyd. Wird von Natriumamalgam und Sn + HCl nicht angegriffen. Brom wirkt substituirend. Verbindet sich mit Säuren; die Salze werden aber schon durch Wasser zerlegt.

Bromäthylchinazolcarbonsäure $C_{11}H_{11}BrN_2O_2$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Aethylchinazolcarbonsäure in 8 Thln. Eisessig mit einer Lösung von $^1/_2$ Thl. Brom in 5 Thln. Eisessig. Nach 2 Stunden giefst man die Lösung in kaltes Wasser, löst den gebildeten Niederschlag in heifser Essigsäure (von 30%) und verdünnt die mit Thierkohle behandelte Lösung mit Wasser (FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 288). — Fächerartig gruppirte Nadeln. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 173°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam in Aethylchinazolcarbonsäure zurück verwandelt. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht erst der Aldehyd und dann die zugehörige Bromäthylisindazolcarbonsäure.

Dibromäthylchinazolcarbonsäure $C_{11}H_{10}Br_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von 1 Thl. Aethylchinazolcarbonsäure in 5 Thln. Eisessig mit 1,7 Thl. Brom und giefst nach 2 Stunden in Wasser. Der gebildete Niederschlag wird erst aus heifser Essigsäure von 40% und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (FISCHER, KUZEL). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 196°. Fast unlöslich in Wasser; in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, viel schwerer löslich als die einfach-gebromte Säure. — Das in Blättchen krystallisirende Natriumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge.

F. Basen $C_nH_{2n-10}N_2$.

Zu den Basen $C_nH_{2n-10}N_2$ gehören die Chinoxaline, welche sehr leicht aus o-Diaminen und Körpern entstehen, welche die Gruppe —CO.CO— enthalten. Man erhält sie durch blofses Erwärmen von o-Phenylendiamin (o-Toluylendiamin u. s. w.) mit Oxalsäure, Glyoxal, Brenztraubensäure, Benzil, Phenanthrenchinon, β-Naphtochinon u. s. w. (HINSBERG, *A.* 237, 328).



$C_6H_4(NH_2)_2 + CHO.CHO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N:CH \\ N:CH\end{matrix}\right. + 2H_2O$. — $C_6H_4(NH_2)_2 + CH_3.CO.CO_2H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N:C.CH_3 \\ N:C.OH\end{matrix}\right. + 2H_2O$.

Die Chinoxaline $C_nH_{2n-10}N_2$ sind unzersetzt flüchtige Basen, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether mischen. Sie werden von salpetriger Säure nicht angegriffen und sind auch gegen Oxydationsmittel (wenigstens die Derivate des Phenylendiamins) sehr beständig. Von Reduktionsmitteln werden sie leicht angegriffen. Die Oxychinoxaline sind schwächere Basen als die Chinoxaline. Sie besitzen dafür einen mehr phenolartigen Charakter und lösen sich z. B. in Kali, aber nicht in NH_3. Doch sind die Verbindungen mit Basen wenig beständig und werden schon durch CO_2 zerlegt.

Ueber Pyrazolone s. S. 949.

1. Basen $C_8H_6N_2$.

1. **Chinoxalin** $C_6H_4\langle{N:CH \atop N:CH}$ (N : N = 1 : 2). *Bildung.* Beim Eintragen eines Ueberschusses der Verbindung von Glyoxal mit $NaHSO_3$ in eine wässerige, auf 50—60° erwärmte Lösung von o-Phenylendiamin (HINSBERG, *A.* 237, 334). Man übersättigt die Lösung mit Kali und schüttelt mit Aether aus. Beim Behandeln von Aethylen-o-Phenylendiamin $C_6H_4(NH)_2.C_2H_4$ mit einer alkalichen Lösung von rothem Blutlaugensalz (MERZ, RIS, *B.* 20, 1194). — Krystalle. Schmelzp.: 27°; Siedep.: 220—223° (H.); 225—226° (M., R.). Mischt sich mit kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Scheidet sich aus der koncentrirten, wässerigen Lösung beim Erwärmen aus und wird auch daraus durch koncentrirte Kalilauge gefällt. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel; durch konc. HNO_3 entsteht nur eine Nitroverbindung. Wird von Sn (oder Zn) und HCl leicht reducirt. Mit Alkohol und viel Natrium entsteht Aethylen-o-Phenylendiamin. — Die freie Base giebt mit $HgCl_2$ und $AgNO_3$ weifse Niederschläge. Die Salze mit Mineralsäuren (HINSBERG) sind in Wasser leicht löslich; das Oxalat bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln. — $C_8H_6N_2.HCl$. Kleine Nadeln, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Chinoxalin. Erweicht bei 170° und zersetzt sich bei 184° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Fällt in feinen, gelben Nadeln aus (M., R.). — $C_8H_6N_2.H_2SO_4$. Silberglänzende Blättchen. Schmilzt, unter vorhergehendem Erweichen, bei 186—187°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

2. **Dichlorchinazolin** $C_8H_4Cl_2N_2 = C_6H_4\langle{CCl:N \atop N=CCl}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Benzoylenharnstoff mit (2 Mol.) PCl_5 und PCl_3 auf 150—160° (ABT, *J. pr.* [2] 39, 150). $C_6H_4\langle{CO.NH \atop NH.CO} + 2PCl_5 = C_8H_4Cl_2N_2 + 2POCl_3 + 2HCl$. Aus Methylbenzoylenharnstoff $C_6H_4\langle{CO.N.CH_3 \atop NH.CO} + PCl_5$ bei 160° (ABT). — Sublimirt in langen, glänzenden Nadeln. Schmelzp.: 115°. Ziemlich leicht löslich in Benzol. Wird von Wasser in o-Benzoylenharnstoff und HCl zerlegt. Mit Natriummethylat entsteht Dioxychinazolindimethyläther.

Dioxychinazolindimethyläther $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\langle{C(OCH_3).N \atop N — C.OCH_3}$. *Bildung.* Aus Dichlorchinazolin und (2 Mol.) Natriummethylat (ABT, *J. pr.* [2] 39, 152). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Holzgeist. Zerfällt, bei längerem Erhitzen mit Wasser, in Benzoylenharnstoff und Holzgeist.

3. **Oxycinnolin** $C_8H_6N_2O$ s. Bd. II, S. 923.

2. Basen $C_9H_8N_2$.

1. **Toluchinoxalin** $CH_3.C_6H_3\langle{N:CH \atop N:CH}$ (CH_3:N:N = 1:3:4). *Bildung.* Aus Glyoxal und (a-) o-Toluylendiamin (HINSBERG, *A.* 237, 336). — Erstarrt nicht bei —10°. Siedep.: 245°. Mischt sich mit kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. — $(C_9H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nädelchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_9H_8N_2.Br_2$. Gelbe Nädelchen (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich bei 170°. Schwer löslich in $CHCl_3$. Durch Alkali oder SO_2 wird Toluchinoxalin regenerirt. — $C_9H_8N_2 + 2NaHSO_3 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Oxalat $2C_9H_8N_2.C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 135—136°. Schwer löslich in kaltem Wasser; aus der wässerigen Lösung scheidet sich, beim Erwärmen, die freie Base aus.

Dichlortoluchinoxalin $C_9H_6Cl_2N_2$ s. S. 916.

Oxytoluchinoxalin $C_9H_8N_2O = CH_3.C_6H_3\langle{N:CH \atop N:C.OH}$ (CH_3.N : C.OH : N = 3—1′ : 2′ : 4′). a. p-Methyl-α-Oxychinoxalin. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxytoluchinoxalincarbonsäure auf 214° (HINSBERG, *A.* 237, 357). $C_{10}H_8N_2O_3 = CO_2 + C_9H_8N_2O$. — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 241°. Kaum löslich in Benzol und Aether, leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Löslich in Alkalien und Säuren.

Dihydrooxytoluchinoxalin $C_9H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_3\langle{NH.CH_2 \atop NH.CO}$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erwärmen von 3 Mol. mp-Toluylendiamin mit 2 Mol. Chloressigester auf dem Wasserbade (HINSBERG, *A.* 237, 361). $C_7H_6(NH_2)_2 + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 = C_9H_{10}N_2O + C_2H_5.OH + HCl$. Man versetzt das Produkt mit Alkohol und Natronlauge, wäscht den gebildeten Niederschlag mit Alkohol und Aether und reinigt ihn durch Lösen in

Wasser und Fällen mit Natronlauge. Dann wird das Natriumsalz in heifsem Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure genau neutralisirt und etwa überschüssige Essigsäure durch Soda abgestumpft. Beim Behandeln von m-Nitro-p-Tolylglycin $CH_3[1].C_6H_3(NO_2)[3].NH[4].CH_2.CO_2H$ oder dessen Aethylester mit Sn und HCl (PLÖCHL, *B.* 19, 10; LEUCKART, HERMANN, *B.* 20, 27; HINSBERG, *A.* 248, 73). — Ziemlich grofse, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 100—130° (H.). Ziemlich löslich in Aether, leicht in Alkohol, Alkalien, Säuren und in heifsem Wasser. Oxydirt sich äufserst leicht, schon beim Einleiten von Luft in die Lösung des Natriumsalzes, zu m-Methyl-a-Chinoxalin. Liefert mit PCl_5 Chlordihydrotoluchinoxalin $C_9H_9ClN_2$. — $Na.C_9H_9N_2O + 3H_2O$. Blättchen. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Natronlauge, fast völlig ausgefällt. Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch CO_2 zerlegt.

Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3 = (CO_2.C_2H_5).CH_2.N\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2\\C_7H_6.NH\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Bei mehrtägigem Erwärmen gleicher Moleküle mp-Toluylendiamin und Chloressigsäureäthylester (HINSBERG, *A.* 237, 365). $C_7H_6(NH_2)_2 + 2CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 = C_{13}H_{16}N_2O_3 + C_2H_5.OH + 2HCl$. Man wäscht das Produkt mit kaltem Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 147°. Schwer löslich in Wasser, kaum löslich in Aether, leicht in koncentrirten Mineralsäuren und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol. Zersetzt sich bei längerem Erwärmen auf 60°. Wird leicht oxydirt.

b. m-Methyl-α-Oxychinoxalin (CH_3—N : C.OH : N = 2—1′ : 2′ : 4′). *Bildung.* Bei der Oxydation von Dihydrooxytoluchinoxalin $C_9H_{10}N_2O$ (s. S. 1017) durch HNO_3, ammoniakalische Silberlösung, durch Stehen an trockener Luft, durch Erhitzen seines Natriumsalzes auf 100—110°, oder durch längeres Einleiten von Luft in die wässerige Lösung dieses Natriumsalzes (HINSBERG, *B.* 18, 2872; 19, 484; *A.* 248, 75). — Schmelzp.: 266—267°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Das Natronsalz ist leicht löslich in Natronlauge.

Chlortoluchinoxalin $C_9H_7ClN_2 = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N:CH\\N:CCl\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Methyl-α-Oxychinoxalin $C_9H_8N_2O$ mit (etwas über 1 Mol.) PCl_5 auf 140—150° (LEUCKART, HERMANN, *B.* 20, 29). Man zerlegt das Produkt durch Eis und destillirt dann im Dampfstrome. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 77°. Unlöslich in Wasser, äufserst löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, den Aethyläther $C_9H_7N_2O.C_2H_5$. Die Verbindungen mit Mineralsäuren werden durch Wasser zersetzt.

Methyläther $C_{10}H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N:CH\\N:C.OCH_3\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus Chlortoluchinoxalin und Natriummethylat (LEUCKART, HERMANN, *B.* 20, 30). — Schmelzp.: 71°.

Aethyläther $C_{11}H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N:CH\\N:C.OC_2H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus $C_9H_7ClN_2$ und C_2H_5ONa (LEUCKART, HERMANN). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Dioxytoluchinoxalin $C_9H_8N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N:C.OH\\N:C.OH\end{matrix}\right. + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitro-p-Tolyloxaminsäure $[NH.C_7H_6(NO_2)].C_2O_2.OH$ mit Zink und Eisessig (HINSBERG, *B.* 15, 2690). Beim Erhitzen von mp-Toluylendiamindioxalat auf 160° (H., *A.* 237, 348). Beim Erhitzen von α- oder β-$C_9H_9N_3O$ (s. α-Toluylendiamincyanid) mit Salzsäure, im Rohr, auf 150° (BLADIN, *B.* 18, 670). $C_9H_9N_3O + H_2O = NH_3 + C_9H_8N_2O_2$. — Nadeln (aus Alkohol und Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirbar. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Essigsäure. Unlöslich in Aether. Schwache Säure; die Salze werden schon durch CO_2 zerlegt. — $Na.C_9H_7N_2O_2$. Nädelchen, leicht löslich in Wasser. — Das Baryumsalz ist ein in Wasser schwer löslicher Niederschlag. — $Ag_2.C_9H_6N_2O_2$. Ziemlich unbeständig.

Acetat $C_9H_8N_2O_2.C_2H_4O_2$. Silberglänzende Blättchen. Wird durch Wasser und durch Erwärmen auf 160° zerlegt.

2. **Phenylpyrazol** $CH\left\langle\begin{matrix}CH.N.C_6H_5\\CH:N\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Phenylhydrazin (BALBIANO, *G.* 17, 177). $C_3H_5ClO + 2C_6H_5.N_2H_3 = C_3H_5O.N_2H_2(C_6H_5) + C_6H_5.N_2H_3.HCl = C_9H_8N_2 + C_6H_5.NH_2 + NH_4Cl + H_2O$. Bei längerem Kochen von Phenylpyrazoltricarbonsäure (KNORR, LAUBMANN, *B.* 22, 180). — *Darstellung.* Man kocht 8—9 Stunden lang 120 g Phenylhydrazin mit 50 g Epichlorhydrin und 150 g Benzol, giefst dann 350—400 g Schwefelsäure (von 10%) hinzu und destillirt im Dampf-

strome. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt. — Goldgelbes Oel. Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln und schmilzt bei +11 bis 11,5°; Siedep.: 246,5° (kor.) (BALBIANO, *G.* 18, 357). Spec. Gew. = 1,1125 bei 16°; 1,0451 bei 99,7°/0°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird aus der Lösung in rauchender HCl durch Wasser gefällt. Erhitzt man die alkoholische Lösung von einem Tropfen Phenylpyrazol mit Natrium, säuert dann mit HCl an und gieſst einen Tropfen $K_2Cr_2O_7$ hinzu, so entsteht eine violette Färbung. Wird von Alkohol und Natrium zu Phenylpyrazolin $C_9H_{10}N_2$ und zu Trimethylenphenyldiamin $NH_2.C_3H_6.NH.C_6H_5$ reducirt. — $(C_9H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Schmilzt unter Zersetzung bei 171—172°.

Jodäthylat $C_9H_8N_2.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus Phenylpyrazol und C_2H_5J bei 100° (BALBIANO, *G.* 17, 179). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 116—117°. Wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

1-Phenylbrompyrazol $C_9H_7BrN_2 = C_6H_5.N.C_3H_2BrN$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von 11,1 g Brom (gelöst in 20 g Eisessig) in die abgekühlte Lösung von 10 g Phenylpyrazol in 10 g Eisessig (BALBIANO, *G.* 19, 128). Man gieſst, nach einstündigem Stehen, in Wasser. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol von 95%). Schmelzp.: 80,5—81°. Siedet unter Zersetzung bei 293—296°. Wird durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120° nicht verändert. — $(C_9H_7BrN_2.HCl)_2.PtCl_4 + 1^1/_2 H_2O$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 160—170°, ohne zu schmelzen.

Phenyldibrompyrazol $C_9H_6Br_2N_2 = C_6H_5.N_2C_3HBr_2$. *Bildung.* Aus 20 g Phenylpyrazol (gelöst in 170 g Eisessig) und 14,5 g Brom (gelöst in 15 g Eisessig) (BALBIANO, *G.* 19, 132). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83,5—84°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Phenyltribrompyrazol $C_9H_5Br_3N_2 = C_6H_5.N_2C_3Br_3$. *Bildung.* Beim Kochen des Mono- oder Dibromderivates mit Brom (BALBIANO). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106,5—107°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

3. **Phenylimidazol** $C_6H_5.N\langle{CH:CH \atop CH:N}$. *Bildung.* Beim Erwärmen auf 100° von Phenylimidazolylmerkaptan $C_9H_8N_2S$ (S. 1020) mit mäſsig verdünnter Salpetersäure (WOHL, MARCKWALD, *B.* 22, 576). Man zerlegt das gebildete Nitrat durch Natron. — Krystallmasse. Schmelzp.: 13° (WOHL, MARCKWALD, *B.* 22, 1354). Siedep.: 276°. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol u. s. w. — $C_9H_8N_2.HCl.AuCl_3$. Zeisiggelbe Kryställchen. — $(C_9H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne, rothgelbe Blättchen. Ziemlich löslich in heiſsem Wasser. — $(C_9H_8N_2)_2.AgNO_3$. Niederschlag; feinen Nadeln (aus Alkohol). — Pikrat $C_9H_8N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Phenylimidazolylmerkaptan $C_9H_8N_2S = C_6H_5.N\langle{CH : CH \atop C(SH):N}$. *Bildung.* Bei $^1/_2$stündigem Kochen von 1 Thl. Acetalylphenylthioharnstoff mit 5 Thln. Schwefelsäure (von 30%) (WOHL, MARCKWALD, *B.* 22, 569). $NH(C_6H_5).CS.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 = C_9H_8N_2S + 2C_2H_5.OH$. Man fällt mit Wasser. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 181°. Wenig löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Unlöslich in wässerigem NH_3, leicht löslich in verdünnter Natronlauge. Entwickelt mit Vitriolöl, schon in der Kälte, SO_2. Liefert mit CH_3J ein Mono- und ein Dimethylderivat. Beim Erwärmen mit verdünnter HNO_3 entstehen Phenylimidazol $C_9H_8N_2$ und H_2SO_4. — $Ag.C_9H_7N_2S$. Blassgelblicher Niederschlag. — $(C_9H_8N_2S)_2.PtCl_4$. Tiefrothe, krystallinische Masse.

Methylderivat $C_{10}H_{10}N_2S = C_6H_5.N\langle{CH = C \atop C(S.CH_3):N}$. *Bildung.* Das Hydrojodid entsteht bei 24stündigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Phenylimidazolylmerkaptan mit (1 Mol.) CH_3J (WOHL, MARCKWALD, *B.* 22, 574). Man fällt mit Aether und zerlegt den Niederschlag durch Natron. — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 54°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. — Das Nitrat ist äuſserst schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_{10}N_2S.HJ$. Nadeln. Schmelzp.: 152°. — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2S.C_6H_3(NO_2)_3O$. Groſse, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Phenylnitroimidazolyl-μ-Methylsulfid $C_{10}H_9N_3SO_2 = C_9H_6(NO_2)N_2.SCH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Methylderivates $C_{10}H_{10}N_2S$ mit verdünnter HNO_3 (WOHL, MARCKWALD, *B.* 22, 574, 1357). — Feine, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 115—116°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

Phenylimidazolyldimethylsulfinjodid $C_9H_7N_2S(CH_3)_2J$. *Bildung.* Durch Stehenlassen von Phenylimidazolylmerkaptan mit überschüssigem CH_3J (WOHL, MARCKWALD, *B.* 22, 575). — Krystalle. Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in Alkohol und in heiſsem

Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung, durch viel Kali, unverändert gefällt. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht Methylmerkaptan.

α-**Phenyl-*μ*-Amidothiazol** $C_9H_8N_2S = NH_2.C\langle^{S.CH}_{N.C.C_6H_5}$. *Bildung.* Aus *ω*-Bromacetophenon und Thioharnstoff (TRAUMANN, *A.* 249, 38). $C_6H_5.CO.CH_2Br + CS(NH_2)_2 = C_9H_8N_2S.HBr + H_2O$. Man zerlegt das Produkt durch Natron. — Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 147°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Acetylderivat. Schmelzp.: 208° (TRAUMANN).

Methylderivate $C_{10}H_{10}N_2S$. a. *α*-Phenyl-*μ*-Methylamidothiazol $CH_3.NH.C\langle^{S.CH}_{N.C.C_6H_5}$. *Bildung.* Aus *ω*-Bromacetophenon und Methylthioharnstoff (TRAUMANN, *A.* 249, 46). — Grofse, gelbe Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 138°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 220° wird Methylamin abgespalten.

b. *α*-Phenylmethyl-*μ*-Imidothiazolin $NH:C\langle^{S—\,—CH}_{N(CH_3).C.C_6H_5}$. *Bildung.* Aus *α*-Phenyl-*μ*-Amidothiazol und CH_3J bei 110° (TRAUMANN). — Gelber Syrup. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 220° wird nur Ammoniak abgespalten.

c. *α*-Methyl-*μ*-Phenylamidothiazol (*α*-Methylthiazolin $NH(C_6H_5).C\langle^{S.CH}_{N.C.CH_3}$. *Bildung.* Aus Chloraceton und Phenylthioharnstoff (TRAUMANN, *A.* 249, 47). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Beim Erhitzen mit HCl auf 240° wird Anilin abgespalten.

μ-**Phenylamidothiazol** (Thiazylanilin) $C_9H_8N_2S = NH(C_6H_5).C\langle^{S.CH}_{N.CH}$. *Bildung.* Aus Phenylthioharnstoff und Dichloräther (TRAUMANN, *A.* 249, 47). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Phenylselenazylamin $C_9H_8N_2Se = N\langle^{C(NH_2).Se}_{C(C_6H_5):CH}$. *Bildung.* Das Hydrobromid entsteht beim Eintragen von Selenharnstoff in geschmolzenes *α*-Bromacetophenon (G. HOFMANN, *A.* 250, 307). Man zerlegt das Hydrobromid durch K_2CO_3. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Unlöslich in Wasser. Reagirt neutral. — $C_9H_8N_2Se.HBr$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4. **Amidochinolin** $C_9H_8N_2$ s. S. 752.

3. Basen $C_{10}H_{10}N_2$.

1. o-**Naphtylendiamin** $C_{10}H_6(NH_2)_2$ $(NH_2:NH_2 = 1:2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von *β*-Naphtylamin-p-Azobenzolsulfonsäure $NH_2.C_{10}H_6.N_2.C_6H_4.SO_3H$ (GRIESS, *B.* 15, 2193), von Benzolazo-*β*-Naphtylamin (LAWSON, *B.* 18, 800) oder von *β*-Naphtalindiazo-*β*-Naphtylamin (LAWSON, *B.* 18, 2425) mit salzsaurem Zinnchlorür. Beim Behandeln von *β*-Naphtochinondioxim $C_{10}H_6(N.OH)_2$ mit salzsaurem Zinnchlorür (KOREFF, *B.* 19, 179). Beim Behandeln von *α*-Nitro-*β*-Naphtylamin (LAWSON, *B.* 18, 2427) oder von o-Nitro-*α*-Naphtylamin mit salzsaurem Zinnchlorür (LELLMANN, REMY, *B.* 19, 803). — *Darstellung.* Eine Diazobenzolchloridlösung (dargestellt aus 93 g Anilin, 245 g 40procentiger Salzsäure, 245 g H_2O und 71 g $NaNO_2$, gelöst in wenig Wasser) giefst man in die lauwarme Lösung von 143 g *β*-Naphtylamin in 1 l Alkohol (von 90%) und fügt dann noch 45 g krystallisirtes Natriumacetat hinzu. Je 10 g des erhaltenen und abgesogenen Niederschlages löst man in 300 g kochender Essigsäure (1 : 5) und setzt allmählich Zinkstaub hinzu, bis die Lösung hellgelb geworden ist. Die kochende filtrirte Lösung lässt man in verdünnte H_2SO_4 fliefsen und zerlegt das ausgeschiedene Sulfat durch Kochen mit Sodalösung (BAMBERGER, SCHIEFFELIN, *B.* 22, 1376). — Silberglänzende, rhombische Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, schwerer in heifsem Wasser. Leicht oxydirbar. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt. Liefert, bei der Reduktion durch Natrium und Fuselöl, ar- und nur äufserst wenig ac-Tetrahydronaphtylendiamin $C_{10}H_{14}N_2$. Verhält sich gegen Benzaldehyd, Phenanthrenchinon und Benzil wie eine o-Verbindung.

Salze: LAWSON. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. Kurze, gekrümmte Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. — $(C_{10}H_{10}N_2)_2.H_2SO_4$. Blättchen.

Phenylnaphtylendiamin $C_{16}H_{14}N_2 = NH_2.C_{10}H_6.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln einer, mit Alkohol versetzten, eisessigsauren Lösung von Benzolazo-*β*-Phenyl-

naphtylamin mit $SnCl_2$ (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 1170). $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.NH(C_6H_5) + H_4 = C_{16}H_{14}N_2 + C_6H_5.NH_2$. Beim Vermischen von 10 g Sulfobenzolazo-β-Phenylnaphtylamin $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.NH(C_6H_5)$, gelöst in 100 ccm Alkohol und 10 ccm Eisessig, mit der Lösung von 12 g $SnCl_2$ in 20 ccm Eisessig (WITT, *B.* 20, 1184). Man fällt die Lösung durch HCl. — Breite Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—140° (Z., L.); 136—137° (W.). Liefert mit Essigsäure und $NaNO_2$ einen bei 172—173° schmelzenden Körper $C_{18}H_{13}N_3O_2$ (?). — $C_{16}H_{14}N_2.HCl$. Lange, glänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Eisessig). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Aethenylnaphtylenamidin $C_{12}H_{10}N_2 = C_{10}H_6\left\langle{N \atop NH}\right\rangle C.CH_3$ (NH:N = 1:2). *Bildung.* Bei mehrtägigem Behandeln einer alkoholischen Lösung von Aethenylbromnaphtylenamidin $C_{12}H_9BrN_2$ (Schmelzp.: 229°) (s. u.) mit Natriumamalgam (PRAGER, *B.* 18, 2161). Bei mehrstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von o-Nitro-α-Acetnaphtalid mit Sn und HCl (LELLMANN, REMY, *B.* 19, 799). — Zähe Masse, die im Vakuum allmählich fest wird. — $C_{12}H_{10}N_2.HCl$. Feine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser (P.). — $(C_{12}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag (L., R.). — $C_{12}H_{10}N_2.H_2SO_4$. Schmelzp.: 269° (L., R.). — Pikrat $C_{12}H_{10}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe, kleine Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 242° (L., R.).

Aethenylbromnaphtylenamidin $C_{12}H_9BrN_2 = C_{10}H_5Br\left\langle{N \atop NH}\right\rangle C.CH_3$ (NH:N:Br = 1:2:4). *Bildung.* Beim Behandeln von Acetbromnitro-α-Naphtalid mit salzsaurem Zinnchlorür (PRAGER, *B.* 18, 2160). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 229°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sehr beständig. Wird durch Kochen mit Kalilauge oder Vitriolöl nicht verändert. — $C_{12}H_9BrN_2.HCl$. Nadeln.

Aethenylbromnitronaphtylenamidin $C_{12}H_8BrN_3O_2 = C_{10}H_4Br(NO_2).N_2H.C_2H_3$. *Bildung.* Man rührt 1 Thl. Aethenylbromnaphtylenamidin mit Eisessig zum Brei an, kühlt mit Eis ab und giefst 3 Thle. abgeblasener, rauchender Salpetersäure hinzu. Den erhaltenen Brei trägt man in 2 Thle. rauchender Salpetersäure ein und fällt die Lösung mit Wasser. Das ausgefällte Nitrat zerlegt man durch NH_3 (PRAGER, *B.* 18, 2162). — Dunkelgelbe Nadeln (aus alkoholischem Ammoniak). Schmelzp.: 242°. Verharzt sehr leicht durch Alkohol. — $C_{12}H_8BrN_3O_2.HNO_3$. Hellgelbe Nadeln (aus verdünnter HNO_3). Leicht löslich in Salpetersäure, schwer in Alkohol.

Anhydrobromacetnaphtylendiamin $C_{12}H_9BrN_2 = C_{10}H_5Br\left\langle{NH \atop N}\right\rangle C.CH_3$ (N:N:Br = 1:2:4). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Brom-o-Nitro-α-Naphtylamin mit Zinkstaub (MELDOLA, *Soc.* 47, 505). — Schmilzt gegen 200°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Ligroïn. — $C_{10}H_9BrN_2.HNO_3$. Seideglänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol).

Identisch mit obigem Aethenylbromnaphtylenamidin (?).

Diacetylnaphtylendiamin $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_{10}H_6(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Naphtylendiamin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LAWSON, *B.* 18, 801). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 234°.

Phenylamidonaphtylharnstoff $C_{17}H_{15}N_3O = NH(C_6H_5).CO.NH.C_{10}H_6.NH_2$. *Bildung.* Aus 1,2-Naphtylendiamin und Phenylcarbimid (SCHIEFFELIN, *B.* 22, 1377). — Krystallkörner (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 335°.

Naphtylendiphenylharnstoff $C_{24}H_{20}N_4O_2 = C_{10}H_6(NH.CO.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus 1,2-Naphtylendiamin und $C_6H_5.N.CO$ (SCHIEFFELIN). — Unlöslich in Alkohol und CS_2, sehr schwer löslich in Aether und Benzol.

Naphtylendiphenyldithioharnstoff $C_{24}H_{20}N_4S_2 = C_{10}H_6(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus 1,2-Naphtylendiamin und Phenylsenföl (SCHEFFELIN, *B.* 22, 1377. — Nadeln. Schmilzt bei 355—360° unter Zersetzung.

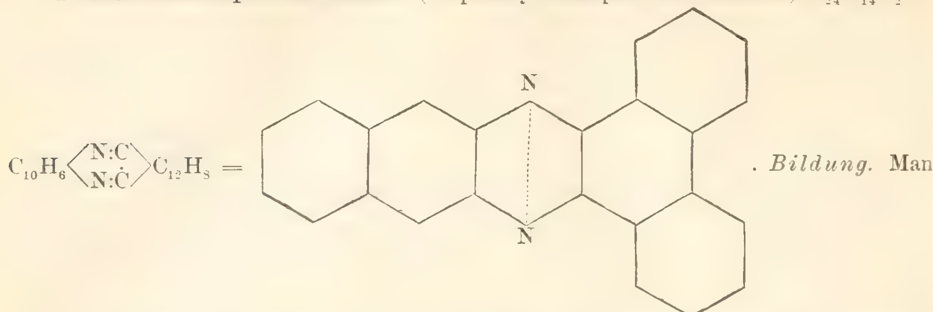
Diallylnaphtylendithioharnstoff $C_{18}H_{20}N_4S_2 = C_{10}H_6(NH.CS.NH.C_3H_5)_2$. *Bildung.* Aus 1,2-Naphtylendiamin und Allylsenföl (LELLMANN, *B.* 19, 808). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Zerfällt bei 200° in s-Diallylthioharnstoff und Naphtylenthioharnstoff $C_{10}H_6\left\langle{NH \atop NH}\right\rangle CS$.

Benzoylnaphtylendiamin $C_{17}H_{14}N_2O = NH_2.C_{10}H_6.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. salzsaurem Naphtylendiamin mit 2 Thln. Benzoësäureanhydrid (LAWSON, *B.* 18, 801). — Krystallpulver (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 280°.

Diphenylnaphtochinoxalin $C_{24}H_{16}N_2 = C_{10}H_6\left\langle{N:C.C_6H_5 \atop N:\dot{C}.C_6H_5}\right.$. *Bildung.* Bei halbstündigem Erwärmen gleicher Theile salzsaurem (1,2)-Naphtylendiamins und Benzils, in

alkoholischer Lösung (LAWSON, *B.* 18, 2426). — Hellbraune Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Phenanthrennaphtochinoxalin (Diphenylennaphtochinoxalin) $C_{24}H_{14}N_2$ = $C_{10}H_6\langle{N:C \atop N:C}\rangle C_{12}H_8$ =



. *Bildung.* Man kocht kurze Zeit die alkoholische Lösung von 1 Thl. salzsaurem 1,2-Naphtylendiamin mit der eisessigsauren Lösung von 1 Thl. Phenanthrenchinon (LAWSON, *B.* 18, 2426). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 273°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol.

Phenylnaphtophenanthrazoniumhydrat $C_{30}H_{20}N_2O$ s. S. 245.

2. **m-Naphtylendiamin** $C_{10}H_6(NH_2)_2(NH_2 : NH_2 = 1 : 3)$. *Bildung.* Beim Behandeln von 1,3 (γ-) Dinitronaphtalin mit Sn und HCl (URBAN, *B.* 20, 973). — Verhält sich gegen HNO_2 und gegen Diazokörper wie eine m-Verbindung. Liefert ein bei 154—156° schmelzendes Acetylderivat. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

3. **p-(α-)Naphtylendiamin** $C_{10}H_6(NH_2)_2(NH_2 : NH_2 = 1:4)$. *Bildung.* Durch Reduktion von α-Nitro-α-Naphtylamin mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 238). Durch Kochen von $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.NH_2$ (dargestellt aus $C_6H_5.N_2Cl$ und α-Naphtylamin) mit Zinkstaub und Wasser (BAMBERGER, SCHIEFFELIN, *B.* 22, 1381). — Schmelzp.: 120°. Sehr unbeständig, besonders in feuchtem Zustande. Liefert mit Natrium und Fuselöl nur ar-Tetrahydronaphtylendiamin. Giebt, beim Kochen mit Chromsäurelösung, α-Naphtochinon. Beim Versetzen der Lösung in überschüssiger Salzsäure mit Chlorkalklösung fällt Dichlor-α-Naphtochinondiimid $C_{10}H_6Cl_2N_2$ aus. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. Kleine Blättchen.

Aethylnaphtylendiamin $C_{12}H_{14}N_2 = NH_2.C_{10}H_6.NH.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Reduktion von 1,4-Nitrosoäthylnaphtylamin $C_{10}H_6(NO).NH(C_2H_5)$ (KOCK, *A.* 243, 312). — Die freie Base ist äufserst unbeständig. — $C_{12}H_{14}N_2.2HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 152°. — Pikrat $C_{12}H_{14}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine, rothbraune Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Phenylnaphtylendiamin $C_{16}H_{14}N_2 = NH_2.C_{10}H_6.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Nitroso-α-Phenylnaphtylamin $C_{10}H_6(NO).NH.C_6H_5$ (WACKER, *A.* 243, 305). — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 148°.

α-Naphtylnaphtylendiamin $C_{20}H_{16}N_2 = NH_2.C_{10}H_6.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln vou Nitroso-α-Dinaphtylamin $C_{10}H_6(NO).NH.C_{10}H_7$ mit salzsaurem Zinnchlorür (WACKER, *A.* 243, 303). — Wachsgelbe, mikroskopische Krystalle (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Acetnaphtylendiamin $C_{12}H_{12}N_2O = NH_2.C_{10}H_6.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Nitroacetnaphtalid mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN). — $C_{12}H_{12}N_2O.HCl$. Lange Nadeln. — $(C_{12}H_{12}N_2O)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{12}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln; schwer löslich in Wasser.

Diacetnaphtylendiamin $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_{10}H_6(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Bei 20 Minuten langem Erhitzen von salzsaurem Monoacetylnaphtylendiamin mit der gleichen Menge Natriumacetat oder der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid (KLEEMANN, *B.* 19, 334). Man giefst das Produkt in die 15—20fache Menge Wasser und neutralisirt mit NH_3. — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 303—304°. Fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in heifsem Eisessig.

Nitrodiacetnaphtylendiamin $C_{14}H_{13}N_3O_4 = C_{10}H_5(NO_2)(NH.C_2H_3O)_2$ $(NH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Man rührt Diacetnaphtylendiamin mit Eisessig zum dünnen Brei an, giebt so lange abgeblasene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) hinzu, bis eine tiefblaue Lösung erfolgt, und fällt mit Eiswasser (KLEEMANN, *B.* 19, 335). — Hellgelbe, äufserst feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 295°. Schwer

löslich in Alkohol und Eisessig. Liefert, bei der Oxydation durch verdünnte HNO_3, Oxalsäure und Pikrinsäure. Löst sich in koncentrirter Kalilauge; die Lösung entwickelt, beim Erwärmen, NH_3.

Benzoylnaphtylendiamin $C_{17}H_{14}N_2O = NH_2.C_{10}H_6.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von α-Benzoylnitronaphtalid mit Zinn und Salzsäure (EBELL, *A.* 208, 326). — Nadeln. Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{17}H_{14}N_2O.HCl$. Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{17}H_{14}N_2O.HNO_3$. In Wasser und Alkohol wenig lösliche Warzen. — $C_{17}H_{14}N_2O.H_2SO_4$. Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Oxalat. Nadeln, wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Wahrscheinlich ist mit 1,4-Naphtylendiamin identisch das Reduktionsprodukt von Azodinaphtyldiamin mit Zinn und Salzsäure (PERKIN, *A.* 137, 359). $C_{20}H_{15}N_3 + H_4 = C_{10}H_6(NH_2)_2 + C_{10}H_7(NH_2)$. Entsteht auch beim Behandeln von α-Naphtylamin-p-Azobenzolsulfonsäure mit Sn und HCl (GRIESS, *B.* 15, 2192). $NH_2.C_{10}H_6.N_2.C_6H_4.SO_3H + H_4 = C_{10}H_6(NH_2)_2 + NH_2.C_6H_4.SO_3H$. — Nadeln oder kleine Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 120° (GRIESS). Siedet fast unzersetzt im Wasserstoffstrome. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Die freie Base oxydirt sich rasch an der Luft. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Kaliumnitrit, Eisenchlorid u. s. w. eine grüne Färbung und in koncentrirten Lösungen einen grünen, flockigen Niederschlag. Versetzt man eine stark salzsaure Lösung der Base mit $FeCl_3$, so scheidet sich sofort α-Naphtochinon ab. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. Kleine Tafeln, mäfsig löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $C_{10}H_{10}N_2.H_2SO_4$. Krystallpulver, fast unlöslich in kaltem Wasser.

4. **1,4'-(1,5)-Naphtylendiamin** $C_{10}H_6(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von 1,4'-Dinitronaphtalin mit Schwefelammonium (ZININ, *A.* 52, 361; 85, 329), mit Zinn und Salzsäure (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 556), mit Jodphosphor und Wasser (AGUIAR, *B.* 7, 306). Beim Erhitzen von 1 Thl. 1,4'-Dioxynaphtalin mit 10 Thl. NH_3 auf 150—180° und schliefslich auf 250—300° (EWER, PICK, *A.* 247, 361). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 189,5° (A.). Sublimirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, ziemlich löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Die in Wasser suspendirte Base giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung und nach einiger Zeit einen eben solchen Niederschlag. Die verdünnte alkoholische Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens Isoamylnitrit und 1—2 Tropfen Salzsäure vorübergehend blau bis violettblau gefärbt. Das salzsaure Salz entwickelt, beim Erwärmen mit Bittermandelöl auf 100°, keine Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* 11, 1651). Giebt, beim Kochen mit Chromsäure, kein Naphtochinon (L., *A.* 183, 241). Oxaläther wirkt bei 100° nicht ein. Beim Austausch der Amidogruppen gegen Chlor entsteht 1,4'-Dichlornaphtalin (ERDMANN, *A.* 247, 362).

Salze: AGUIAR, *B.* 3, 33. — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. Nadeln (HOLLEMANN). — $C_{10}H_{10}N_2.2HJ$. Monokline Täfelchen. — $C_{10}H_{10}N_2.H_2SO_4$. Feine Nadeln, fast unlöslich in verdünnter Schwefelsäure, Alkohol und Aether. — Oxalat $C_{10}H_{10}N_2.C_2H_2O_4$. Dünne Tafeln (aus Wasser) (A., *B.* 7, 311).

Dibromnaphtylendiamin $C_{10}H_4Br_2(NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen einer erwärmten Lösung von salzsaurem Naphtylendiamin mit Bromwasser (HOLLEMANN). — Krystalle.

Dimethylamidonaphtylamin $C_{12}H_{14}N_2 = NH_2.C_{10}H_6.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrosodimethyl-α-Naphtylamin $C_{10}H_6(NO).N(CH_3)_2$ durch $SnCl_2$; beim Erwärmen von Benzolsulfonsäureazodimethylnaphtylamin $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.N(CH_3)_2$ mit $SnCl_2$ und HCl (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* 21, 3125). — Flüssig. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

Acetylderivat $C_{14}H_{16}N_2O = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.N(CH_3)_2$. Spitze Blättchen. Schmelzp.: 194—195° (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* 21, 3125). Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol und Eisessig.

5. **1,8 oder β-Naphtylendiamin** $C_{10}H_6(NH_2)_2(NH_2 : NH_2 = 1 : 1')$. *Bildung.* Bei der Reduktion von 1,1'-Dinitronaphtalin mit Jodphosphor und Wasser (AGUIAR, *B.* 7, 309). Beim Behandeln von α-Dinitro-α-Naphtoësäure mit Sn und HCl (EKSTRAND, *B.* 20, 1353). Durch Erhitzen von 1,1'-Dioxynaphtalin mit NH_3 auf 150—180° und schliefslich auf 250 bis 300° (ERDMANN, *A.* 247, 363). — Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 66,5°. Sublimirbar. In Wasser leichter, in Chloroform schwerer löslich als 1,4'-Naphtylendiamin. In Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Die freie Base giebt mit Eisenchlorid einen dunkelkastanienbraunen Niederschlag. Das salzsaure Salz entwickelt, beim Erwärmen mit Bittermandelöl auf 100°, Salzsäuregas (LADENBURG, *B.* 11, 1651). Beim Austausch der Amidogruppen gegen Chlor entsteht 1,1'-Dichlornaphtalin.

Salze: AGUIAR, *B.* 3, 29 — $C_{10}H_{10}N_2.2HCl$. Blätter. Schmilzt gegen 280° (EKSTRAND).

— $C_{10}H_{10}N_2.2HJ$. Kleine, orthorhombische Prismen. Verliert bei gelinder Wärme HJ und geht in das Salz $C_{10}H_{10}N_2.HJ$ über. — $C_{10}H_{10}N_2.H_2SO_4$. Kleine Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $C_{10}H_{10}N_2.C_2H_2O_4$. Glänzende Lamellen, leicht zersetzbar (A., *B.* 7, 312).

Aethylnaphtenoxamid $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_6.N_2(C_2O_2)(C_2H_5)H$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von β-Naphtylendiamin mit Oxaläther auf 100° (AGUIAR, *B.* 7, 313). $C_{10}H_6(NH_2)_2 + C_2O_4(C_2H_5)_2 = C_{14}H_{12}N_2O_2 + C_2H_6O + H_2O$. — Chromrothe Nadeln (aus $CHCl_3$). Verkohlt bei 195°, ohne zu schmelzen. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol.

6. 2,7-**Naphtylendiamin** $C_{10}H_6(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 260 bis 270° von 1 Thl. 2,7-Dioxynaphtalin mit 4 Thln. Chlorcalcium-Ammoniak (BAMBERGER, SCHIEFFELIN, *B.* 22, 1384). Atlasglänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 159°.

Naphtylendiaminderivate unbekannter Konstitution.

Dichlornaphtylendiamin $C_{10}H_8Cl_2N_2 = C_{10}H_4Cl_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von ε-Dichlordinitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure (ALÉN, *Bl.* 36, 435). — Nadeln. Schmelzp.: 204—205°.

s-Diphenylnaphtylendiamin $C_{22}H_{18}N_2 = C_{10}H_6(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus 16 g α-Dioxynaphtalin (aus α-Naphtalindisulfonsäure), 77 g Anilin und 13 g salzsaurem Anilin bei 145—160° (ANNAHEIM, *B.* 20, 1372). — Feine, silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 163—164°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Beim Erwärmen mit festem $ZnCl_2$ entsteht eine fuchsinrothe Färbung.

p-Ditolylnaphtylendiamin $C_{24}H_{22}N_2 = C_{10}H_6(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus α-Dioxynaphtalin, p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin bei 145—160° (ANNAHEIM, *B.* 20, 1373). — Feine Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 236—237°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Beim Erwärmen mit festem $ZnCl_2$ entsteht eine rothe Färbung.

Trinaphtylendiamin $C_{30}H_{18}N_2 + H_2O = (C_{10}H_6)_3N_2 + H_2O$. *Bildung.* Bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen gleicher Moleküle α-Naphtylamin, salzsaurem α-Naphtylamin und α-Nitronaphtalin auf 190—220° (WICHELHAUS, SALZMANN, *B.* 9, 1107). — Amorphes, blauschwarzes Pulver. Beginnt bei 180° sich zu zersetzen. Unlöslich in Wasser und Aether; löslich mit rother Farbe in Alkohol, $CHCl_3$ und warmem Benzol. — $C_{30}H_{18}N_2.HCl$. Violettes, amorphes Pulver, leichter löslich als die freie Base.

α-β-Naphtylenäthenylamidin $C_{12}H_{10}N_2 = C_{10}H_6\langle{}^{N}_{NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. α-Nitro-β-Acetnaphtalid mit 4 Thln. Zinnchlorür und starker Salzsäure (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 67). Bei längerem Stehen, bei gewöhnlicher Temperatur, von (10 Thln.) Nitroso-β-Aethylnaphtylimid $C_{10}H_7.N(NO).C_2H_5$ mit 5 Thln. absolutem Alkohol und 10 Thln. alkoholischer Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 1249, 2472). Entsteht ebenso aus Nitroso-β-Aethylnaphtylamin $C_{10}H_6(NO).NH(C_2H_5)$ (F., H.). — Kleine Warzen (aus Wasser), die bei 168° schmelzen. Krystallisirt aus Holzgeist mit 1 $CH_3.OH$ in dicken, diamantglänzenden Säulen, die bei 75° schmelzen. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Wird von $SnCl_2$ nicht verändert. Liefert mit Brom ein bei 339° schmelzendes Bromderivat. — Das Chromat bildet gelbe Nadeln; unlöslich in Wasser (JACOBSEN, *B.* 14, 1794). — $C_{12}H_{10}N_2.HCl + 2H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser; krystallisirt aus Alkohol wasserfrei (F., H.). — $(C_{12}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Feine, gelbe Nadeln (aus wässerigem Alkohol) (F., H.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Dieselbe (?) Base entsteht beim Schütteln von Nitrosoäthyl-β-Naphtylamin (mit alkoholischer Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 1249).

Naphtylenbenzenylamidin $C_{17}H_{12}N_2 = C_6H_5.C\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_{10}H_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Benzoylnitronaphtalid (Schmelzp.: 174,5°) mit Zinn und Salzsäure, in Gegenwart von Alkohol (EBELL, *A.* 208, 328). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{17}H_{12}N_2.HCl$. Mikroskopische Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{17}H_{12}N_2.HNO_3$. Lange, gelbe Nadeln. — $(C_{17}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln, leichter in Wasser löslich als das salzsaure Salz.

Jodisoamylat $C_{17}H_{12}N_2.C_5H_{11}J$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Benzenylnaphtylenamidin mit Isoamyljodid auf 170—180° (EBELL, *A.* 208, 329). — Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Giebt an Natronlauge wieder das Isoamyljodid ab. Auch durch kochendes Wasser wird aus dem Jodid $C_{17}H_{12}N_2.C_5H_{11}J$ wieder jodwasserstoffsaures Naphtylenbenzenylamidin regenerirt.

Naphtylnaphtylenbenzenylamidin $C_{27}H_{18}N_2 = C_6H_5.C\langle{}^{N.C_{10}H_7}_{C.C_{10}H_6}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoyl-o-Nitro-ββ-Dinaphtylamin $C_7H_5O.N(C_{10}H_7).C_{10}H_6(NH_2)$ mit Sn und HCl (RIS, *B.* 20, 2626). — Krystallisirt aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6, in feinen

Nadeln, die bei 113—114° schmelzen. Die benzolfreie Verbindung schmilzt bei 163°. Sublimirt in kleinen Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

Naphtylendiaminsulfonsäuren $C_{10}H_{10}N_2SO_3 = (NH_2)_2.C_{10}H_5.SO_3H$. a. o-Naphtylendiamin-β-Sulfonsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzolazo-β-Naphtylamin-β-Sulfonsäure mit salzsaurem Zinnchlorür (WITT, *B.* 21, 3485). — Feine Nädelchen. Sehr schwer löslich in reinem Wasser. $FeCl_3$ erzeugt in der wässerigen Lösung einen schmutziggrünen Niederschlag. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Verbindet sich mit Phenanthrenchinon.

Naphtophenanthrazinsulfonsäure $C_{24}H_{14}N_2SO_3$. Das Salz $Na.C_{24}H_{13}N_2SO_3$ scheidet sich in citronengelben Krystallen ab, wenn eine Lösung von Phenanthrenchinondisulfit mit Essigsäure und o-naphtylendiamin-β-sulfonsaurem Natrium sehr langsam angewärmt wird (WITT, *B.* 21, 3485). — Beim Schmelzen des Salzes mit Kali entsteht eine Säure, die sich in Vitriolöl mit ultramarinblauer Farbe löst und darauf, durch Wasser, langsam als kirschrothes Sulfat gefällt wird.

b. o-Naphtylendiamin-γ-Sulfonsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzolazo-β-Naphtylamin-γ-Sulfonsäure mit salzsaurem $SnCl_2$ (WITT, *B.* 21, 3486). — Hellbraune Blättchen. Schwer löslich in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ tief smaragdgrün gefärbt.

c. o-Naphtylendiamin-δ-Sulfonsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzolazo-β-Naphtylamin-δ-Sulfonsäure mit salzsaurem $SnCl_2$ (WITT, *B.* 21, 3485). — Gelatinöse Flocken oder graues Pulver.

Naphtylendiamindisulfonsäuren $C_{10}H_{10}N_2S_2O_6 = (NH_2)_2.C_{10}H_4.(SO_3H)_2$. a. α-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzolazo-β-Naphtylamin-α-Disulfonsäure mit salzsaurem Zinnchlorür (WITT, *B.* 21, 3487). — $Na.C_{10}H_9N_2S_2O_6$. Feine Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in siedendem Wasser. Die Lösung in reinem Wasser fluorescirt grün; Eisenchlorid färbt dieselbe tiefsmaragdgrün.

b. Diamidonaphtalindisulfonsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitronaphtalindisulfonsäure mit Schwefelammonium (ALÉN, *Privatmitth.*). — $K.C_{10}H_9N_2S_2O_6 + 3H_2O$. Flache Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba(C_{10}H_9N_2S_2O_6)_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

Naphtopiaselenol $C_{10}H_6N_2Se = C_{10}H_6\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\rangle Se$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von Naphtylendiaminsulfat und Natriumacetat in Wasser mit SeO_2 (HINSBERG, *B.* 22, 866). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129°. Schwer löslich in Wasser, mäfsig in Alkohol, leicht in Aether. Wird von salzsaurem Zinnchlorür glatt in Selen und Naphtylendiamin zerlegt. — Die Salze werden durch Wasser zerlegt.

7. **α-Naphtylhydrazin** $C_{10}H_7.NH.NH_2$. *Bildung.* Aus α-Diazonaphtalin und $SnCl_2$ (KNORR, *B.* 17, 551). — *Darstellung.* Man zerreibt 50 g α-Naphtylamin mit 50 g starker Salzsäure sehr fein, spült das Gemisch mit 400 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) und setzt, unter starkem Abkühlen, 1 Mol. $NaNO_2$ hinzu. Die erhaltene Lösung wird filtrirt und sofort in eine salzsaure Lösung von 250 g krystallisirtem Zinnchlorür eingetragen. Man erwärmt die erhaltene Lösung, bis sie farblos geworden ist, kühlt dann ab, saugt das auskrystallisirte Hydrochlorid ab und zerlegt es durch Natron. Das freie Naphtylhydrazin wird erst aus Aetheralkohol und dann aus warmem Wasser umkrystallisirt (E. FISCHER, *A.* 232, 236). — Blätterige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 116 bis 117°. Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft; siedet fast unzersetzt bei 203° bei 20 mm (F.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Aether, sehr leicht in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Salze: FISCHER. — $C_{10}H_{10}N_2.HCl$. Feine, langgestreckte Tafeln. — $(C_{10}H_{10}N_2)_2.H_2SO_4$. Feine, glänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

α-Naphtylsemicarbazid $C_{11}H_{11}N_3O = C_{10}H_7.NH.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Naphtylhydrazin mit 2 Mol. Harnstoff auf 125—140° (PINNER, *B.* 21, 1223). — Dünne, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 231°. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und in verdünnten Alkalien.

Naphtylhydrazonbrenztraubensäure $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_7.N_2H.C(CH_3)CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Naphtylhydrazin und Brenztraubensäure (FISCHER, *A.* 232, 240). — Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 159° unter Gasentwickelung.

Aethylester $C_{15}H_{16}N_2O_2 = C_{13}H_{11}N_2O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von 50 g der Säure mit 400 g absolutem Alkohol und 40 g Vitriolöl (SCHLIEPER, *A.* 239, 231). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Benzol, $CHCl_3$, Aether und Eisessig.

Naphtylosazonglyoxalcarbonsäure $C_{23}H_{18}N_4O_2 = N_2H(C_{10}H_7):CH.C(N_2H.C_{10}H_7).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen, unter Abkühlen, von 1 Mol. Dibrombrenztrauben-

säure in die Lösung von 2 Mol. salzsaurem α-Naphtylhydrazin in Alkohol (von 20%) (NASTVOGEL, *A.* 248, 89). — Kirschrothe Kryställchen (aus Benzol). Schmelzp.: 196°.

Naphtooxymethylchinizin $C_{14}H_{12}N_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Acetessigsäureäthylester mit α-Naphtylhydrazin auf 130° (KNORR, *B.* 17, 551). — Schmilzt bei etwa 190°.

Acetonnaphtylhydrazon $C_{13}H_{14}N_2 = C_{10}H_7.N_2H.C(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Aceton und Naphtylhydrazin (FISCHER, *A.* 232, 241). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol.

8. **β-Naphtylhydrazin** $C_{10}H_7.NH.NH_2$. *Bildung.* Analog wie α-Naphtylhydrazin (E. FISCHER, *A.* 232, 242). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 124—125°. Siedet nicht unzersetzt bei 25 mm. Ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

β-Naphtylsemicarbazid $C_{11}H_{11}N_3O = C_{10}H_7.NH.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Wie α-Naphtylsemicarbazid (PINNER, *B.* 21, 1223). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 225°.

Naphtylhydrazonbrenztraubensäure $C_{13}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C(N_2H.C_{10}H_7).CO_2H$. *Bildung.* Man versetzt eine heifse Lösung von 1 Thl. β-Naphtylhydrazin in 6 Thln. Alkohol mit etwas über 1 Mol. Brenztraubensäure (SCHLIEPER, *A.* 236, 176). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 166° unter Abgabe von CO_2. Schwer löslich in heifsem Wasser, Aether und Ligroïn, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig. Zerfällt, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, in NH_3, CO_2 und β-Naphtindol $C_{12}H_9N$.

Aethylester. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Stunde lang 1 Thl. Naphtylhydrazinbrenztraubensäure mit 9 Thln. Alkohol und 1 Thl. Vitriolöl und fällt dann mit Wasser (SCHLIEPER). — Feine, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, viel schwerer in Ligroïn.

Naphtylosazonglyoxalcarbonsäure $C_{23}H_{18}N_4O_2 = N_2H(C_{10}H_7):CH.CO.C(OH):N_2H(C_{10}H_7)$ (?). *Bildung.* Aus Dibrombrenztraubensäure und salzsaurem β-Naphtylhydrazin (NASTVOGEL). — Krystallisirt, aus Aceton, in acetonhaltigen gelben Nädelchen, die bei 100° das Aceton verlieren und orangefarbig werden. Schmilzt unter Zersetzung gegen 222°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Unlöslich in Alkalien.

Naphtooxymethylchinizin $C_{14}H_{12}N_2O$. *Bildung.* Aus β-Naphtylhydrazin und Acetessigester bei 130° (KNORR, *B.* 17, 550). — Schmelzp.: 190°.

Methylnaphtooxymethylchinizin $C_{15}H_{14}N_2O = C_{14}H_{11}N_2O(CH_3)$. *Bildung.* Aus Naphtooxymethylchinizin, KOH und CH_3J (KNORR). — Schmelzp.: 129°.

β-Naphtylhydrazonlävulinsäure $C_{15}H_{16}N_2O_2 = C_{10}H_7.NH.N:C_5H_8O_2$. Krystalle (STECHE, *A.* 242, 367). Unbeständig.

Aethylester $C_{17}H_{20}N_2O_2 = C_{15}H_{15}N_2O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Lävulinsäureester und β-Naphtylhydrazin (STECHE). — Krystalle. Schmelzp.: 129—130°.

Anhydrid $C_{15}H_{14}N_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Naphtylhydrazonlävulinsäure auf 170—175° (STECHE). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°.

Aethyliden-β-Naphtylhydrazon $C_{12}H_{12}N_2 = CH_3.CH:N_2H.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Vermischen von 3 Thln. β-Naphtylhydrazin mit 2 Thl. Acetaldehyd (SCHLIEPER, *A.* 236, 175). — Dreieckige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129°. Sehr schwer löslich in Aether und Ligroïn, sehr leicht in heifsem Alkohol, Benzol und $CHCl_3$.

Aceton-β-Naphtylhydrazon $C_{13}H_{14}N_2 = (CH_3)_2.C:N_2H.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Aceton mit β-Naphtylhydrazin (SCHLIEPER, *A.* 236, 175). — Hellgelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und in heifsem Ligroïn. Ziemlich löslich in kalter, verdünnter Salzsäure. Oxydirt sich äufserst rasch an der Luft. Zerfällt, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, in CO_2, NH_3 und Methyl-β-Naphtindol $C_{10}H_6.N_2H.C_3H_4$.

Naphthylhydrazinsulfonsäuren $C_{10}H_{10}N_2SO_3 = SO_3H.C_{10}H_6.NH.NH_2$. a. 1,4-Säure. *Bildung.* Man versetzt eine salzsaure Lösung von naphthionsaurem Natrium mit 1 Mol. $NaNO_2$ und giefst, bei 0°, die Lösung von 2 Mol. $SnCl_2$ in verdünnter HCl hinzu. Man lässt einige Stunden stehen und erhitzt dann zum Sieden (H. ERDMANN, *A.* 247, 333). — Kleine Nadeln. Etwas löslich in heifsem Wasser. Verbindet sich mit o-Diketonen zu rothen bis gelbrothen Farbstoffen. Wird von salzsaurem Kupferchlorid in α-Naphtalinsulfonsäure übergeführt. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Blättchen. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser.

b. 1,4′-Säure. *Bildung.* Aus 1,4′-Naphtylaminsulfonsäure, wie die 1,4-Säure (E. ERDMANN, *A.* 247, 334). — Mikroskopische Blättchen. Bei der Einwirkung von salzsaurem Kupferchlorid entstehen 1,1′-Naphtolsulfonsäure und α-Naphtalinsulfonsäure. — $Na.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Nadeln.

c. 1,1′-Säure. *Darstellung.* Die kalte Lösung von 20 g reiner 1,1′-Naphtylamin-

sulfonsäure in 500 ccm Wasser und 5 g reinem Kali wird mit 100 ccm Salzsäure (mit 13% HCl), 70 ccm einer 10prozentigen Lösung von $NaNO_2$ und genügend Eisstücken versetzt. Nach 1 Stunde giefst man die abgekühlte Lösung von 40 g $SnCl_2$ in 120 ccm Salzsäure (von 13%) hinzu, schüttelt (das in verstöpselten Gefäfse befindliche Gemisch) öfters um und lässt über Nacht stehen (ERDMANN, *A.* 247, 335). — Feine, seideglänzende, mikroskopische Blättchen (aus Wasser). Wird von salzsaurem Kupferchlorid in α-Naphtalinsulfonsäure umgewandelt. — Na.Ā. Gelbe, glänzende, mikroskopische Tafeln. Aeufserst schwer löslich in Wasser (charakteristisch). — K.Ā. Kurze Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

9. **Phenylmethylpyrazol** $C_6H_5.N\langle{}^{CH:CH}_{N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Entsteht, neben NH_3, $CH_3.CN$, Benzol und Anilin, beim Glühen von 1 Thl. Phenylmethylpyrazolon $C_6H_5.N\langle{}^{CO.CH_2}_{N:\dot{C}.CH_3}$ mit 10—20 Thln. Zinkstaub (KNORR, *A.* 238, 199). — Krystallinisch. Siedep.: 230° bei 42 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von salpetriger Säure, in der Kälte, nicht angegriffen. Trägt man Natrium in eine siedende, alkoholische Lösung der Base ein, so entsteht Phenylmethylpyrazolin; wird die Lösung jetzt mit Wasser verdünnt, angesäuert und mit 1 Tropfen $K_2Cr_2O_7$ versetzt, so färbt sie sich fuchsinroth (Pyrazolreaktion). — Schwache Base; aus der Lösung in verdünnter H_2SO_4 wird, durch Wasserdampf, das Phenylmethylpyrazol ausgetrieben.

10. **Phenylmethylpyrazol** $C_6H_5.N\langle{}^{C(CH_3):CH}_{N=\!=\!=\dot{C}H}$ (?). *Bildung.* Bei der Destillation von Methylphenylpyrazolcarbonsäureester (dargestellt aus Acetbrenztraubensäureester $CH_3.CO.CH_2.CO.CO_2C_2H_5$ und Phenylhydrazin) (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1143). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Acetessigaldehyd $CH_3.CO.CH_2.CHO$ mit essigsaurem Phenylhydrazin (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1147). — Krystallinisch. Schmelzp.: 36—37°; Siedep.: 254—257°; spez. Gew. = 1,085 bei 15°.

Identisch mit dem obigen Methylphenylpyrazol (?).

11. 5-**Methylphenylpyrozol** $C_6H_5.N\langle{}^{C(CH_3):CH}_{N=\!=\!=\dot{C}H}$. *Bildung.* Bei der Destillation der 5-Methylphenylpyrazol-3,4-Dicarbonsäure (KNORR, LAUBMANN, *B.* 22, 178). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 262° (i. D.) bei 754 mm. — $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln (aus Salzsäure). Schmelzp.: 147°.

12. o-**Tolylpyrazol** $CH\langle{}^{CH:N}_{CH.\dot{N}.C_6H_4.CH_3}$. *Bildung.* Bei 4—5stündigem Kochen von 1 Mol. Epichlorhydrin mit 2 Mol. o-Tolylhydrazin und Benzol (BALBIANO, *G.* 18, 368). Man verjagt das Benzol und erhitzt den Rückstand auf 140—150°. — Bleibt bei — 10° flüssig. Siedep.: 246,5° (kor.); spec. Gew. = 1,0868 bei 0°; 1,0753 bei 13°; 0,9984 bei 100,3°/0°. Wird durch Kochen mit Alkohol und Natrium nicht verändert.

Jodäthylat $C_{10}H_{10}N_2.C_2H_5J$. Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 98—100° (BALBIANO, *G.* 18, 370). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

13. p-**Tolylpyrazol** $CH\langle{}^{CH:N}_{CH.\dot{N}.C_6H_4.CH_3}$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und Epichlorhydrin, wie bei o-Tolylpyrazol (BALBIANO, *G.* 18, 362). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 32,5—33°. Siedep.: 258—259° (i. D.). Wird aus der Lösung in koncentrirter Salzsäure durch Wasser gefällt. Wird durch Kochen mit absolutem Alkohol und Natrium zu p-Tolylpyrazolin $C_{10}H_{12}N_2$ und Trimethylen-p-Tolyldiamin $NH_2.C_3H_6.NH.C_7H_7$ reduzirt. — $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Rothgelbe, prismatische Nadeln (aus Wasser). Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 183—184° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ und mit $5H_2O$.

Jodäthylat $C_{10}H_{10}N_2.C_2H_5J$. Prismen. Schmelzp.: 104—105° (BALBIANO). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Benzylglyoxalin $C_3H_3N_2.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Glyoxalin und Benzylchlorid (WALLACH, *B.* 16, 539). — Krystalle. Schmelzp.: 70—71°. Siedep.: 310°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether. — $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in alkoholischer Salzsäure.

14. **Amidochinaldine** s. S. 778.

15. Py 4-**Amidochinaldin** $C_6H_4\langle{}^{C(NH_2)}_{N:C(CH_3)}\rangle CH$. **Phenylamidochinaldin** $C_{16}H_{14}N_2 = C_{10}H_8N.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Py-4-Chlorchinaldin und Anilin bei 190° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 20, 953). — Prismen. Schmelzp.: 150—151°. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol und in siedendem Benzol.

Amidooxychinaldin $C_{10}H_{10}N_2O = (OH).C_{10}H_7N.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitro-Py-4-Oxychinaldin mit Sn und HCl (CONRAD, LIMPACH, *B.* 20, 950). — Prismen. Zersetzt sich bei 225°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Weingeist und kochendem Wasser, kaum löslich in Aether. Die verdünnte wässerige Lösung fluoreszirt stark bläulich.

16. **α-Amidolepidin.** *Bildung.* Aus α-Chlorlepidin und alkoholischem NH_3 bei 200 bis 230° (KLOTZ, *A.* 245, 382). — Krystallpulver aus Benzol). Schmelzp.: 130—131°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.Pt.Cl_4$. Orangefarbene Nädelchen. Schmelzp.: 230°. — Das Sulfat schmilzt bei 155°. — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Schwefelgelbe Nädelchen. Schmilzt gegen 250°.

17. **Methyltoluchinoxalin** $CH_3.C_6H_3\langle{N:CH \atop N:C.CH_3}$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (2 Mol.) Chloraceton in eine auf 60° erwärmte wässerige Lösung von (3 Mol.) mp-Toluylendiamin (HINSBERG, *A.* 237, 368). Man schüttelt gut um, nimmt dann die freien Basen in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit wässeriger Oxalsäure, welche nur unverändertes Toluylendiamin auszieht. Die ätherische Lösung wird gewaschen, über KOH entwässert und destillirt. Beim Erwärmen von mp-Toluylendiamin mit Isonitrosoaceton oder mit Methylglyoxal $CH_3.CO.CHO$ (PECHMANN, *B.* 20, 2544). — Krystalle. Schmelzp.: 54°; Siedep.: 267—269°. Mischt sich mit kaltem Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. Fällt aus der kalten, wässerigen Lösung zum gröfsten Theile nieder durch Erwärmen oder Zusatz von Kali. Wird durch $HgCl_2$ gefällt. Salpetrige Säure und Essigsäureanhydrid wirken nicht ein. — $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, schwer lösliche Nädelchen.

Methyloxytoluchinoxalin $C_{10}H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_3\langle{N:C.CH_3 \atop N:C.OH}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (a-)o-Toluylendiamin mit einer wässerigen Lösung von Brenztraubensäure auf 60—80° (HINSBERG, *A.* 237, 351). $C_7H_{10}N_2 + C_3H_4O_3 = C_{10}H_{10}N_2O + 2H_2O$. — Hellgelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Bräunung gegen 220°. Sublimirt in farblosen Nädelchen. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in $CHCl_3$, Aether und Benzol, sehr leicht in Alkohol. Löst sich leicht in Kalilauge, aber schwer in Ammoniak.

Dibrommethyloxytoluchinoxalin $C_{10}H_8Br_2N_2O = C_7H_6\langle{N:C.CHBr_2 \atop N:C.OH}$. *Bildung.* Beim Kochen einer wässerigen Lösung von (a-)o-Toluylendiamin mit Dibrombrenztraubensäure (NASTVOGEL, *A.* 248, 91). — Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 235° unter Zersetzung. Leicht und unzersetzt löslich in heifsen Alkalien.

Oxytoluchinoxalin $CH_3.C_6H_3\langle{N:C.OH \atop N:C.CH_3}$ $(N:N:CH_3 = 1:4:2'$ oder $3')$. *Bildung.* Durch Erwärmen von 3 Mol. o-Toluylendiamin mit 2 Mol. α-Brompropionsäureester auf 100° entsteht der Körper $C_{10}H_{12}N_2O$, der sich, schon beim Einleiten von Luft in seine Lösung in alkoholhaltiger Kalilauge, zu Oxytoluchinoxalin oxydirt (HINSBERG, *A.* 248, 78). Man schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus und fällt den Rückstand durch NH_4Cl. — Haarförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 238°.

18. **Imidobenzoylcyanäthyl** $C_6H_5.C(NH).CH(CH_3).CN$. *Bildung.* Beim Eintragen von 4,5 g Natrium in die Lösung von 21 g Benzonitril und 12 g Propionitril in absolutem Aether (E. MEYER, *J. pr.* [2] 39, 189). — Prismen (aus Essigäther + Ligroïn). Schmelzp.: 97°. Wird, durch Erwärmen mit verdünnter HCl, in NH_3 und Benzoylcyanäthyl $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CN$ zerlegt.

α-Benzoylcyanäthyl (α-Cyanäthylphenylketon) $C_{10}H_9NO = C_6H_5.CO.CH(CH_3).CN$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Imidobenzoylcyanäthyl mit verdünnter HCl (E. MEYER, *J.* [2] 39, 190). $C_{10}H_{10}N_2 + H_2O = C_{10}H_9NO + NH_3$. — Schwer flüssiges Oel, das allmählich eisblumenähnlich erstarrt.

19. **Anilidomethylthiazol** $C_{10}H_{10}N_2S = CH_3.C\langle{N:C.NH.C_6H_5 \atop CH.S}$. *Bildung.* Bei kurzem Digeriren von ms-Oxythiazol (Rhodanaceton s. Bd. I, 810) mit Anilin (HANTZSCH, WEBER, *B.* 20, 3130). $CH_3.C\langle{N:C.OH \atop CH.S} + NH_2.C_6H_5 = C_{10}H_{10}N_2S + H_2O$. — Sternförmig angeordnete Rosetten (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Säuren.

20. **Base** $C_{10}H_9ClN_2$ s. Bd. II, S. 298.

21. **Base** $C_{10}H_{10}N_2$ Phenylderivat s. Methyldiphenylpyrazol.

4. Basen $C_{11}H_{12}N_2$.

1. **3,5-Dimethyl-1-Phenylpyrazol** $C_6H_5.N\langle{C(CH_3) \atop N:C(CH_3)}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylphenylpyrazolcarbonsäure über den Schmelzpunkt (KNORR, *B.* 20, 1103). Beim Erwärmen von Acetylaceton mit Phenylhydrazin (KNORR). — Flüssig. Siedep.: 273° (i. D.) bei 754 mm. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Die Dämpfe reizen zum Niesen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Wird aus der Lösung in starken Säuren durch Wasser gefällt. Wird von HNO_2 nicht verändert. Geht durch Natrium und Alkohol in Dimethylphenylpyrazolin $C_{14}H_{14}N_2$ über. — $(C_{11}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 186°. Verliert bei 100° $3H_2O$, den Rest bei 130—140°.

Jodmethylat $C_{11}H_{12}N_2.CH_3J$. *Bildung.* Aus Dimethylphenylpyrazol, CH_3J und Holzgeist bei 110° (KNORR, *B.* 20, 1104). — Krystallinisch. Schmilzt bei 190°, dabei in seine Komponenten zerfallend. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in starkem Alkali, leicht in Alkohol und $CHCl_3$. Unlöslich in Aether. — $(C_{11}H_{12}N_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Zersetzt sich bei 220°.

3,5-Dimethyl-1-Phenylpyrazolin $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_5.N\langle{CH(CH_3) \atop N:C(CH_3)}\rangle CH_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von viel Natrium in eine siedende, alkoholische Lösung von 3,5-Dimethyl-1-Phenylpyrazol (KNORR, *B.* 20, 1105). Beim Erhitzen von Aethylidenaceton mit Phenylhydrazin und konc. HCl auf dem Wasserbade (KNORR). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 290° (i. D.). Riecht nach halbwelken Rosenblättern. Sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel.

Phenyldimethylpyrazolon $C_{11}H_{12}N_2O = C_6H_5.N\langle{CO.CH.CH_3 \atop N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylacetessigsäureäthylester mit Phenylhydrazin auf 140° (KNORR, BLANK, *B.* 17, 2050; *A.* 238, 162). Man gießt das Produkt in Aether. Phenylmethylpyrazolonessigsäure $C_6H_5.N_2.C_4H_4.CH_2.CO_2H$ zerfällt bei 200° in CO_2 und Phenyldimethylpyrazolon (KNORR, *A.* 238, 165). — Krystallpulver. Schmelzp.: 117—120°. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Liefert mit HNO_2 Bisphenyldimethylpyrazolon $C_{22}H_{22}N_4O_2$. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Liefert mit Methyljodid und Holzgeist bei 100° schmelzendes Methylantipyrin.

Bisphenyldimethylpyrazolon $C_{22}H_{22}N_4O_2 = \left[C_6H_5.N\langle{CO.C(CH_3)- \atop N:\dot{C}.CH_3}\right]_2$. *Bildung.* Beim Versetzen der schwefelsauren Lösung von Phenyldimethylpyrazolon mit $NaNO_2$ (KNORR, *A.* 238, 174). — Centimeterlange Prismen aus Eisessig. Schmelzp.: 164°. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Wird aus der Lösung in Vitriolöl durch Wasser unverändert gefällt.

2. **Phenyläthylpyrazol** $C_6H_5.N\langle{C(C_2H_5):CH \atop N \text{———} \dot{C}H}$. *Bildung.* Aus Propionylacetaldehyd und Phenylhydrazin (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1148). — Flüssig. Siedep: 273—275°; spec. Gew. = 1,064 bei 15°.

3. **Dimethyltoluchinoxalin** $CH_3.C_6H_3\langle{N:C.CH_3 \atop N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Aus Diacetyl $CH_3.CO.CO.CH_3$ und (a-)o-Toluylendiaminacetat (PECHMANN, *B.* 21, 1414). — Hexagonale Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91°; Siedep.: 270—271°. Leicht löslich.

4. **Bz1-Methyl-Py1-Methyl-3-Oxychinizin** (o-Toluoxymethylchinizin) $C_{11}H_{12}N_2O$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von Acetessigester mit (1 Mol.) o-Tolylhydrazin (KNORR, *B.* 17, 549). Man hebt das gebildete Oel ab, erhitzt es $1^1/_2$ Stunden lang auf 130—140°, destillirt den Alkohol ab und fällt den Rückstand mit Aether. — Schmelzp.: 183°.

Methyltoluoxymethylchinizin $C_{12}H_{14}N_2O = C_{11}H_{11}N_2O(CH_3)$. *Bildung.* Aus Toluoxymethylchinizin, CH_3J und KOH (KNORR). — Schmelzp.: 96—97°.

5. **Bz3-Methyl-Py1-Methyl-3-Oxychinizin** (p-Toluoxymethylchinizin) $C_{11}H_{12}N_2O$. *Bildung.* Aus Acetessigester und p-Tolylhydrazin, wie bei der o-Verbindung (KNORR, *B.* 17, 550). — Schmelzp.: 140°.

Methyltoluoxymethylchinizin $C_{12}H_{14}N_2O$. Schmelzp.: 137° (KNORR).

6. **Diphenylimidomethylthiazolin** $C_{17}H_{14}N_2S = C_6H_5.N:C\langle{S \text{———} CH \atop C(N.C_6H_5).\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Aus Chloraceton und Diphenylthioharnstoff (TRAUMANN, *A.* 249, 51; vgl. PAWLEWSKI, *B.* 21, 404). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138,5°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

7. **p-Toluidomethylthiazol** $C_{11}H_{12}N_2S = CH_3.C\langle{}^{N\,:\,C.NH.C_6H_4.CH_3}_{CH.S}$. *Bildung.* Aus ms-Oxythiazol und p-Toluidin (HANTZSCH, WEBER, *B.* 20, 3130). — Schmelzp.: 125°.

5. Basen $C_{12}H_{14}N_2$.

1. **Phenylpropylpyrazol** $C_6H_5.N\langle{}^{C(C_3H_7):CH}_{N\;\;—\;CH}$. *Bildung.* Aus Butyrylacetaldehyd und Phenylhydrazin (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1148). — Flüssig. Siedep.: 279—281°; spec. Gew. = 1,0435 bei 15°.

2. **Phenylmethyläthylpyrazolon** $C_{12}H_{14}N_2O + H_2O = C_6H_5.N\langle{}^{CO.CH.C_2H_5}_{N\,:\,C.CH_3} + H_2O$. *Bildung.* Aus Aethylacetessigsäureäthylester und Phenylhydrazin bei 140° (KNORR, BLANK, *B.* 17, 2051). — Krystallisirt aus Wasser mit $1H_2O$ in Nadeln; krystallisirt wasserfrei aus Aether. Verliert bei 80° das Krystallwasser und schmilzt wasserfrei bei 108°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Alkohol und Benzol, schwieriger in Aether und Ligroïn.

Bisphenylmethyläthylpyrazolon $C_{24}H_{26}N_4O_2$. *Bildung.* Aus Phenylmethyläthylpyrazolon und salpetriger Säure (KNORR, *A.* 238, 175). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 160°.

Phenyltrimethylpyrazolon $C_{12}H_{14}N_2O = C_6H_5.N\langle{}^{CO.C(CH_3)_2}_{N\,:\,C.CH_3}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Phenylmethylpyrazolon $C_6H_5.N\langle{}^{CO.CH_2}_{N\,:\,C.CH_3}$ in Holzgeist mit mit 5 Mol. CH_3ONa und überschüssigem CH_3J (KNORR, *A.* 238, 165). Beim Erhitzen von 10 Thln. Dimethylacetessigsäureäthylester mit 7 Thln. Phenylhydrazin erst im Wasserbade und dann auf 140° (KNORR). Man reinigt das Produkt durch Destillation im Dampfstrome. — Schmelzp.: 55—56°; Siedep.: 300—303° (i. D.) bei 745 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Löst sich in koncentrirten Mineralsäuren. Wird von CH_3J, $FeCl_3$ oder HNO_2 nicht verändert. Liefert mit Alkohol und Natrium eine Base $C_{12}H_{16}N_2$ (?), deren verdünnte saure Lösung durch einen Tropfen Eisenchlorid (oder CrO_3) intensiv fuchsinroth gefärbt wird.

3. **Paranilin.** *Vorkommen.* In den höher siedenden Rückständen von der Darstellung des Anilins (HOFMANN, *J.* 1862, 343). — *Darstellung.* Die über 330° siedenden Antheile des Rohanilins werden mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei Xenylaminsulfat ausfällt, während Paranilinsulfat gelöst bleibt. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 192°. Siedet unzersetzt bei hoher Temperatur. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zweisäurige Base; die einsäurigen Salze sind hellgelb und zeigen in Lösung stark grüne Fluorescenz. — $C_{12}H_{14}N_2.2HCl + H_2O$. Gelbe, hexagonale Tafeln. Zerfällt mit Wasser sofort in HCl und das in Wasser und Alkohol lösliche Salz $C_{12}H_{14}N_2.HCl + H_2O$, das in Nadeln krystallisirt. — $(C_{12}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, schwerlösliche Prismen. — $C_{12}H_{14}N_2.HNO_3$. Gelbe Nadeln. — $C_{12}H_{14}N_2.H_2SO_4$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $(C_{12}H_{14}N_2)_2.H_2SO_4$.

Aethylparanilin. Bei der Einwirkung von Aethyljodid entstehen Aethylparanilin $C_{12}H_{13}N_2(C_2H_5)$ und Diäthylparanilin $C_{12}H_{12}N_2(C_2H_5)_2$, deren Salzlösungen fluoresciren (HOFMANN).

Benzoylderivat $C_{19}H_{18}N_2O = C_{12}H_{13}N_2.C_7H_5O$. Nadeln (H.).

4. **Dimethylphenylpyridazin** $NH(C_6H_5).N\langle{}^{C(CH_3):CH}_{C(CH_3):CH}$ (?). *Bildung.* Beim Schmelzen von Dimethylphenylpyridazindicarbonsäure (KNORR, *B.* 18, 1568). $C_6H_7N_2.C_6H_5(CO_2H)_2 = C_{12}H_{14}N_2 + 2CO_2$. — Strahlige Krystallmasse. Schmelzp.: 82°; Siedep.: 176° bei 730 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Dämpfe färben einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn kirschroth. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in koncentrirten Säuren.

5. **Amidomethyläthylchinolin.** *Bildung.* Beim Kochen von α-Propionylpropionitril mit Anilin (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] 1, 552). $C_6H_9NO + C_6H_5.NH_2 = C_{12}H_{14}N_2 + H_2O$. — Flüſsig. Siedep.: 316°.

6. **Amidodimethylchinaldin** s. S. 798.

7. **Phenylamidodimethylpyrrol** s. S. 991.

6. Basen $C_{13}H_{16}N_2$.

1. **1-Methylphenylamido-2,5-Dimethylpyrrol** $C_6H_5.N(CH_3).N\langle{}^{C(CH_3):CH}_{C(CH_3):CH}$. *Bil-*

dung. Beim Erhitzen von 1-Methylphenylamidodimethylpyrroldicarbonsäure $C_{15}H_{16}N_2O_4$ oberhalb 230° (KNORR, *A.* 236, 310). — Schmelzp.: 41°; Siedep.: 300° bei 753 mm. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, dabei einen Fichtenharzgeruch verbreitend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt die LAUBENHEIMER'sche Reaktion und die Fichtenspahnreaktion.

2. **1m-Amidototyl-2,5-Dimethylpyrrol** $NH_2.C_6H_3(CH_3).N\langle\begin{matrix}C(CH_3):CH\\C(CH_3):\dot{C}H\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1-m-Amidotolyldimethylpyrroldicarbonsäure $C_{15}H_{16}N_2O_4$ auf 203° (KNORR, *A.* 236, 312). — Schmelzp.: 73°; Siedep.: 312° bei 751 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Säuren, Alkohol und Aether. Giebt die LAUBENHEIMER'sche Reaktion und die Fichtenspahnreaktion.

3. **Amidomethyläthyl-p-Toluchinolin** s. S. 800.
Pseudocumylmethyloxychinizin $C_{13}H_{16}N_2O$ s. S. 1001.

7. Verbindung $C_{14}H_{18}N_2$. *Bildung.* Aus Pyrrol, Aceton und wenig HCl (BAEYER, *B.* 19, 2184). $2C_3H_6O + 2C_4H_5N = C_{14}H_{18}N_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man vermischt 50 g Aceton mit 300 g Alkohol (von 90 %), 3—4 ccm konc. HCl und 50 g Pyrrol und erhitzt auf dem Wasserbade. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 20, 2450). — Nadeln oder kleine, tetragonale (FOCK, *B.* 20, 2452) Krystalle (aus Alkohol + Aceton). Schmelzp.: 291°. Unlöslich in Wasser, Kalilauge und kalter Salzsäure, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Wird von konc. HCl bei 160° verharzt. Liefert mit Kalium oder Essigsäureanhydrid keine Derivate. Zerfällt, bei der Destillation, in Pyrrol, c-Isopropylpyrrol und ein Oel $C_{10}H_{13}N = NH.C_4[C(CH_3)_2]_2$ (?), das bei 275—285° siedet und sich dem Pyrrol ähnlich verhält (D., Z.). — $2C_{14}H_{18}N_2.AgNO_3$. Nadeln, erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Komponenten.

8. Phenylhexylpyrazol $C_{15}H_{20}N_2 = C_6H_5.N\langle\begin{matrix}C(C_6H_{13}):CH\\N\quad\dot{C}H\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Heptoylacetaldehyd und Phenylhydrazin (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1149). — Flüssig. Siedep.: 318—320°.

9. Basen $C_{16}H_{22}N_2$.
1. **Phenylcamphenylamidin** $C_9H_{15}.C(NH).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von 3 g Campholensäurenitril $C_9H_{15}.CN$ mit 2,5 g salzsaurem Anilin auf 220 bis 230° (GOLDSCHMIDT, KOREFF, *B.* 18, 1633). — Flüssig.

2. **Verbindung** $C_{16}H_{22}N_2 + {}^5/_3H_2O$. *Bildung.* Durch kurzes Erwärmen von 5 g Methyläthylketon mit 50 g Methylalkohol, 5 g Pyrrol und einigen Tropfen HCl (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 20, 2454). — Lange Nadeln (aus Holzgeist). Verliert über H_2SO_4 ${}^4/_3H_2O$ und schmilzt dann bei 142°. — $2C_{16}H_{22}N_2.AgNO_3$. Feine Nadeln.

3. **Tetramethyldiphenyldiamin** s. Anilin.

10. Basen $C_{17}H_{24}N_2$
p-Tolylcamphenylamidin $C_9H_{15}.C(NH_2)N.(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Campholensäurenitril $C_9H_{15}.CN$ und salzsaurem p-Toluidin bei 220° (GOLDSCHMIDT, KOREFF, *B.* 18, 1633). — Feine Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 114—115°.
Base $C_{17}H_{24}N_2$.

11. Verbindung $C_{18}H_{26}N_2$. *Bildung.* Aus 5 g Diäthylketon, 50 g Methylalkohol, 5 g Pyrrol und einigen Tropfen HCl (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 20, 2455). — Krystallisirt aus Holzgeist in wasserhaltigen Nadeln, die über H_2SO_4 das Wasser verlieren und dann bei 208—210° unter Zersetzung schmelzen. — $2C_{18}H_{26}N_2.AgNO_3$. Feine Nadeln.

Monocarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-10}N_2$.

1. Säuren $C_{10}H_8N_2O_2$.
1. **Phenylpyrazolcarbonsäure** *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Phenylpyrazoltricarbonsäure (KNORR, LAUBMANN, *B.* 22, 180). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 219—220°. Sublimirt in Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

2. **Pyrazolbenzoësäuren** $CO_2H.C_6H_4.N\langle\begin{matrix}CH:CH\\N\;:\dot{C}H\end{matrix}$. a. o-Säure. *Bildung.* Man trägt allmählich die Lösung von 12 g $KMnO_4$ in 200 ccm Wasser in ein auf 70—80°

erwärmtes Gemisch aus 6 g o-Tolylpyrazol, 6 g KOH und 100 ccm Wasser ein (BALBIANO, *G.* 19, 123). Man destillirt das unangegriffene Tolylpyrazol im Dampfstrome ab, fällt den filtrirten Rückstand durch HCl und schüttelt mit Aether aus. — Lange, hellgelbe, glasglänzende, prismatische Nadeln (aus Alkohol von 50 %). Schmelzp.: 138,5—139° (kor.). — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallkrusten.

Aethylester $C_{12}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_7N_2O_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und Vitriolöl (BALBIANO). — Bleibt bei — 10° flüssig. Siedep.: 308—310° (i. D.).

b. p-Säure. *Bildung.* Wie die o-Säure durch Oxydation von p-Tolylpyrazol (BALBIANO, *G.* 19, 120). — Kleine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 264—265° (kor.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether. — $Na.\bar{A}$. Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Seideglänzende Täfelchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_7N_2O_2.C_2H_5$. Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61—62° (BALBIANO).

Oxytoluchinoxalincarbonsäure $C_{10}H_8N_2O_3 = CH_3.C_6H_3\left<\begin{matrix}N:C.CO_2H\\N:\dot{C}.OH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxycarboxytoluchinoxalinureïd (s. u.) mit Kalilauge (HINSBERG, *A.* 237, 356). $C_{11}H_{10}N_4O_3 + 2H_2O = C_{10}H_8N_2O_3 + CO_2 + 2NH_3$. Man fällt die Lösung durch HCl. — Gelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Zerfällt bei 214° in CO_2 und Oxytoluchinoxalin. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Die Verbindungen mit starken Säuren sind roth, schwer löslich und werden durch Wasser zerlegt.

Oxycarboxytoluchinoxalinureïd $C_{11}H_{10}N_4O_3 = CH_3.C_6H_3\left<\begin{matrix}N:C.CO.NH.CO.NH_2\\N:\dot{C}.OH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Alloxan und (a-)o-Toluylendiamin (HINSBERG, *A.* 237, 355). $CO.N_2H_2.C_3O_3 + C_7H_6(NH_2)_2 = C_{11}H_{10}N_4O_3 + H_2O$. — Feine, hochgelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Wird bei 250° braun und schmilzt bei 258°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in Alkalien. Bildet mit koncentrirten Mineralsäuren schwer lösliche, tiefrothe Salze. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in CO_2, NH_3 und Oxytoluchinoxalincarbonsäure.

2. 3,5-**Dimethyl-1-Phenylpyrazol-4-Carbonsäure** $C_{12}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.N\left<\begin{matrix}C(CH_3)\\N:C(CH_3)\end{matrix}\right>C.CO_2H$. *Bildung.* (30 Thle.) Aethylidenacetessigsäureäthylester verbinden sich mit 20 Thln. Phenylhydrazin, bei guter Kühlung, zu einem Oele $C_{12}H_{13}N_2O_2.C_2H_5$ (?), das bei der Destillation im Vakuum in Wasserstoff und Dimethylphenylpyrazolcarbonsäureester zerfällt (KNORR, *B.* 20, 1101). Derselbe Ester entsteht, wenn man 17 Thle. Acetylacetessigsäureäthylester, unter guter Kühlung, mit 11 Thln. Phenylhydrazin mischt und das Produkt unter einem Druck von 250 mm destillirt (KNORR). Den Aethylester verseift man durch alkoholisches Kali. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 197°. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und Dimethylphenylpyrazol. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher, unlöslicher Niederschlag.

Aethylester $C_{14}H_{16}N_2O_2 = C_{12}H_{11}N_2O_2.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 68—70°; Siedep.: 268° bei 260° (KNORR). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dicarbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-10}N_2$.

1. **Toluchinoxalindicarbonsäure** $C_{11}H_8N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O = CH_3.C_6H_3\left<\begin{matrix}N:C.CO_2H\\N:\dot{C}.CO_2H\end{matrix}\right. + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von dioxyweinsaurem Natrium in eine auf etwa 80° erwärmte wässerige Lösung von mp-Toluylendiamin (HINSBERG, *A.* 237, 353). Man kocht kurze Zeit und übersättigt dann mit HCl. — Kleine Nadeln oder derbe Prismen (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und zersetzt sich bei 145° unter Abgabe von CO_2. Leicht löslich in Wasser, zerfliefslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether, schwer löslich in Benzol. — Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser.

2. 5-**Methylphenylpyrazol-3,4-Dicarbonsäure** $C_{12}H_{10}N_2O_4 = C_6H.N\left<\begin{matrix}C(CH_3):C.CO_2H\\N——\dot{C}.CO_2H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Kochen einer verdünnten, alkalischen Lösung von 1 Thl. 3,5 Dimethylpyrazol-4-Carbonsäure mit $1\frac{1}{2}$ Thln. $KMnO_4$ (KNORR, LAUBMANN, *B.* 22, 177). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 198°. Zerfällt bei der Destillation

glatt in CO_2 und 5-Methylphenylpyrazol. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether.

3. **Phenylamidodimethylpyrroldicarbonsäure** (Dimethylphenylpyridazindicarbonsäure) $C_{14}H_{14}.N_2O_4 = NH(C_6H_5).N\langle{C(CH_3):C.CO_2H \atop C(CH_3):C.CO_2H}$ (?). *Bildung.* Der Diäthylester dieser Säure entsteht beim Vermischen der eisessigsauren Lösungen von Diacetbernsteinsäurediäthylester und Phenylhydrazin (KNORR, *B.* 18, 304, 308, 1568; vgl. KNORR, BÜLOW, *B.* 17, 2058). — Nadeln.

Diäthylester $C_{18}H_{22}N_2O_4 = C_{14}H_{12}N_2O_4(C_2H_5)_2$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 127° (KNORR).

4. **Säuren** $C_{15}H_{16}N_2O_4$.

1. **1-Methylphenylamido-2,5-Dimethylpyrol-3,4-Dicarbonsäure** $C_6H_5.N(CH_3).N[C(CH_3):C.CO_2H]_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht bei längerem Kochen von Diacetbernsteinsäurediäthylester mit (1 Mol.) Methylphenylhydrazin und Eisessig (KNORR, *A.* 236, 309). — Prismatische Nadeln. Zerfällt bei 231° in CO_2 und Methylphenylamidodimethylpyrrol $C_{13}H_{16}N_2$. — $Ag.C_{15}H_{15}N_2O_4$. Flockiger Niederschlag.

Der **Diäthylester** ist ölig.

2. **1-m-Amidotolyl-2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäure** $C_{15}H_{16}N_2O_4 + 2H_2O = NH_2.C_6H_3(CH_3).N[C(CH_3):C.CO_2H]_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Kochen von (1 Mol.) Diacetbernsteinsäurediäthylester mit 1 Mol. op-Toluylendiamin und Eisessig (KNORR, *A.* 236, 311). — Gelbe Blättchen (aus Essigsäure). Zerfällt bei 203° in CO_2 und Amidotolyldimethylpyrrol $C_{13}H_{16}N_2$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien und Säuren, in Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{19}H_{24}N_2O_4 = C_{15}H_{14}N_2O_4(C_2H_5)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134° (KNORR).

Tricarbonsäure der Basen $C_nH_{2n-10}N_2$.

Phenylpyrazol-3,4,5-Tricarbonsäure $C_{12}H_8N_2O_6 + H_2O = C_6H_5.N\langle{C(CO_2H):C.CO_2H \atop N \text{———} C.CO_2H} + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkalischen Lösung von 1 Thl. 5-Methylphenylpyrazol-3,4-Dicarbonsäure $C_6H_5.N\langle{C(CH_3):C.CO_2H \atop N\text{===}C.CO_2H}$ mit $1^1/_2$ Thln. $KMnO_4$ (KNORR, LAUBMANN, *B.* 22, 179). — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 184°. Zerfällt, bei der Destillation, wesentlich in CO_2 und Phenylpyrazolcarbonsäure. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und $CHCl_3$. — $Ba.C_{12}H_6N_2O_6 + {}^1/_2H_2O$. Blättchen.

Ketone der Basen $C_nH_{2n-10}N_2$.

1. **Phenylacetylpyrazol** $C_{11}H_{10}N_2O = C_6H_5.N\langle{C_3H_2.CO.CH_3 \atop N}$. *Bildung.* Bei achtstündigem Erhitzen auf 140—150° von 1 Thl. Phenylpyrazol mit 4 Thln. Acetylchlorid (BALBIANO, *G.* 19, 136). Man destillirt das überschüssige Acetylchlorid ab. Im Rückstand stumpft man die meiste freie Säure durch Soda ab und kocht dann mit Wasser aus. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 121,5—122,5° (kor.). Wird durch Kochen mit wässeriger Kalilauge nicht verändert.

Phenylacetylpyrazoloxim $C_{11}H_{11}N_3O = C_6H_5.N_2C_3H_2.C(N.OH).CH_3$. *Bildung.* Bei 4—5stündigem Kochen von Phenylacetylpyrazol mit $NH_3O.HCl$, Soda und Holzgeist (BALBIANO, *G.* 19, 137). — Kleine Nadeln (aus Alkohol von 50%). Erweicht bei 105° und schmilzt bei 129—131°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Hydrazon $C_{17}H_{16}N_4 = C_6H_5.N_2C_3H_2.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen, alkoholischen Lösung von Phenylacetylpyrazol mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (BALBIANO, *G.* 19, 198). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 142—144°.

2. **Phenylbenzoylpyrazol** $C_{16}H_{12}N_2O = C_6H_5.N\langle{C_3H_2.CO.C_6H_5 \atop N}$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 240—250° von 1 Thl. Phenylpyrazol mit 4 Thln. Benzoylchlorid (BALBIANO, *G.* 19, 139). — Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 122—123° (kor.).

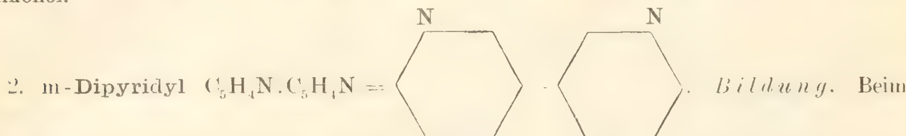
Oxim $C_{16}H_{13}N_3O = C_6H_5.N_2.C_3H_2.C(N.OH).C_6H_5$. Glanzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—154° (BALBIANO).

Hydrazon $C_{22}H_{18}N_4 = C_6H_5.N_2.C_3H_2.C(N_2H.C_6H_5).C_6H_5$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 138—140° (BALBIANO).

G. Basen $C_nH_{2n-12}N_2$.

1. Basen $C_{10}H_8N_2$.

1. **α-Dipyridyl.** *Bildung.* Beim Glühen von Dipyridylcarbonsäure $C_{11}H_8N_2O_2$ oder von Dipyridyldicarbonsäure $C_{12}H_8N_2O_4$ mit Kalk (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 3, 599). — Flüssig. Siedep.: 287—289°. Mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. Riecht schwach nach Pyridin. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. — $C_{10}H_8N_2.2HCl.PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Hellgelber Niederschlag, schwer löslich in heifsem Wasser. — Pikrat $C_{10}H_8N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Mattgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 149,5°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

2. **m-Dipyridyl** $C_5H_4N.C_5H_4N$ =  *Bildung.* Beim Schmelzen von m-Dipyridyldicarbonsäure $C_{12}H_8N_2O_4$ oder beim Glühen des Kalksalzes dieser Säure mit Kalkhydrat (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 4, 590). Entsteht, neben viel Pyridin, bei der trockenen Destillation von Pyridindisulfonsäure (LEONE, OLIVERI, *G.* 15, 276). $2C_5H_4N.SO_3H = C_{10}H_8N_2 + H_2SO_4 + SO_2$. — Das völlig wasserfreie m-Dipyridyl bildet äufserst zerfliefsliche Nadeln und wird daher gewöhnlich nur als sehr dickflüssiges Oel erhalten. Prismen. Schmelzp.: 68°; Siedep.: 286—288° (L., O.); 291—292° bei 736 mm (S., V.). Spec. Gew. im flüssigen Zustande = 1,1757 bei 0°; = 1,1635 bei 20°; = 1,1493 bei 50°. Mischt sich mit Wasser und Alkohol, ist aber schwer löslich in Aether. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in schwefelsaurer Lösung, Nikotinsäure $C_5H_4N.CO_2H$. Liefert bei Behandeln mit Sn + HCl Hexahydrodipyridyl. — $(C_{10}H_8N_2.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelber, feinpulveriger Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_8N_2.(C_6H_3N_3O_7)_2$. Scheidet sich, beim Versetzen einer heifsen, verdünnten, alkoholischen Lösung der Base mit Pikrinsäure, in hellgelben, mikroskopischen Prismen aus. Schmelzp.: 232°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Hexahydrodipyridyl (Nikotidin) $C_{10}H_{14}N_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Dipyridyl mit Zinn und koncentrirter Salzsäure (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 4, 597). — Hellgelbes, dickes Oel. Siedep.: 287—289°. Riecht stark narkotisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Giftig. — $(C_{10}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerother, krystallinischer Niederschlag.

3. **αα-(?)Dipyridyl.** *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von pikolinsaurem Kupfer (BLAU, *B.* 21, 1077). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 70°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. — $C_{10}H_8N_2.2HCl.PtCl_4$.

4. **γ-Dipyridyl** s. Bd. III, S. 669.

2. Basen $C_{11}H_{10}N_2$.

1. **α-Naphtenylamidin** $C_{10}H_6.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei längerem Digeriren von salzsaurem α-Naphtimidoäthyläther mit alkoholischem Ammoniak bei 50—60° (KLEIN, PINNER, *B.* 11, 1486). — Das freie Diamin erhält man durch Zerlegen des salzsauren Salzes mit Natronlauge. Es scheidet sich ölförmig ab und krystallisirt im Vakuum zu einer warzenförmigen Masse. — $C_{11}H_{10}N_2.HCl$. Perlmutterglänzende Nadeln. Schmelzp.: 224—226°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Naphtenyldiphenylamidin (Naphtenyldiphenyldiamin) $C_{23}H_{18}N_2 = C_{10}H_7.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemisches aus 3 Mol. α-Naphtoësäure $C_{10}H_7.CO_2H$ und 6 Mol. Anilin mit 2 Mol. $POCl_3$ (BÖSSNECK, *B.* 16, 642). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183,5°.

2. **Phenylmethylpyrimidin** $C_6H_5.C\left\langle{N.C(CH_3) \atop N:CH}\right\rangle CH$. *Bildung.* Bei langsamem Destilliren von 1 Thl. Phenylmethyloxypyrimidin mit 10 Thln. Zinkstaub (PINNER, *B.* 18, 2849). Man löst das Destillat in HCl, fällt die Lösung, fraktionnirt und zerlegt die späteren Niederschläge mit Natron und Aether. — Nadeln. Schmelzp.: 74—78°. — $(C_{11}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°.

Phenylmethylchlorpyrimidin $C_{11}H_9ClN_2 = C_6H_5.C\left\langle{N.CCl \atop N:C(CH_3)}\right\rangle CH$. *Bildung.*

Aus Phenylmethyloxypyrimidin (S. 1035) und PCl_5 (PINNER, *B.* 18, 762). — Grofse, rhombische Platten (aus Aether). Schmelzp.: 71°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwieriger in Ligroïn. Liefert mit alkoholischem NH_3 bei 150° Methylphenylamidopyrimidin. Liefert mit Natriumäthylat (oder mit Alkohol und Natriumamalgam) Phenylmethyloxypyrimidinäthyläther. Mit Anilin entsteht das Anilid $C_{11}H_9N_2.NH(C_6H_5)$.

Phenylmethylamidopyrimidin $C_{11}H_{11}N_3 = C_6H_5.C\langle{N.C(NH_2) \atop N:C(CH_3)}\rangle CH$. *Bildung.* Bei 15—20stündigem Erhitzen von Phenylmethylchlorpyrimidin mit alkoholischem NH_3 auf 150—160° (PINNER, *B.* 20, 2363). — Blätter oder Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 130°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — Das in flachen Prismen krystallisirende Hydrochlorid schmilzt bei 270° unter Zersetzung. — $(C_{11}H_{11}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, flache Nadeln. Schmilzt bei 217—218° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenylmethylpyrimidinanilid $C_{17}H_{15}N_3 = C_6H_5.C\langle{N.C(CH_3) \atop N:C(NH.C_6H_5)}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phenylmethylchlorpyrimidin mit Anilin (PINNER, *B.* 18, 2852). — Schmelzp.: 150—153°. — $C_{17}H_{15}N_3.HCl$. Feine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 240°.

Phenylmethyloxypyrimidin $C_{11}H_{10}N_2O = C_6H_5.C\langle{N.C(OH) \atop N:C(CH_3)}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Versetzen von Acetessigäther mit (1 Mol.) salzsaurem Benzenylamidin und dann mit (1 Mol.) Natronlauge (von 10%) (PINNER, *B.* 17, 2519; 18, 760, 2848). $C_2H_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_7H_8N_2 = C_{11}H_{10}N_2O + H_2O + C_2H_5.OH$. Glänzende Prismen. Schmelzp.: 216°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Aether, ziemlich leicht in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Alkalien und in verdünnten Säuren. Liefert mit PCl_5 die Verbindung $C_{11}H_9ClN_2$ (s. S. 1034). Nimmt direkt 4 Atome Brom auf. Wird von Chromsäuregemisch kaum angegriffen. Kaliumpermanganat wirkt nur in saurer Lösung ein und erzeugt dann Benzamid. Natriumamalgam, Sn + HCl, Zinkstaub + Natronlauge sind ohne Wirkung. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Phenylmethylpyrimidin. Giebt mit Salpeterschwefelsäure ein Nitroderivat, aus welchem, durch HJ, Diamidomethylphenyloxypyrimidin $C_{11}H_{12}N_4O$ hervorgeht. — $(C_{11}H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser; leichter in verdünnter Salzsäure. — $(C_{11}H_{10}N_2O)_2.H_2Cr_2O_7 + 5H_2O$. Orangerothe, dicke Prismen. Färbt sich bei 150° und schmilzt bei 177°. Schwer löslich in in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{10}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe, seideglänzende Nadeln. Wird bei 185° braun und schmilzt bei 189°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Bromid $C_{11}H_{10}N_2O.Br_4$. Scheidet sich in glänzenden, gelben Nadeln ab, beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Phenylmethyloxypyrimidin in $CHCl_3$ (PINNER, *B.* 18, 2849; 20, 2361). Schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 245°. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol unter Bildung eines Körpers $C_{11}H_9BrN_2O = C_6H_5.C\langle{N.C(OH) \atop N:C(CH_3)}\rangle CBr$, der in glänzenden Nadeln krystallisirt und bei 260° schmilzt.

Aethyläther $C_{13}H_{14}N_2O = C_{11}H_9N_2O.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylmethylchlorpyrimidin mit Natriumäthylat (PINNER, *B.* 18, 2850). Man verdunstet den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den ätherischen Auszug und bindet den Rückstand an HJ. — Dicke Prismen. Schmelzp.: 30—31°; Siedep.: 300—301°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Säuren. Das trockene Hydrochlorid zerfällt bei 150° in C_2H_5Cl und Phenylmethyloxypyrimidin. — $C_{13}H_{14}N_2O.HCl + 2H_2O$. Feine, sehr lösliche Nadeln. Schmilzt (wasserhaltig) bei 86°; verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und schmilzt dann bei 148—149° unter Zersetzung (s. oben). — $(C_{13}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Prismen. Schmilzt bei 197° unter starker Zersetzung. Kaum löslich in kaltem Wasser. — $C_{13}H_{14}N_2O.HJ + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 143,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Acetylderivat $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_{11}H_9N_2O.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylmethyloxypyrimidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* 18, 762). Man giefst das Produkt in Wasser, übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 40—41°.

Diamidomethylphenyloxypyrimidin $C_{11}H_{12}N_4O$. *Bildung.* Bei eintägigem Stehen einer Lösung von Phenylmethyloxypyrimidin in einem Gemisch aus 3 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. Vitriolöl entsteht ein Nitroderivat $C_{11}H_8N_4O_4$ (?), das beim Erwärmen mit (25—30 Thln.) Jodwasserstoffsäure (von 50%), in eine Base $C_{11}H_{12}N_4O$ übergeht (PINNER, *B.* 20, 2364). — Goldglänzende, lange Nadeln. Schwärzt sich bei 210°

und schmilzt bei 232—240° unter Zersetzung. Löslich in Natronlauge. — Das Hydrochlorid bildet gelbe Nadeln, die bei 215—218° schmelzen. — $C_{11}H_{12}N_4O.2HCl.PtCl_4$. Gelbe, unschmelzbare Nadeln (aus Wasser). — $C_{11}H_{12}N_4O.2HJ$. Kleine, gelbe Prismen.

3. Basen $C_{12}H_{12}N_2$.

1. **o-Diamidodiphenyl** $(NH_2)_2.C_6H_3.C_6H_5(C_6H_5:NH_2:NH_2 = 1:3:4)$.

Benzenyldiphenylenamidin (Anhydrobenzdiamidodiphenyl) $C_{19}H_{14}N_2$ = $C_6H_5.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_3.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoylnitro-p-Amidodiphenyl $C_6H_5.C_6H_3(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und Eisessig (HÜBNER, *A.* 209, 347). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 197—198°. Spurenweise löslich in siedendem Wasser, ziemlich in kochendem Alkohol und noch leichter in kochendem Eisessig. Die Salze lösen sich sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{19}H_{14}N_2.HCl$. Zarte Nadeln. — $(C_{19}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag aus mikroskopischen, gelblichen Nadeln bestehend. — $(C_{19}H_{14}N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich.

2. **m_2-Diamidodiphenyl** $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ $(NH_2:NH_2 = 3:3')$. *Bildung.* Beim Behandeln von m_2-Dinitrodiphenyl mit Sn und HCl (BRUNNER, WITT, *B.* 20, 1028). Wird aus den Salzen, durch NaOH, als langsam erstarrendes Oel gefällt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether. — $C_{12}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Strohgelbe Körner. Schmilzt nicht bei 270°. — $C_{12}H_{12}N_2.H_2SO_4$. Unlöslich in kaltem Wasser. Wenig löslich in heifsem Wasser und in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{12}H_8(NH.C_2H_3O)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 257—258° (BRUNNER, WITT). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Phenol und Eisessig.

3. **p-Diamidodiphenyl** (Benzidin) $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ $(NH_2:NH_2 = 4:4^1)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol (ZININ, *J. pr.* 36, 93; HOFMANN, *J.* 1863, 424). $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 = NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$. Beim Erhitzen von Azobenzol mit 4 Thln. koncentrirter Salzsäure auf 115° (ZININ, *A.* 137, 376); oder beim blofsen Aufkochen mit HBr oder HJ (WERIGO, *A.* 165, 202). Beim Behandeln von Azobenzol oder Azoxybenzol mit Alkohol und schwefliger Säure entsteht sofort schwefelsaures Benzidin (ZININ, *A.* 85, 328). Beim Erhitzen von Azoxybenzol mit HJ (SENDZIUK, *Z.* 1870, 267). Beim Erhitzen von Azobenzol mit Aceton uud $ZnCl_2$ (ENGLER, SCHESTOPAL, *B.* 20, 482). — *Darstellung.* Man behandelt p-Dinitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure. — Man versetzt die Lösung von 70 g Azobenzol in heifsem Alkohol allmählich mit einer Lösung von 53 g Zinn in koncentrirter Salzsäure, destillirt den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure. Hierdurch wird Benzidinsulfat gefällt, während das isomere δ-Diamidodiphenyl in Lösung geht. Das Benzidinsulfat wird mit NH_3 zerlegt und das freie Benzidin aus Wasser umkrystallisirt (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 330). — Grofse, glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 122° (WALD, *B.* 10, 139). Siedet weit oberhalb 360° unter theilweiser Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Giebt, beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, viel Chinon. Versetzt man eine Lösung von Benzidin in CS_2 mit ganz verdünntem Bromwasser, so färbt sich das Bromwasser intensiv blau, dann intensiv grün, und durch mehr Bromwasser wird dann die wässerige Schicht farblos, während der Schwefelkohlenstoff sich tief dunkelroth färbt. (Empfindliche Reaktion.) Lässt man Brom auf eine Lösung von Benzidin in viel Salzsäure oder HBr einwirken, so entsteht Tetrabrombenzidin (CLAUS, RISLER, *B.* 14, 82). Chlor- und Jodwasser wirken wie Bromwasser; mit Chlorwasser erhält man schliefslich ein rothes Pulver $C_{12}H_7Cl_3N_2O$, das sich nicht in Wasser, aber in Aether, heifsem Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol löst und beim Erhitzen verpufft (CLAUS, RISLER). Beim Behandeln des salpetersauren Salzes mit salpetriger Säure entsteht ein Diazoderivat, welches beim Kochen mit Wasser in γ-Diphenol $OH.C_6H_4.C_6H_4.OH$ übergeht. Beim Erhitzen mit überschüssigem $SbCl_5$ auf 160—360° entsteht Perchlorbenzol, neben wenig Perchlordiphenyl (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2874). Beim Erhitzen eines Gemenges aus Benzidin, Nitrobenzol (oder Amidophenol) Glycerin und Vitriolöl entsteht α-Dichinolylin $C_{18}H_{12}N_2$. Verbindet sich direkt mit Cyan, mit Aldehyden u. s. w. Zum Nachweise des Benzidins eignet sich das Sulfat und besonders das Chromat. Selbst stark verdünnte, wässerige Benzidinlösungen geben noch mit $K_2Cr_2O_7$ einen starken, tiefblauen Niederschlag (JULIUS, *M.* 5, 194). In einer wässerigen Benzidinlösung erzeugt rothes Blutlaugensalz sofort einen dunkelblauen Niederschlag (sehr empfindliche Reaktion) (BARZILOWSKY, *Ж.* 17, 366). Zweisäurige Base.

Salze: ZININ. — $C_{12}H_{12}N_2.2HCl$. Dünne, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol. Zerfällt durch viel Wasser in HCl und das basische Salz $C_{12}H_{12}N_2.HCl$, das in langen Nadeln krystallisirt und sich schwer in Wasser, aber

leicht in verdünnter Salzsäure löst (SCHMIDT, SCHULTZ). — $C_{12}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich leicht beim Kochen mit Wasser. — $C_{12}H_{12}N_2.H_2SO_4$. Glänzende, kleine Schuppen, fast unlöslich in siedendem Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{12}N_2.H_2CrO_4$. Tiefblauer Niederschlag, aus verfilzten Nadeln bestehend (JULIUS, *M.* 5, 193) (charakteristisch). — Oxalat $C_{12}H_{12}N_2.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Citrat $3(C_{12}H_{12}N_2) + 2(C_6H_8O_7)$. Amorphes Pulver. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Eisessig; unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol (SCHNEIDER, *B.* 21, 664).

Cyanid $C_{12}H_{12}N_2(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Benzidin und längerem Stehen der Lösung (WITTENSTEIN, *B.* 3, 723). — Amorphes, rothes Pulver. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol, leichter in Ligroïn. Zerfällt, beim Behandeln mit Säuren, in Benzidin und Oxalsäure.

Alloxanbenzidindisulfit $C_{12}H_{12}N_2 + 2H_2SO_3 + 2C_4H_2N_2O_4 + H_2O$. Perlmutterglänzende, trikline (BARTALINI, *A.* 248, 149) Prismen (PELLIZZARI, *A.* 248, 149).

Chlordiamidodiphenyl $C_{12}H_{11}ClN_2 = NH_2.C_6H_4.C_6H_3Cl.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Chlorazobenzol $C_6H_5.N_2.C_6H_4Cl$ mit $SnCl_2$ und etwas H_2SO_4, in der Kälte (MENTHA, HEUMANN, *B.* 19, 2971). — $C_{12}H_{11}ClN_2.2HCl$. Nadeln.

s-Dichlorbenzidine $C_{12}H_{10}Cl_2N_2 = C_6H_3Cl(NH_2).C_6H_3Cl(NH_2)$. a. m-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlorhydrazobenzol (erhalten durch Reduktion von m-$C_6H_4Cl.NO_2$) mit Salzsäure (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1625). Beim Behandeln von m-Dichlorazobenzol $(C_6H_4Cl.N=)_2$ mit $SnCl_2$ (G. SCHULTZ, *B.* 17, 465). — Kleine, flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. — $C_{12}H_{10}Cl_2N_2.2HCl$. Kleine Blättchen; ziemlich löslich in Wasser. — $C_{12}H_{10}Cl_2N_2.2HCl.PtCl_4$. Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen.

b. p-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Dichlorazobenzol $C_6H_4Cl.N:N.C_6H_4Cl$ mit Zinnchlorür (G. SCHULTZ, *B.* 17, 464). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 60°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Wird von Eisenchlorid blutroth gefärbt. — $C_{12}H_{10}Cl_2N_2.H_2SO_4$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

s-Dibrombenzidine $C_{12}H_{10}Br_2N_2 = C_6H_3Br(NH_2).C_6H_3Br(NH_2)$. a. m-Dibrombenzidin. *Bildung.* Beim Kochen von Dibromhydrazobenzol (dargestellt aus m-$C_6H_4Br.NO_2$) mit Salzsäure (GABRIEL, *B.* 9, 1407). — Rhombische Kryställchen. Schmelzp.: 151,5—152°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether, Benzol, schwer in CS_2. — $C_{12}H_{10}Br_2N_2.2HCl$. Schuppen. — $C_{12}H_{10}Br_2N_2.2HCl.PtCl_4$.

b. p-Dibrombenzidin. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von p-Dibromazobenzol $(C_6H_4BrN=)_2$ mit Alkohol, Zinnchlorür und etwas Schwefelsäure (G. SCHULTZ, *B.* 17, 465). — Kleine Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in absolutem Alkohol. Liefert mit Aethylnitrit die Verbindung $C_{12}H_7Br_2N_3$.

Azodibrombenzidin $C_{12}H_7Br_2N_3 = \left.\begin{matrix} C_6H_3Br.N \\ \vdots \\ C_6H_3Br.NH \end{matrix}\right\rangle N$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Dibrombenzidin, in Gegenwart von Alkohol (G. SCHULTZ, *B.* 17, 466). — Glänzende, braunviolette Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 206°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

c. Ein isomeres Dibrombenzidin $C_{12}H_{10}Br_2N_2$ wird, bei der Reduktion von Dibromdinitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure, erhalten (FITTIG, *A.* 132, 207). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 89°. Schwache Base. — $C_{12}H_{10}Br_2N_2.2HCl$. Kleine Prismen. Scheidet, mit Wasser in Berührung, freies Dibrombenzidin ab.

Tetrabrombenzidin $C_{12}H_8Br_4N_2$. *Bildung.* Man trägt Brom in eine Lösung von 1 Thl. Benzidin in 25 Thln. Bromwasserstoffsäure ein (CLAUS, RISLER, *B.* 14, 86). — Sublimirt in feinen glänzenden Nädelchen. Schmelzp.: 284—286°. Unlöslich in Wasser und Säuren; löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol.

Dinitrobenzidin $C_{12}H_{10}N_4O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH_2).C_6H_3(NO_2)(NH_2)$. a. o-Verbindung ($NO_2 : NH_2 - NO_2 : NH_2 = 3:4 - 3':4'$). *Bildung.* Durch Kochen von Dinitroacetbenzidin mit koncentrirter Kalilauge (STRAKOSCH, *B.* 5, 237). Entsteht, neben dem isomeren Dinitrobenzidin, beim Erwärmen von Diphtalimidodinitrodiphenyl mit (6—10 Thln.) Vitriolöl auf 130° (BANDROWSKI, *M.* 8, 471). — Rothe, halbkugelförmige Krystallaggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 218—221° (B.). Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Phenol (BRUNNER, WITT, *B.* 20, 1024). Löslich in Aether. Wird aus der Lösung in koncentrirten Säuren durch Wasser gefällt. Geht, beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür, in Diamidobenzidin über. Mit HNO_2 und Alkohol entsteht m-Dinitrodiphenyl. — $C_{12}H_{10}N_4O_4.HCl$. Dunkelgelbe Blättchen. Verliert beim Erwärmen oder beim Behandeln mit Wasser alle Salzsäure.

b. Isodinitrobenzidin. *Bildung.* Entsteht, neben o-Dinitrobenzidin, beim Erwärmen von Diphtalimidodinitrodiphenyl mit 6—10 Thln. Vitriolöl auf 130° (BANDROWSKI, *M.* 8, 472). — Safrangelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196—197°. Löst sich in Alkohol und in verdünnten Säuren leichter als o-Dinitrobenzidin.

Tetramethylbenzidin $C_{16}H_{20}N_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit 3—4 Thln. Vitriolöl auf 180—210° (MICHLER, PATTINSON, *B.* 14, 2161). $2C_6H_5.N(CH_3)_2 + H_2SO_4 = C_{16}H_{20}N_2 + SO_2 + 2H_2O$. Beim Erwärmen von Dimethylanilin mit PbO_2 und verdünnter H_2SO_4 auf 100° (M., P., *B.* 17, 115). Entsteht auch beim Erhitzen von Dimethylanilin mit $AlCl_3$ an der Luft (GIRAUD, *Bl.* [3] 1, 692). Beim Erhitzen von Benzidin mit Methyljodid und Holzgeist auf 120° entsteht das Jodmethylat $C_{16}H_{20}N_2.CH_3J$, das, mit Natronkalk erhitzt, Tetramethylbenzidin ausgiebt (MICHLER, PATTINSON). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Siedet oberhalb 360°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid, $CuCl_2$ oder $K_2Cr_2O_7$ eine Grünfärbung. — $C_{16}H_{20}N_2.2HCl$. Feine Nadeln, schwer löslich in Wasser. — $C_{16}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$. — $C_{16}H_{20}N_2.2HBr$. Nadeln. — $C_{16}H_{20}N_2.2HJ$. Nadeln.

Dinitrotetramethylbenzidin $C_{16}H_{18}(NO_2)_2N_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Tetramethylbenzidin mit Natriumnitritlösung (MICHLER, PATTINSON, *B.* 14, 2164; 17, 118). — Gelbrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°.

Tetranitrodimethylbenzidin (?) $C_{14}H_{12}N_6O_8 = NH(CH_3).C_6H_2(NO_2)_2.C_6H_2(NO_2)_2.NH(CH_3)$. *Bildung.* Beim Kochen von Trinitromethylanilin $C_6H_3(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3$ mit wenig Phenol (MERTENS, *B.* 19, 2127). — Rothe, feine Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 200°. Wenig löslich in kochendem Phenol. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Beim Kochen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Trinitromethylanilin $C_6H_3(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3$.

Nach ROMBURGH (*R.* 5, 243) ist das Bd. II, S. 246 beschriebene Isodinitrodimethylanilin **Tetranitro-Tetramethylbenzidin** $N(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2)_2.C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3)_2$. Man erhält es auch beim Behandeln von Tetramethylbenzidin $C_{12}H_8[N(CH_3)_2]_2$ mit verdünnter HNO_3. Danach wäre das daraus durch Oxydation entstehende Trinitromethylanilin (siehe Bd. II, S. 242) als **Hexanitrodimethylbenzidin** $NH(CH_3).C_6H(NO_2)_3.C_6H(NO_2)_3.NH(CH_3)$ aufzufassen.

Diamidotetramethylbenzidin $C_{16}H_{22}N_4 = C_{16}H_{18}(NH_2)_2N_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrotetramethylbenzidin mit Zinn und Salzsäure (MICHLER, PATTINSON, *B.* 14, 2164; 17, 118). — Dem Benzidin sehr ähnliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Mit Kaliumchromat und Braunstein entsteht, in der salzsauren Lösung, eine braunrothe Färbung. — $C_{16}H_{22}N_4.2HCl$ (bei 110°). Nadeln, schwer löslich in Wasser. — $C_{16}H_{22}N_4.2HCl.PtCl_4$. Hellgelbes Pulver. — $C_{16}H_{22}N_4.2HJ$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Pentamethylbenzidin. Das Jodür $C_{12}H_8[N(CH_3)_2]_2.CH_3J$ entsteht aus Benzidin, Methyljodid und Holzgeist bei 120° (MICHLER, PATTINSON). Es krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln und löst sich ziemlich schwer in heifsem Wasser. Schmelzp.: 263°. Wird von NH_3 nicht verändert. Löst sich leicht in Salzsäure. Giebt mit Eisenchlorid oder $K_2Cr_2O_7$ keine Färbung. Liefert bei der Destillation über (2 Thln.) Natronkalk Tetramethylbenzidin. — $C_{16}H_{20}N_2.CH_3Cl$. Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 228°. — $C_{16}H_{20}N_2.CH_3Cl.HCl.PtCl_4$.

Diäthylbenzidin $C_{16}H_{20}N_2 = C_{12}H_8(NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Das Jodür dieser Base entsteht beim Erhitzen von Benzidin mit Aethyljodid und Alkohol auf 100° (P. HOFMANN, *A.* 115, 365). — Die freie Base ähnelt dem Benzidin. Sie schmilzt bei 65°. $C_{16}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$. Krystallinisch; schwer löslich.

Teträthylbenzidin $C_{20}H_{28}N_2 = C_{12}H_8[N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Diäthylbenzidin mit Aethyljodid (P. HOFMANN). Entsteht auch beim Behandeln von Diäthylanilin mit verdünnter Schwefelsäure und PbO_2 oder beim Erhitzen mit 4 Thln. Vitriolöl auf 180—210° (MICHLER, PATTINSON, *B.* 14, 2166). — Gekrümmte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid oder Kaliumchromat eine grüne Färbung. Eine salzsaure Lösung der Base giebt mit Natriumnitrit eine bei 88° schmelzende Verbindung, die aus Alkohol in rothen Nadeln krystallisirt. Verbindet sich nur sehr langsam mit Aethyljodid, sehr leicht mit Methyljodid. — $C_{20}H_{28}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Dimethylteträthylbenzidinjodid $C_{22}H_{34}N_2J_2 = C_{12}H_8N_2(CH_3)_2(C_2H_5)_4J_2$. *Bildung.* Aus Teträthylbenzidin und Methyljodid (P. HOFMANN). — Lange Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, leicht in siedendem Wasser. Wird von NH_3 nicht angegriffen. Mit Silberoxyd entsteht die stark alkalische, freie Base. — $C_{22}H_{34}N_2Cl_2.PtCl_4$. Fast unlöslich in Wasser; krystallisirt aus kochender, koncentrirter Salzsäure in Nadeln.

Dinitrophenylbenzidin $C_{18}H_{14}N_4O_4 = NH_2.C_{12}H_8.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Benzidin mit (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol und Alkohol (WILLGERODT, *B.* 9, 981). — Lange, bräunliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 245°. Leicht löslich in heifsem Eisessig. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Di-dinitrophenylbenzidin $C_{24}H_{16}N_6O_8 = C_{12}H_8[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$. a. o-Nitroderivat. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Benzidinlösung mit o-Chlordinitrobenzol (SCHÖPFF, *B.* 22, 904). — Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 240°.

b. m-Nitroderivat. *Bildung.* Aus Benzidin, (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol und Alkohol bei 100—150° (WILLGERODT). — Gelbes Pulver. Schmilzt oberhalb 330°. Schwer löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich mit violetter Farbe in Vitriolöl.

Diformylbenzidin $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_{12}H_8(NH.CHO)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzidin oder Hydrazobenzol mit Ameisensäure (STERN, *B.* 17, 379). — Krystallpulver (aus siedendem Nitrobenzol). Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Acetbenzidin $C_{14}H_{14}N_2O = NH_2.C_{12}H_8.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Entsteht, neben Diacetbenzidin, bei längerem Kochen von 50 g Benzidin mit 500 ccm Eisessig (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 332). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 199°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Verbindet sich mit Säuren zu sehr schwer löslichen, amorphen oder gelatinösen Verbindungen.

Diacetbenzidin $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{12}H_8(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Siehe Acetbenzidin (STRAKOSCH, *B.* 5, 236). — Nadeln. Schmelzp.: 317° (SCHMIDT, SCHULTZ). Sublimirt nicht unzersetzt. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Dinitrodiacetbenzidin $C_{16}H_{14}N_4O_6 = C_{12}H_6(NO_2)_2.(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Durch Auflösen von 1 Thl. Diacetbenzidin in 10 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (STRAKOSCH; BRUNNER, WITT, *B.* 20, 1024). — Hellgelbes Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Ziemlich löslich in heifsem Alkohol und Aether.

Carbonylbenzidin $C_{13}H_{10}N_2O = C_{12}H_8.N_2H_2.CO$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Lösung von Benzidin in $CHCl_3$ (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 14, 2178). — Amorph. Beginnt bei 250° sich zu bräunen. Sublimirt oberhalb 300° unter theilweiser Verkohlung.

Diphenylendicarbimid (Diphenylendiisocyanat) $C_{14}H_8N_2O_2 = CO:N.C_6H_4.C_6H_4.N:CO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzidin bei 230—250° in einem Strome von $COCl_2$ (SNAPE, *Soc.* 49, 255). Man destillirt das Produkt in einem Strome von $COCl_2$ bei 310° ab. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 122°. Löslich in Aether. Verbindet sich direkt mit Alkoholen.

p-**Diphenylendicarbaminsäure** $C_{14}H_{12}N_2O_4 = CO_2H.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.CO_2H$

Diäthylester (Diphenylendiurethan) $C_{18}H_{20}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diphenylendicarbimid mit Alkohol; aus Benzidin und Chlorameisensäureäthylester (SNAPE, *Soc.* 49, 256). — Federförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 226—230°.

Diphenylester $C_{26}H_{20}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_4(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylendicarbimid und Phenol (SNAPE). — Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Diphenyldiphenylendiharnstoff $C_{26}H_{22}N_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5 \\ C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Durch Zusammengiefsen einer ätherischen Lösung von Benzidin mit 2 Mol. Phenylcarbimid (KÜHN, *B.* 18, 1478). — Nadeln (aus Anilin). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich.

Benzidin und Harnstoff verbinden sich bei 100—120°, unter Entwickelung von NH_3, zu einem Körper $C_{14}H_{14}N_4O_2 = C_{12}H_{12}N_2 + 2CH_4N_2O - 2NH_3$ (SCHIFF, *B.* 11, 833). — Derselbe ist krystallinisch und unlöslich.

Thiocarbobenzidin $C_{13}H_{10}N_2S = C_{12}H_8.N_2H_2.CS$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzidin mit CS_2 und Alkohol (BORODIN, *J.* 1860, 356). — Krystallpulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unzersetzt löslich in Vitriolöl. Giebt mit HCl oder P_2O_5 kein Senföl. — STRAKOSCH (*B.* 5, 240) erhielt, neben Thiocarbobenzidin, einen isomeren, in heifsem Alkohol löslichen, mikrokrystallinischen Körper.

Benzidinallylsenföl $C_{20}H_{22}N_4S_2 = C_{12}H_8(NH.CS.NH.C_3H_5)_2$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen Nadeln (SCHIFF, *B.* 11, 833).

Oxalylbenzidin $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_{12}H_8.N_2H_2.C_2O_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von oxalsaurem Benzidin auf 200—210° (BORODIN, *J.* 1860, 356). — Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien und Säuren. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Oxalsäure und Benzidin.

Citrobenzidylsäure $C_{18}H_{16}N_2O_5 = CO_2H.C_3H_4(OH)(CO.HN)_2.C_{12}H_8$. *Bildung.* Bei 4—5stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Citronensäure mit (1 Mol.) Benzidin auf 140—150°

(SCHNEIDER, *B.* 21, 663). Die erkaltete Masse wird, durch Kochen mit Wasser, von Benzidin befreit und dann durch anhaltendes Kochen mit alkoholhaltigem Wasser gelöst. — Krystallinisches Pulver. Verkohlt oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in warmem Eisessig, sehr schwer in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Leicht löslich in Alkalien. — $Ag.C_{18}H_{15}N_2O_5$. Amorph.

Dibenzoylbenzidin $C_{26}H_{20}N_2O_2 = (-C_6H_4.NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzidin oder von Hydrazobenzol mit Benzoylchlorid (STERN, *B.* 17, 379). — Nadeln (aus kochendem Nitrobenzol). Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Dibenzoyldibrombenzidin $C_{26}H_{18}Br_2N_2O_2 = (-C_6H_3Br.NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrombenzidin (Schmelzp.: 89°) mit Benzoylchlorid (LELLMANN, *B.* 15, 2835, 2838). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Kühlt man die geschmolzene Substanz rasch ab, so erstarrt sie und schmilzt jetzt, bei erneutem Erhitzen, bei 99°. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch Erhitzen auf 130° erhöht sich der Schmelzpunkt wieder auf 195°.

Diphtalimidodiphenyl $C_{28}H_{16}N_2O_4 = \begin{matrix} C_8H_4O_2:N.C_6H_4 \\ C_8H_4O_2:N.C_6H_4 \end{matrix}$. a. pp-Derivat. *Bildung.* Aus Benzidin und Phtalsäureanhydrid (GABRIEL, *B.* 11, 2262). Entsteht, neben dem op-Derivat, bei 2—3stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Hydrazobenzol mit (2 Mol.) Phtalsäureanhydrid auf 120—130° (BANDROWSKI, *B.* 17, 1181). Durch Alkohol und Benzol wird das op-Derivat ausgezogen und das rückständige pp-Derivat aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt. — Gelbe, seideglänzende, spiefsige Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 360°. Sublimirt fast unzersetzt im Kohlensäurestrome. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch Erwärmen mit Vitriolöl glatt in Phtalsäure und Benzidin gespalten.

b. op- (?) Derivat. *Bildung.* Siehe das pp-Derivat (BANDROWSKI, *B.* 17, 1183). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—195°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Diphtalimidodibromdiphenyl $C_{28}H_{14}Br_2N_2O_4 = (C_8H_4O_2)_2N_2(C_6H_3Br)_2$. *Bildung.* Aus Dibrombenzidin und Phtalsäureanhydrid (GABRIEL, *B.* 11, 2262). — Feine Krystalle (aus kochendem Eisessig). Kaum löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Diphtalimidodinitrodiphenyl $C_{28}H_{14}N_4O_8 = (C_8H_4O_2)_2.N_2(C_6H_3.NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Diphtalimidodiphenyl in rauchender Salpetersäure (BANDROWSKI, *B.* 17, 1182). — Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich leicht in Nitrobenzol und wird daraus, durch Alkohol, in kleinen, weifsgelben Krystallen gefällt. Wird durch Erwärmen mit Vitriolöl in Phtalsäure und zwei Dinitrobenzidine (Schmelzp.: 218—221° und 196—197°) zerlegt.

Benzidylopiansäure $C_{32}H_{28}N_2O_8$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von 2 Mol. Opiansäure mit (1 Mol.) Benzidin und Wasser (BISTRZYCKI, *B.* 21, 2522). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt nicht bei 320°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in heifser, verdünnter Natronlauge.

Benzidin und Aldehyde (SCHIFF, *B.* 11, 832). **Diäthylidenbenzidin** $C_{16}H_{16}N_2 = C_{12}H_8(N:CH.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Acetaldehyd und Benzidin. — Schwer lösliches Krystallmehl. — $(C_{16}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Oenanthylidenbenzidin $C_{12}H_8(N.C_7H_{14})_2$ (?). Schmelzp.: 113—115°. Sehr löslich in Benzol und Aether.

Furfurobenzidin $C_{22}H_{16}N_2O_2 = C_{12}H_8(N.C_5H_4O)_2$. *Darstellung.* Man lässt die Lösung von 1 Thl. Furfurol und 1 Thl. Benzidin in 50 Thln. Alkohol 12 Stunden lang stehen (SCHIFF, *A.* 201, 361). — Kleine, hellgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, reichlich in Benzol. Verbindet sich mit Säuren zu sehr unbeständigen Salzen, deren Lösung karmoisinroth ist. — $C_{12}H_{12}N_2.2C_5H_4O_2.2HCl$ (?). Kupferglänzende Blättchen. — $C_{22}H_{16}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$ (?). Gelbes Krystallpulver etwas löslich in Alkohol.

Benzidindifuranilinhydrochlorid $2C_5H_4O_2 + C_{12}H_{12}N_2 + 2C_6H_5.NH_2 + 2HCl$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von (2 Mol.) Furfurol, (1 Mol.) Benzidin und (2 Mol.) salzsaurem Anilin (SCHIFF, *A.* 239, 357). — Dunkelbronzefarbene Krystalle. Löst sich in Weingeist mit violetter Farbe.

Mit **Glyoxal** verbindet sich Benzidin ohne Wasseraustritt. Die Verbindung $C_{12}H_{12}N_2.C_2H_2O_2$ bildet ein in gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig lösliches, gelbliches Krystallmehl. Sie löst sich in Vitriolöl mit indigblauer Farbe (SCHIFF, *B.* 11, 832).

Benzylidenbenzidin $C_{12}H_8(N.C_7H_6)_2$ (?). *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Benzidin (SCHIFF, *B.* 11, 832). Entsteht auch beim Erhitzen von Azobenzol mit Bittermandelöl und $ZnCl_2$ auf 100—140° (BARZILOWSKY, *Ж.* 17, 366). — Grofse silberglänzende Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 231—232°.

Dicinnamolbenzidin $C_{30}H_{24}N_2 = C_{12}H_8(N.C_9H_8)_2$. *Bildung.* Aus Zimmtaldehyd und Benzidin (SCHIFF, *A.* 239, 385). — Grofse, glänzende Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 260—261°. — $C_{30}H_{24}N_2.2HCl$. Kleine rothe Prismen (aus Alkohol).

p-**Dioxybenzidin** (Diphenyldihydroxylamin) $C_{12}H_{12}N_2O_2 = NH(OH).C_6H_4.C_6H_4.NH(OH)$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Kochen der Verbindung $NH(OH).C_6H_4.N_2Cl$ (aus Nitrosophenylglycin und alkoholischer Salzsäure bereitet) mit Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2477). — Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von Sn + HCl glatt in Benzidin umgewandelt.

Benzidinsulfonsäure $C_{12}H_{12}N_2SO_3$. a. Säure $NH_2.C_6H_4.C_6H_3(NH_2).SO_3H = C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Uebersättigen einer ammoniakalischen Lösung von Azobenzolsulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2SO_3$ mit H_2S, Koncentriren der Lösung und Fällen mit Salzsäure (GRIESS, *A.* 154, 213). — Fahlgelbe Nadeln oder schmale Blättchen (aus heifsem Wasser). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, etwas leichter in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit freien Alkalien, in Benzidin und Schwefelsäure. — $Ba(C_{12}H_{11}N_2SO_3)_2$. Hellgelbe, glänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Weil die Azobenzolsulfonsäure, aus welcher diese Benzidinsulfonsäure entsteht, ein p-Derivat ist, diese aber meist keiner molekularen Umwandlung unterliegen, so ist die vorliegende Säure wohl als Hydrazobenzolsulfonsäure anzusprechen (G. SCHULTZ, *A.* 207, 313).

b. Säure $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Azobenzol mit Alkohol und viel $NH_4.HSO_3$, im Rohr, auf 100° (SPIEGEL, *B.* 18, 1481). — Wird aus der Lösung der Salze, durch HCl, als gelatinöser Niederschlag, erhalten.

Benzidindisulfonsäure $C_{12}H_{12}N_2S_2O_6 = (NH_2)_2.C_{12}H_6(SO_3H)_2$. *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen von 1 Thl. Benzidin mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 170°, neben einer kleinen Menge einer isomeren (?) Säure (GRIESS, *B.* 14, 300). — Sehr kleine Blättchen. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Bromwasser grün gefärbt. Salpetrige Säure erzeugt Tetrazodiphenyldisulfonsäure. — $Ba.C_{12}H_{10}N_2S_2O_6 + 5H_2O$. Dünne, glänzende Blättchen. Wird das auf 150° erhitzte Salz mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser gekocht, so verwandelt es sich in kurze, dicke Nadeln, die nur $2H_2O$ enthalten. — Wahrscheinlich ist die Hydrazobenzoldisulfonsäure (s. d.), wegen ihres Verhaltens gegen salpetrige Säure, als Benzidindisulfonsäure anzusprechen.

4. **Diphenylin** (β-Benzidin) $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2(NH_2:NH_2 = 2:4')$. Beim Behandeln von Isodinitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure (SCHULTZ, *B.* 9, 548). Entsteht, neben Benzidin, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Azobenzol mit Zinn und Salzsäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 330, 354). Beim Glühen von Diamido-p-Diphenylcarbonsäure $C_6H_4(NH_2).C_6H_3(NH_2).CO_2H$ mit Kalk (STRASSER, SCHULTZ, *A.* 210, 193). — *Darstellung.* Siehe Benzidin (S. 1036). Das Filtrat vom Benzidinsulfat fällt man mit Natron und schüttelt mit Benzol aus. Man schüttelt die Benzollösung mit Salzsäure und verdampft die saure Lösung. Es krystallisirt zunächst salzsaures Diphenylin aus (O. W. FISCHER, *M.* 6, 547). Die späteren Krystallisationen behandelt man mit Natron und Aether, verdunstet die ätherische Lösung und fraktionnirt den Rückstand (SCHULTZ). Man behandelt Isoamidonitrodiphenyl mit Zinnchlorür. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 45°; destillirt unzersetzt bei 363°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt, beim Behandeln mit Aethylnitrit, Diphenyl und beim Behandeln mit wässeriger salpetriger Säure δ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ (Schmelzp.: 161°). Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. — $C_{12}H_{12}N_2.HCl$. Blättchen. Bildungswärme = 27 Cal.; Lösungswärme = — 7,5 Cal. (PETIT, *Ph. Ch.* 3, 236). — $C_{12}H_{12}N_2.2HCl$ (FISCHER). Aeufserst leicht löslich in Wasser. Bildungswärme = 48,9 Cal. (PETIT). Giebt mit $PtCl_4$, selbst nach Zusatz von Alkohol und Aether, keinen Niederschlag. — $C_{12}H_{12}N_2.H_2SO_4$. Trikline (FOCK, *J.* 1882, 551) Prismen; in Wasser überaus leicht löslich (Unterschied von Benzidin). Giebt, beim vorsichtigen Versetzen mit Alkali, einen Niederschlag von basischem Salz $(C_{12}H_{12}N_2)_2.H_2SO_4$, der sich in Wasser ziemlich leicht und sehr leicht in Säuren löst.

Diacetylderivat $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{12}H_{10}N_2(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diphenylin mit Essigsäureanhydrid (SCHMIDT, SCHULTZ). — Krystalle. Schmelzp.: 202°.

5. γ-**Benzidin** $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ $(NH_2:NH_2 = 2:2')$ (?). *Bildung.* Bei monatelangem Behandeln von Dibromdiamidodiphenyl (dargestellt durch Reduktion von p-Dibromdinitrodiphenyl) mit 5procentigem Natriumamalgam (STRASSER, SCHULTZ, *A.* 210, 194). — Terpentinartige Masse. Siedet oberhalb 360°. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Giebt mit Chlorwasser einen schmutziggrünen, mit Bromwasser einen weissen und

mit Chlorkalk einen rothen Niederschlag. Wird nicht gefällt durch $PtCl_4$. Das Sulfat ist amorph.

6. **Isobenzidin.** *Bildung.* Beim Durchleiten von Anilindämpfen durch ein glühendes Rohr (BERNTHSEN, *B.* 19, 421). Man löst die über 200° siedenden Antheile des Destillates in Aether, fällt die Lösung durch Salzsäuregas und löst den abfiltrirten Niederschlag in verdünnter heifser Salzsäure. Die Lösung wird mit NaOH übersättigt, dann destillirt und die später übergehenden festen Antheile besonders aufgefangen. — Irisirende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Chlorwasser erzeugt, in der wässerigen Lösung, erst eine grüne Färbung und dann einen braunen Niederschlag. Löst sich sehr schwer in CS_2; die Lösung wird durch Brom roth gefärbt. — $C_{12}H_{12}N_2.2HCl$. Kleine Blättchen. Ziemlich schwer löslich. — das Sulfat ist schwer löslich.

7. **Diamidoacenaphten** $C_{12}H_8(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Dinitroacenaphten mit Sn und HCl (QUINCKE, *B.* 21, 1459). — Höchst unbeständige Nädelchen. — $C_{12}H_{12}N_2.2HCl$. — $C_{12}H_{12}N_2.2HJ$.

8. **α-Dipikolyl.** *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in, auf 80—90° erhitztes, α-Pikolin (AHRENS, *B.* 21, 2930). — Sehr zerfliefsliche Nadeln. Siedep.: 295—298°. $C_{12}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Blättchen oder Krystallpulver. Sehr schwer löslich in reinem Wasser, leicht in konc. HCl. — $C_{12}H_{12}N_2.HCl.AuCl_3$. Kleine Warzen (aus konc. HCl).

9. **Naphtyläthenylamidin** $C_{10}H_7.CH_2.C(NH).NH_2$.

Naphtyläthenyldiphenylamidin $C_{24}H_{20}N_2 = C_{10}H_7.CH_2.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemenges aus 3 Mol. α-Naphtylessigsäure $C_{10}H_7.CH_2.CO_2H$ und 6 Mol. Anilin mit 2 Mol. $POCl_3$ (BÖSSNECK, *B.* 16, 642). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 130,5°. Löslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

10. **Amidodiphenylamin** s. S. 903.

11. **Aethenylnaphtylamidin** s. Bd. II, S. 399.

12. **Base** $C_{12}H_{11}ClN_2 = CH_3.C_6H_3\left\langle{N:C.CH_2 \atop N:C.CHCl}\right\rangle CH_2$ ($CH_3:N_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Das Hydrochlorid fällt aus beim Eingiefsen einer Lösung von (a-)o-Toluylendiamin in verdünnter HCl in eine wässerige Lösung des Natriumsalzes des 1,2-Chlordiketopentamethylens $C_5H_5ClO_2$ (HANTZSCH, *B.* 22, 1262). — $C_{12}H_{11}ClN_2.HCl + 2H_2O$. Braunrother Niederschlag.

13. **Oxyhydrazobenzol** $C_{12}H_{12}N_2O$ s. d.

14. **p-Tolylmethyloxypyrimidin** $C_{12}H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_4.C\left\langle{N.C(CH_3) \atop N:C(OH)}\right\rangle CH$. *Bildung.* Beim Vermischen von 1 Mol. salzsaurem p-Tolenylamidin mit 1 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Natronlauge (von 10%) (GLOCK, *B.* 21, 2658). $CH_3.C_6H_4.C(NH).NH_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{12}H_{12}N_2O + C_2H_5.OH + H_2O$. — Lange, starkglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 216°. Leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, unlöslich in Wasser. — $(C_{12}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Feine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 241°. — $(C_{12}H_{12}N_2O)_2.H_2Cr_2O_7 + 7H_2O$. Gelbe, glänzende Blätter. Schmilzt gegen 170°. — Pikrat $C_{12}H_{12}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 196°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

15. **Aethylphenyloxypyrimidin** $C_{12}H_{12}N_2O = C_2H_5.C\left\langle{N.C(C_6H_5) \atop N:C(OH)}\right\rangle CH$. *Bildung.* Aus salzsaurem Propionamidin, Benzoylessigsäureester und Natronlauge (PINNER, *B.* 22, 1621). — Lange, dünne, stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 238°. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol.

16. **Benzylmethyloxypyrimidin** $C_6H_5.CH_2.C\left\langle{N.C(CH_3) \atop N:C(OH)}\right\rangle CH$. *Bildung.* Aus salzsaurem Phenylacetamidin, Acetessigsäureester, Natronlauge (und Alkohol) (PINNER, *B.* 22, 1622). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 175°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

17. **Phenyldimethyloxypyrimidin** $C_6H_5.C\left\langle{N.C(CH_3) \atop N:C(OH)}\right\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Bei 14tägigem Stehen von salzsaurem Benzamidin mit Methylacetessigsäureester und Natronlauge (PINNER, *B.* 22, 1624). — Lange Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 203°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Eisessig.

4. Basen $C_{13}H_{14}N_2$.

1. **m-Amidophenyllutidin** $NH_2.C_6H_4.C_5H_2N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Glühen des Calciumsalzes der m-Amidophenyllutidindicarbonsäure mit Kalk (LEPETIT, *G.* 17, 471). — Warzen. Schmelzp.: 110°. Reichlich löslich in Aether und Benzol, leicht in Alkohol und in Säuren. $C_{13}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Kleine Nadeln.

Acetylderivat $C_{15}H_{16}N_2O + 2H_2O = NH(C_2H_3O).C_5H_2N(CH_3)_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 72° und ist bei 76° völlig geschmolzen (LEPETIT).

2. **α-Diamidodiphenylmethan** $C_{13}H_{10}(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Dinitrodiphenylmethan (DOER, *B.* 5, 796). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 85°. — Das in kleinen Blättchen krystallisirende salzsaure Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — Das Sulfat bildet Blättchen und löst sich sehr schwer in Alkohol.

Tetranitrodimethyldiamidodiphenylmethan $C_{15}H_{14}N_6O_8 = CH_2[C_6H_2(NO_2)_2.NH.CH_3]_2$ ($CH_2 : NH : NO_2 : NO_2 = 1:4:3:5$). *Bildung.* Beim Kochen des Hexanitroderivates $C_{15}H_{12}N_8O_{12}$ (s. unten) mit Phenol (ROMBURGH, *R.* 7, 231). — Orangefarbene Krystalle. Schmilzt gegen 250° unter Zersetzung. Wenig löslich in Alkohol, Ligroïn und Benzol. Liefert mit rauchender Salpetersäure wieder das Hexanitroderivat $C_{15}H_{12}N_8O_{12}$. Bei der Oxydation durch CrO_3 (und Essigsäure) entsteht $CO[C_6H_2(NO_2)_2.NH_2]_2$.

Hexanitrodimethyldiamidodiphenylmethan $C_{15}H_{12}N_8O_{12} = CH_2[C_6H_2(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3]_2$ ($CH_2 : N : NO_2 : NO_2 = 1:4:3:5$). *Bildung.* Man löst Tetramethyldiamidodiphenylmethan in abgekühlter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und kocht schliefslich auf (ROMBURGH, *R.* 7, 228). — Gelbe Krystalle. Bräunt sich bei 210° und zersetzt sich bei 217—220°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Ziemlich löslich in Aceton. Beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge entweicht Methylamin. Beim Kochen mit Phenol entsteht das Tetranitroderivat $CH_2[C_6H_2(NO_2)_2.NH.CH_3]_2$. Wird von CrO_3 (und Essigsäure) zu Hexanitrodimethyldiamidobenzophenon oxydirt.

Tetramethyldiamidodiphenylmethan $C_{17}H_{22}N_2 = CH_2(C_6H_4.N[CH_3]_2)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Methylenjodid CH_2J_2, Chloroform oder CCl_4 auf Dimethylanilin (HANHART, *B.* 12, 680). Durch Erwärmen von Trichlormethylsulfochlorid mit Dimethylanilin auf 100°. $CCl_3.SO_2Cl + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = CCl_2.(C_6H_4.N[CH_3]_2)_2 + SO_2 + 2HCl$. Es entsteht ein Ketonchlorid, das durch die freiwerdende schweflige Säure zum Theil in die Base $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ übergeführt wird (MICHLER, MORO, *B.* 12, 1170). Entsteht, neben Naphthyldimethylamidosulfon, bei der Einwirkung von α-Naphtalinsulfochlorid auf Dimethylanilin (MICHLER, SALATHÉ, *B.* 12, 1789). Beim Erhitzen von Methylal $CH_2(OCH_3)_2$ mit Dimethylanilin und Chlorzink auf 120° (O. FISCHER, *A.* 206, 117). Entsteht auch beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus Methylal, Dimethylanilin und konc. HCl (TRÖGER, *J. pr.* [2] 36, 237). Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Methylhexylketon (oder Diäthylketon) und $ZnCl_2$ (DÖBNER, PETSCHOW, *A.* 242, 342). Entsteht, neben etwas Trimethylensulfid, beim Behandeln eines Gemisches von Dimethylanilin, CS_2 und Alkohol mit Zinkstaub und HCl (WIERNIK, *B.* 21, 3206; vgl. TRÖGER, *J. pr.* [2] 36, 241). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Dimethylanilin (MICHLER, WALDER, *B.* 14, 2175). Bei der Einwirkung von Phtalsäurechlorid und $ZnCl_2$ auf Dimethylanilin, wahrscheinlich infolge eines Gehaltes des Phtalsäurechlorides an PCl_5 (O. FISCHER, *A.* 206, 106). Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit C_2Cl_6 (oder C_2Cl_4) und $ZnCl_2$ (HEUMANN, WIERNIK, *B.* 20, 2426). Bei mehrstündigem Erwärmen von Dimethylanilin mit Eisessig (REVERDIN, LA HARPE, *B.* 22, 1006). Wird als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Malachitgrün gewonnen (DÖBNER, *B.* 12, 810). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 90—91°. Destillirt unzersetzt; nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Wird durch Spuren von Jod smaragdgrün gefärbt. Giebt bei der Oxydation Chinon $C_6H_4O_2$. Bei anhaltendem Chloriren entsteht Perchlorbenzol. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Chloranil tritt Blaufärbung ein; ebenso beim Behandeln mit PbO_2 und Essigsäure. Löst sich in konc. HNO_3 unter Bildung von $CH_2[C_6H_2(NO_2)_2.NH.CH_3]_2$. — $C_{17}H_{22}N_2.2HCl.PtCl_4$. — $C_{17}H_{22}N_2.2HJ$. Tafeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (DÖBNER). — Pikrat $C_{17}H_{22}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Krystallinisch. Schmelzp.: 178° (TRÖGER).

Verbindung mit m-Dinitrobenzol $(C_{17}H_{22}N_2)_2 + C_6H_4(NO_2)_2$. Granatrothe Krystalle. Schmelzp.: 74° (ROMBURGH, *R.* 7, 227). — Verbindung mit s-Trinitrobenzol $C_{17}H_{22}N_2 + C_6H_3(NO_2)_3$. Lange, dunkelviolette, stark glänzende Nadeln. Schmelzp.: 114° (ROMBURGH).

Hexamethyldiamidodiphenylmethanjodid $C_{19}H_{28}N_2J_2 = CH_2.[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2.(CH_3.J)_2$ entsteht beim Zusammenbringen von Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Methyljodid (MICHLER, MORO). — Gelbe Blättchen. Färbt sich bei 193° grünlich und schmilzt bei 214° unter Zersetzung (DÖBNER, PETSCHOW, *A.* 242, 344). Unlöslich in Aether, leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $C_{19}H_{28}N_2.Cl_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

3. **Base** $CH_2[C_6H_4.NH_2]_2$.

Tetramethylderivat $CCl_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ s. Benzophenon S. 98.

4. **Dipikolylmethan** $CH_2(CH_2.C_5H_4N)_2$. *Bildung.* Bei 10 stündigem Erhitzen auf 280—290° von Pikolin mit 1 Mol. Methylal und etwas $ZnCl_2$ (LADENBURG, *B.* 21, 3100).

Man erwärmt das Produkt mit verdünnter HCl, übersättigt mit Natron, destillirt das überschüssige Pikolin ab und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. — Hellgelbes Oel. Siedep.: 319—323° bei 760 mm; 203—208° bei 50 mm; spec. Gew. = 1,0281 bei 0°. Geht durch Natrium und Alkohol in Dipipekolinmethan $C_{13}H_{26}N_2$ über. — $C_{13}H_{14}N_2.2HCl.4HgCl_2$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in salmiakähnlichen Gebilden oder in Tafeln. Schmelzp.: 161°. — $C_{13}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Glänzende Blätter (aus Wasser). Schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{13}H_{14}N_2.4HCl.3AuCl_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln. Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 160°.

5. **Methylendiphenyldiamin** s. Bd. II, S. 256.

6. **Benzyldimethyloxypyrimidin** $C_{13}H_{14}N_2O = C_6H_5.CH_2.C\langle{N.C(CH_3) \atop N:C(OH)}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Bei 14tägigem Stehen von salzsaurem Phenylacetamidin mit Methylacetessigsäureester, Natronlauge und Alkohol (PINNER, *B.* 22, 1622). — Schmelzp.: 181°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

7. **Phenylmethyläthyloxypyrimidin** $C_{13}H_{14}N_2O = C_6H_5.C\langle{N.C(CH_3) \atop N:C(OH)}\rangle C.C_2H_5$. *Bildung.* Aus salzsaurem Benzenylamidin, Aethylacetessigsäureester und Natronlauge (PINNER, *B.* 22, 1625). — Kurze, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°.

5. Basen $C_{14}H_{16}N_2$.

1. p-**Diamidodibenzyl** (Diamidodiphenyläthan) $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Aus p-Dinitrodibenzyl mit Sn und HCl (STELLING, FITTIG, *A.* 137, 262). — Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 132°. Sublimirt fast unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Goldglänzende Nadeln, sehr unbeständig. — $C_{14}H_{16}N_2.H_2SO_4$. Krystallpulver; schwer löslich in Wasser. — Oxalat $C_{14}H_{16}N_2.C_2H_2O_4$. Krystallpulver; ziemlich schwer löslich in Wasser. — Dioxalat $C_{14}H_{16}N_2.(C_2H_2O_4)_2 + 3H_2O$. Prismatische Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem.

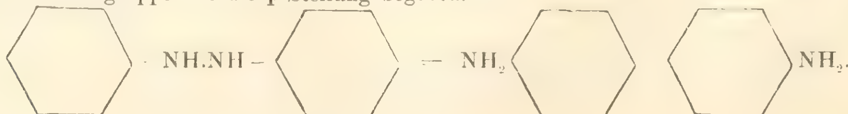
Durch Reduktion des Isodinitrodibenzyls mit Zinn und Salzsäure erhielten FITTIG und STELLING eine äufserst leicht zersetzbase Base.

Tetramethyldiamidodiphenyläthan $C_{18}H_{24}N_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht bei 8tägigem Erwärmen von 188 Thln. Aethylenbromid mit 242 Thln. Dimethylanilin auf dem Wasserbade (SCHOOP, *B.* 13, 2196). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 50°; siedet oberhalb 306°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Ligroïn, in heifsem Holzgeist und Alkohol. Liefert, beim Erwärmen mit Eisenchlorid, Chinon und Aldehyd. Liefert, mit Oxydationsmitteln, keine Farbstoffe (HEUMANN, WIERNIK, *B.* 20, 913). Schwache Base; verbindet sich nicht mit Essigsäure. — $C_{18}H_{24}N_2.2HJ$. Löslich in Wasser und Alkohol. — Dioxalat $C_{18}H_{24}N_2.2C_2H_2O_4$. Krystalle. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser auf 80°, in Oxalsäure und die freie Base. — Pikrat $C_{18}H_{24}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelb; leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in kaltem, in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

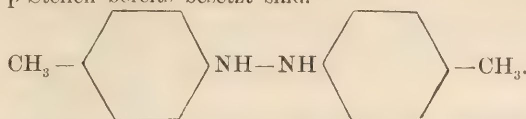
Jodmethylat $C_{19}H_{27}N_2J = J.N(CH_3)_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus 5,5 g p-Diamidodibenzyl, 14 g CH_3J, Holzgeist und etwas KOH bei 150—180° (HEUMANN, WIERNIK, *B.* 20, 912). — Grofse Nadeln. Schwer lölich in Alkohol.

Jodirte Base $C_{18}H_{23}JN_2$. *Bildung.* Beim Behandeln der Base $C_{18}H_{24}N_2$ (s. o.) mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure scheidet sich das, in Aether lösliche, Additionsprodukt $C_{18}H_{23}JN_2.HJ.J_2$ ab. Dasselbe bildet dunkelgrüne, oktaëdrische Krystalle (SCHOOP). — $C_{18}H_{23}JN_2.2HCl.PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2. o-**Diamidoditolyl** (Tolidin) ${CH_3.C_6H_3.NH_2 \atop CH_3.C_6H_3.NH_2}$ ($C_6H_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4$). Gerade wie das Hydrazobenzol $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$, bei der Einwirkung von Säuren, in das isomere Benzidin $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ umgewandelt wird, so können auch die homologen Hydrazotoluole $CH_3.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.CH_3$ in isomere Tolidine übergeführt werden. Aus den drei isomeren Hydrazotoluolen können drei isomere Tolidine entstehen. Beim Hydrazobenzol geht die Umwandlung derart vor sich, dass die beiden Benzolringe sich zu den Amidogruppen in die p-Stellung begeben.



Wollte man eine ähnliche Annahme für die Hydrazotoluole machen, so liefse sich daraus die Konstitution der den Tolidinen zu Grunde liegenden Ditolyle erforschen. Dann aber könnte aus dem p-Hydrazotoluol überhaupt keine isomere zweisäurige Base entstehen, weil die p-Stellen bereits besetzt sind.



Nun kann aber p-Hydrazotoluol doch in ein Tolidin umgewandelt werden, und muss also dabei eine andere Umlagerung stattfinden, wie beim Hydrazobenzol. — Die Konstitution der Tolidine ist daher einstweilen als unbekannt zu betrachten.

Bildung. Durch Einleiten von Unterchlorigsäureanhydrid in eine ätherische Lösung von o-Hydrazotoluol (PETRIEW, *B.* 6, 557). Aus o-Hydrazotoluol und Salzsäure; aus o-Azotoluol mit $SnCl_2$, in alkoholischer Lösung (G. SCHULTZ, *B.* 17, 467). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 129° (GUITERMANN, *B.* 20, 2017). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Liefert mit Aethylnitrit o-Dikresoläthyläther $[CH_3.C_6H_3(OC_2H_5)-]_2$ und m-Ditolyl $(CH_3.C_6H_4-)_2$. — Das Sulfat ist in Wasser schwer löslich und noch schwerer in Alkohol.

Dinitro-o-Tolidin $C_{14}H_{14}N_4O_4 = \frac{CH_3.C_6H_2(NO_2).NH_2}{CH_3.C_6H_2(NO_2).NH_2}$ $(CH_3 : NH_2 : NO_2 = 3:4:5)$. *Bildung.* Aus Dinitrodiacetyltolidin (s. unten) und mäfsig verdünnter H_2SO_4 (GERBER, *B.* 21, 749). — Granatrothe, flache Mandeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 266—267°. Kaum löslich in Wasser, wenig in Alkohol und Eisessig.

Tetramethyldiamido-o-Ditolyl $C_{18}H_{24}N_2 = N(CH_3)_2.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2$. a. *α*-Base. *Bildung.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Dimethyl-o-Toluidin mit 4 Thln. Vitriolöl auf 180—210° (MICHLER, SAMPAIO, *B.* 14, 2169). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Ligroïn und Aether. Die freie Base giebt mit Eisenchlorid eine grüne und mit Kaliumchromat eine gelbe Färbung.

b. *β*-Base. *Bildung.* Beim Behandeln von Dimethyl-o-Toluidin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure; beim Erhitzen von o-Diamidoditolyl mit koncentrirter Salzsäure und Holzgeist auf 180—200° (MICHLER, SAMPAIO). Entsteht auch beim Behandeln von Bromdimethyl-o-Toluidin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, in der Kälte (MICHLER, SAMPAIO). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem. — $C_{18}H_{24}N_2.2HCl$ (bei 110°). Nadeln. — $C_{18}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber, feinkrystallinischer Niederschlag. — $C_{18}H_{24}N_2.2HJ$. Grofse Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser.

Dibromtetramethyldiamido-o-Ditolyl $C_{18}H_{22}Br_2N_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_2Br(CH_3)-]_2$. *Bildung.* Entsteht in sehr geringer Menge beim Erhitzen von Bromdimethyl-o-Toluidin $N(CH_3)_2.C_6H_3Br.CH_3$ mit Vitriolöl auf 200—210° (MICHLER, SAMPAIO). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Ligroïn. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Diformyltolidin $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{14}H_{12}.(NHCHO)_2$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzpunkt: 254° (HOBBS, *B.* 21, 1066).

Diacetyltolidin $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_{14}H_{12}(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Bei 5—6 stündigem Kochen von 1 Thl. o-Tolidin mit 10 Thln. Eisessig (GERBER, *B.* 21, 746; HOBBS, *B.* 21, 1065). Man sublimirt das Produkt oder schmilzt es einige Zeit und krystallisirt es dann aus Alkohol + Phenol um. — Glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 306° (G. SCHULTZ, *B.* 17, 468); 314°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Kaum löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig löslich in kaltem Eisessig, etwas leichter in heifsem; leicht in Phenol.

Dinitrodiacetyltolidin $C_{18}H_{18}N_4O_6 = \frac{CH_3.C_6H_2(NO_2).NH(C_2H_3O)}{CH_3.C_6H_2(NO)_2.NH(C_2H_3O)}$. *Bildung.* Durch allmähliches Eintragen von 10 g Diacetyltolidin in 100 g HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (GERBER,). — Kryställchen (aus Phenol). Zersetzt sich bei 320°, ohne zu schmelzen. Löslich in Phenol, Anilin und Nitrobenzol. Aeufserst schwer löslich in anderen Lösungsmitteln.

Tetracetyltolidin $C_{22}H_{24}N_2O_4 = C_{14}H_{12}[N(C_2H_3O)_2]_2$. *Bildung.* Bei 6 stündigem Erhitzen von (10 g) Diacetyltolidin mit (50 g) Essigsäureanhydrid auf 160—170° (GERBER, *B.* 21, 747). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 211°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in anderen Lösungsmitteln. Zerfällt, beim Erwärmen mit konc. HCl, zunächst in Essigsäure und Diacetyltolidin.

Tolidindicarbaminsäureäthylester $C_{20}H_{24}N_2O_4 = C_{14}H_{12}(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. Grofse, blassrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187° (HOBBS, *B.* 21, 1066).

Tolidylsenföl $C_{16}H_{12}N_2S_2 = \frac{CH_3.C_6H_3.N.CS}{CH_3.C_6H_3.N.CS}$. *Bildung.* Durch Einwirkung von CS_2 auf o-Tolidin und nachherige Behandlung mit Schwefelsäure (HOBBS, *B.* 21, 1066). — Durchsichtige Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 157°.

Dibenzoyltolidin $C_{28}H_{24}N_2O_2 = C_{14}H_{12}(NH.C_7H_5O)_2$ (HOBBS, *B.* 21, 1065). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 259°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Diphtalyltolidin $C_{30}H_{20}N_2O_4 = C_{14}H_{12}(N.C_8H_4O_2)_2$. *Bildung.* Aus Tolidin und Phtalsäureanhydrid (HOBBS, *B.* 13, 1066). — Dunkelbraune Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 307°.

Tolidindisulfonsäure $C_{14}H_{16}N_2S_2O_6 + 2^1/_2H_2O = \frac{NH_2.C_6H_2(CH_3).SO_3H}{NH_2.C_6H_2(CH_3).SO_3H} + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Vermischen einer koncentrirten Lösung von o-Azotoluoldisulfonsäure mit $SnCl_2$ (NEALE, *A.* 203, 76). — Krystallpulver. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18° 0,226 g wässerfreie Säure. Wird von Oxydationsmitteln, namentlich in alkalischer Lösung, rasch in Azotoluoldisulfonsäure übergeführt. Liefert, beim Glühen mit Kalk, o-Tolidin (BENDER, SCHULTZ, *B.* 19, 3234). — $K_2.C_{14}H_{14}N_2S_2O_6$. — $Ca.\bar{A} + 3^1/_2H_2O$. Leicht lösliche, monokline Prismen. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Sehr leicht in H_2O lösliche Krystalle. — $Pb.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Leicht lösliche, kleine Krystalle.

Ein **Chlorid** konnte nicht dargestellt werden.

3. **m-Tolidin** $\frac{CH_3.C_6H_3.NH_2}{CH_3.C_6H_3.NH_2}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von m-Hydrazotoluol in verdünntem Weingeist mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure scheidet sich langsam schwefelsaures Tolidin ab (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1626). — *Darstellung:* BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* 22, 838. — Erstarrt langsam krystallinisch und schmilzt dann bei 108—109° (B., SCH.) Giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). — $C_{14}H_{16}N_2.H_2SO_4$. Atlasglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_{14}H_{12}(NH.C_2H_3O)_2$. Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 274—275° (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* 22, 839).

4. **om-Tolidin** $\frac{CH_3.C_6H_3.NH_2}{CH_3.C_6H_3.NH_2}$ ($NH_2 : CH_3 : C_6 — C_6 : CH_3 : NH_2 = 4 : 3 : 1 — 1' : 2' : 4'$). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Toluolazo-m-Toluol $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_4.CH_3$ mit $SnCl_2$ (G. SCHULTZ, *B.* 17, 471). — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Das Sulfat bildet in Wasser sehr schwer lösliche Blättchen.

5. **p-Tolidin** $\frac{CH_3.C_6H_3.NH_2}{CH_3.C_6H_3.NH_2}$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Hydrazotoluol mit schwefliger Säure (MELMS, *B.* 3, 554) oder besser mit verdünnter Schwefelsäure (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1626). Nach MELMS sollen Mineralsäuren das Hydrazotoluol blos in Toluidin und Azotoluol spalten; BARZILOWSKY (*Ж.* 10, 60) erhielt aber, auf diese Weise, doch einiges Tolidin. Man lässt ein Gemisch von 10 g p-Azotoluol, 100 g Alkohol, 100 ccm Zinnchlorürlösung (200 g Sn, 1 l konc. HCl) und einige Tropfen Vitriolöl 8 bis 14 Tage stehen, versetzt die filtrirte Lösung mit überschüssiger Natronlauge, kocht auf und filtrirt abermals (G. SCHULTZ, *B.* 17, 472). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 103° (M.; B.). Löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — Das Sulfat krystallisirt in Nadeln.

Aus Hydrazotoluol, erhalten durch Behandeln von Nitrotoluol mit Natriumamalgam, stellte PETRIEW (*Z.* 1870, 265), durch Einwirkung von Salz- oder Schwefelsäure, ein Tolidin, das in Blättern krystallisirte und bei 128—129° schmolz, dar. Es löste sich leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether. — Das Salz $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$ war leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Das neutrale Sulfat löste sich in heißem Wasser und Alkohol, das saure Sulfat $C_{14}H_{16}N_2.2H_2SO_4$ war aber darin unlöslich.

Aus dem vermittelst Schwefelammonium dargestellten Hydrazotoluol vermochte PETRIEW kein Tolidin darzustellen.

Tetramethyldiamidoditolyl $C_{18}H_{24}N_2 = N(CH_3)_2.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethyl-p-Toluidin $CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2$ mit Vitriolöl auf 200° (MICHLER, PATTINSON, *B.* 14, 2167). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 57°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{18}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4$.

6. **Diamido-p-Benzyltoluol** $C_{14}H_{12}(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Dinitrobenzyltoluol mit Sn und HCl (ZINCKE, *B.* 5, 684). — Krystallpulver. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

$C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{16}N_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich.

7. **s-Dibenzylhydrazin** $C_6H_5.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzalazin $C_6H_5.CH\langle{N \atop N}\rangle CH.C_6H_5$ mit Natriumamalgam (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 47). — $C_{14}H_{16}N_2.HCl$. Kleine, glänzende Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 140°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und heifsem Alkohol.

8. **Aethylendiphenyldiamin** s. Bd. II, S. 256.

9. **Base** s. S. 13.

10. **Benzylmethyläthyloxypyrimidin** $C_{14}H_{16}N_2O = C_6H_5.CH_2.C\langle{N.C(CH_3) \atop N:C(OH)}\rangle C.C_2H_5$. *Bildung.* Aus salzsaurem Phenylacetamidin, Aethylacetessigsäureester, Natronlauge und Alkohol (PINNER, *B.* 22, 1623). — Lange, dünne, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193,5°.

11. **o-Dioxystilbendiamin** $C_{14}H_{16}N_2O_2 = {OH.C_6H_4.CH.NH_2 \atop OH.C_6H_4.CH.NH_2}$. *Bildung.* Durch Erhitzen des zugehörigen Dibenzoylderivates $(OH)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$ mit verdünnter HCl auf 210° (JAPP, HOOKER, *B.* 17, 2404). Man fällt die Lösung mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 180,5°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in kaustischen Alkalien, fast unlöslich in Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit Natron, Salicylsäure. — $C_{14}H_{16}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$. Scheidet sich, bei freiwilligem Verdunsten möglichst säurefreier Lösungen, in orangerothen Tafeln ab. Ueberschüssige Salzsäure bewirkt die gleichzeitige Ausscheidung von Hydrochlorid. — Das Pikrat bildet gelbe, mikroskopische Nadeln, die selbst in kochendem Wasser sehr wenig löslich sind.

Diacetylderivat $C_{18}H_{20}N_2O_4 = (OH)_2.C_{14}H_{10}.(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Dioxystilbendiamin und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (JAPP, HOOKER, *B.* 17, 2409). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Phenol und in Kalilauge.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{24}N_2O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Dioxystilbendiamin und Essigsäureanhydrid bei 150°. Entsteht auch beim Erhitzen des Dibenzoylderivates mit Essigsäureanhydrid auf 150° (JAPP, HOOKER, *B.* 17, 2406, 2409). — Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O in langen, dünnen Prismen und aus Eisessig in kleinen Prismen, die essigsäurehaltig sind. Schmelzp.: 216—219°. Leicht löslich in Alkohol. Liefert, mit verdünnter Kalilauge, zunächst das Diacetylderivat $C_{18}H_{20}N_2O$. Koncentrirte Kalilauge oder besser koncentrirte Salzsäure (bei 130°) erzeugen Dioxystilbendiamin.

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{24}N_2O_4 = (OH)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung von 1 Thl. Benzil und 1 Thl. Salicylaldehyd (JAPP, HOOKER, *B.* 17, 2403). $2C_7H_6O_2 + C_{14}H_{10}O_2 + 2NH_3 = C_{28}H_{24}N_2O_4 + 2H_2O$. Das ausgefällte Produkt wird mit Alkohol ausgekocht, dann in heifsem Phenol gelöst und mit Alkohol gefällt. — Pulver, aus mikroskopischen Platten bestehend. Färbt sich gegen 260° dunkel und schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien; die Lösung zersetzt sich sehr langsam beim Kochen. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Benzoësäure und Salicylsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter HCl auf 210°, in Benzoësäure und Dioxystilbendiamin. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht zunächst das Diacetylderivat $C_{28}H_{22}(C_2H_3O)_2N_2O_4$ und dann das Tetracetylderivat $(C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}.N_2H_2(C_2H_3O)_2$.

Tetrabenzoylderivat $C_{42}H_{32}N_2O_6 = (C_7H_5O_2)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Dioxystilbendiamin oder dem Dibenzoylderivat und Benzoësäureanhydrid bei 150° (JAPP, HOOKER, *B.* 17, 2408). — Mikroskopische Platten (aus Eisessig). Schmelzp.: 246—248°.

Diacetyldibenzoylderivat $C_{32}H_{28}N_2O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen des Dibenzoylderivates mit (2 Thln.) Essigsäureanhydrid (JAPP, HOOKER, *B.* 17, 2405). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 225—227°. Löst sich in heifser Kalilauge unter Bildung des Dibenzoylderivates.

6. Basen $C_{15}H_{18}N_2$.

1. **Tetramethyldiamidodimethyldiphenylmethan** $C_{19}H_{26}N_2 = (CH_3)_2.C(C_6H_4.N[CH_3]_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Aceton mit (2 Mol.) Dimethylanilin und (1 Mol.) Chlorzink auf 150° (DÖRNER, *B.* 12, 813). Wird als Nebenprodukt bei der Fabrikation von Dimethylanilin erhalten (durch Erhitzen von 10 Thln. salzsaurem Anilin mit 6 Thln. Holzgeist auf 280—300°) (MARTIUS, HOFMANN, *B.* 4, 723; 6, 345). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 83°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich selbst in siedendem Wasser; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem,

in Aether und CS_2. Giebt mit Jod eine smaragdgrüne Färbung. Die meisten Salze sind äuſsert löslich und schwer krystallisirbar.

Salze und Derivate: MARTIUS, HOFMANN. — $C_{19}H_{26}N_2.2HCl$. Sehr löslich in Alkohol. — $2(C_{19}H_{26}N_2.2HCl).3HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in Nadeln. — $C_{19}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. — $C_{19}H_{26}N_2.2HBr$. Dünne, rhombische Blättchen. — $C_{19}H_{26}N_2.2HJ$. Groſse Blätter. In Wasser und Alkohol weniger löslich als die anderen Salze.

Jodmethylat $C_{20}H_{29}N_2J = C_{19}H_{26}N_2.CH_3J$. *Bildung.* Die Base $C_{19}H_{26}N_2$ verbindet sich leicht mit Methyljodid zu dem Jodid $C_{19}H_{26}N_2(CH_3J)_2$, das aber, schon beim Kochen mit Wasser, zersetzt wird in Methyljodid und das Jodid $C_{20}H_{29}N_2J$. — Dieses krystallisirt in platten Nadeln, löst sich schwer in Wasser und etwas leichter in Alkohol. Von Kalilauge wird es nicht angegriffen; mit Silberoxyd liefert es aber die stark kaustische freie Base $C_{20}H_{29}N_2(OH)$, welche, bei der Destillation, in Holzgeist und die Base $C_{19}H_{26}N_2$ zerfällt. — $C_{20}H_{29}N_2Cl.HCl$. Krystallinisch, in Wasser und Alkohol äuſserst leicht löslich. — $(C_{20}H_{29}N_2Cl.HCl)_2.PtCl_4$.

Tetraäthyldiamidodimethyldiphenylmethan $C_{23}H_{34}N_2 = (CH_3)_2.C[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 170° von 10 Thln. Aceton mit 50 Thln. Diäthylanilin und 30 Thln $ZnCl_2$ (DÖBNER, PETSCHOW, *A.* 212, 334). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°. Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Verhält sich ganz wie die homologe Base $C_{19}H_{20}N_2$. — $C_{23}H_{34}N_2.2HJ$. Strohgelbe Blättchen (aus heiſsem Wasser). Leicht löslich in Alkohol und in heiſsem Wasser.

2. **Dianilinhydrazin** $C_{15}H_{18}N_2O$ s. Bd. II, S. 306.

7. Basen $C_{16}H_{20}N_2$.

1. **Diamidodiäthyldiphenyl** $NH_2.C_6H_3(C_2H_5).C_6H_3(C_2H_5).NH_2$ ($NH_2 : C_2H_5 : C_6 - C_6 : C_2H_5 : NH_2 = 4:3:1-1':3':4'$). *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von o-Azoäthylbenzol ($C_2H_5.C_6H_4.N=)_2$ mit Zinnchlorür und Salzsäure (G. SCHULTZ, *B.* 17, 473). Die gelbgewordene Lösung wird durch Destillation vom Alkohol und durch H_2S vom Zinn befreit. Man übersättigt dann mit Natron und entfernt das beigemengte Amidoäthylbenzol durch Destillation mit Wasser. Der Rückstand wird mit Aether ausgeschüttelt und die in den Aether übergegangene Base an H_2SO_4 gebunden. — Braune, schmierige Masse (aus Alkohol). Liefert, mit salpetriger Säure und Alkohol, nur sehr geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{13}$, sondern Di-o-Aethylphenoläthyläther $[C_2H_5.C_6H_3(OH)-]_2$ u. a. Körper. — $C_{16}H_{20}N_2.H_2SO_4$ (bei 130°). Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in kaltem Alkohol.

Diacetylderivat $C_{20}H_{24}N_2O_2 = [C_2H_5.C_6H_3(NH.C_2H_3O)-]_2$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 307° (SCHULTZ). Schwer löslich selbst in heiſsem Alkohol, leichter in Eisessig.

2. **Diamidodiäthyldiphenyl** $NH_2.C_6H_3(C_2H_5).C_6H_3(C_2H_5).NH_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von p-Azoäthylbenzol ($C_2H_5.C_6H_4.N=)_2$ mit salzsaurem Zinnchlorür und einigen Tropfen Vitriolöl (G. SCHULTZ, *B.* 17, 475). — Das **Hydrochlorid** ist amorph. — $C_{16}H_{20}N_2.H_2SO_4$. Krystalle.

3. **Aethylenditolyldiamin** s. Bd. II, S. 321, 336.

8. Basen $C_{18}H_{24}N_2$.

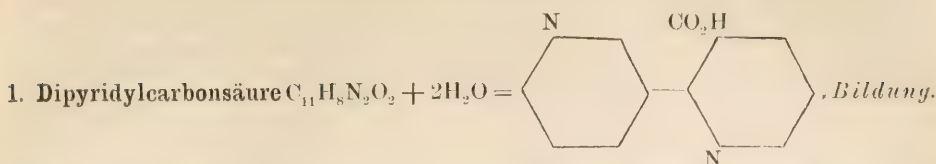
1. **Aethylendiäthyldiphenyldiamin** s. Bd. II, S. 257.

2. **Tetramethyldiamidodiphenyläthan und Isomere** s. S. 1044, 1045, 1046.

9. Diamidodiphenylheptan $C_{19}H_{26}N_2 = C_6H_{13}.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrodiphenylheptan $C_6H_{13}.CH(C_6H_4.NO_2)_2$ mit Zinn und Salzsäure (AUGER, *Bl.* 47, 49). — Flüssig. — Das **Nitrat** bildet glänzende, kleine Tafeln.

Tetramethylderivat $C_{23}H_{34}N_2 = C_6H_{13}.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Bei ein- bis zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 100 g Oenanthol mit 240 g Dimethylanilin und 240 g $ZnCl_2$ (AUGER, *Bl.* 47, 43). Man gieſst das Produkt in Wasser, behandelt die gefällte Oelschicht mit verdünnter HCl und fällt die saure Lösung durch NaOH. Von der freien Base destillirt man das Dimethylanilin ab und fraktionnirt den Rückstand unter einem Druck von 15 mm. Der hierbei zwischen 270—280° übergehende Antheil wird in die Kälte gestellt, die ausgeschiedenen Krystalle abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Entsteht auch aus Diamidodiphenylheptan, CH_3J und Holzgeist bei 100° (AUGER). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 59,5°; Siedep.: 275° bei 15 mm. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. — $C_{23}H_{34}N_2.2HCl.PtCl_4$. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-12}N_2$.



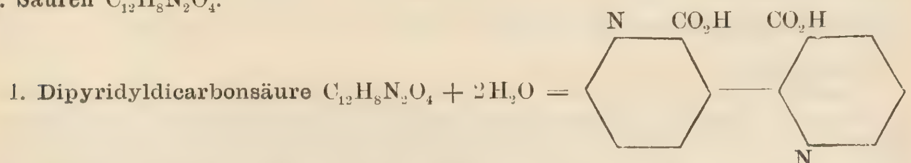
1. **Dipyridylcarbonsäure** $C_{11}H_8N_2O_2 + 2H_2O$ = , *Bildung.* Beim Schmelzen von Dipyridyldicarbonsäure (s. d.) (SKRAUP, VORTMANN). $C_{12}H_8N_2O_4 = C_{11}H_8N_2O_2 + CO_2$. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 182,5—184°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, sehr leicht in heifsem Alkohol. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 396. Die wässerige Lösung wird durch $FeSO_4$ nicht gefärbt; mit Eisenchlorid entsteht eine gelbbraune Färbung. Giebt mit Bromwasser einen dunkelzinnoberrothen, feinkrystallinischen Niederschlag. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Dichter Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird.

2. **Phenyloxypyrimidincarbonsäure** $C_{11}H_8N_2O_3 = C_6H_5.C\langle^{N.C(CO_2H)}_{N:C(OH)}\rangle CH$. *Bildung.* Bei einigem Stehen von salzsaurem Benzenylamidin mit Oxalessigsäureester und Natronlauge (PINNER, *B.* 22, 1628). $C_6H_5.C(NH).NH_2 + C_2H_5O.CO.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{11}H_8N_2O_3 + 2C_2H_5.OH$. — Krystallkörner. Schmilzt bei 247° unter Zersetzung. Kaum löslich in Wasser. — $Ba.C_{11}H_6N_2O_3$. Kleine, glänzende Blättchen, erhalten aus der Säure mit NH_3 und $BaCl_2$. Verdünnte Essigsäure scheidet daraus das Salz $Ba(C_{11}H_7N_2O_3)_2$ ab. — $Zn(C_{11}H_7N_2O_3)_2$. Kurze, dicke Prismen. Sehr wenig löslich inverdünnter Essigsäure.

Amid $C_{11}H_9N_3O_2 = C_{11}H_7N_2O_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Stehen von Aethoxalylacetylbenzenylamidin mit NH_3 (PINNER, *B.* 22, 1630). $C_6H_5.C(NH).NH.CO.CH_2.CO.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = C_{11}H_9N_3O_2 + C_2H_5.OH + H_2O$. — Kurze, glänzende Prismen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkalien.

3. **Benzyloxypyrimidincarbonsäure** $C_{12}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.CH_2.C\langle^{N.C(CO_2H)}_{N:C(OH)}\rangle CH$. *Bildung.* Bei einigem Stehen von salzsaurem Phenylacetamidin mit Oxalessigsäureäthylester und Natronlauge (PINNER, *B.* 22, 1627). $C_6H_5.CH_2.C(NH).NH_2 + C_2H_5O.CO.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{12}H_{10}N_2O_3 + 2C_2H_5.OH$. — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 230°. Kaum löslich in Wasser.

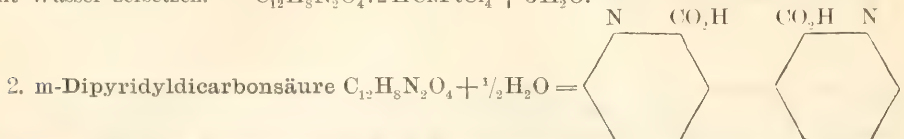
4. **Säuren** $C_{12}H_8N_2O_4$.



1. **Dipyridyldicarbonsäure** $C_{12}H_8N_2O_4 + 2H_2O$ = . *Bildung.* Bei der Oxydation von Phenanthrolin mit Chamäleonlösung (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 3, 587). $3C_{12}H_8N_2 + 8KMnO_4 = 3C_{12}H_8N_2O_4 + 4K_2O + 8MnO_2$. — *Darstellung.* Man löst 5 g wasserfreies Phenanthrolin in wenig kochendem Wasser, verdünnt auf 1 l und setzt der kalten Flüssigkeit die theoretische Menge einer 4—5procentigen Chamäleonlösung, in Antheilen von 20 ccm, hinzu. Die Flüssigkeit wird erhitzt, filtrirt und im Wasserbade koncentrirt, wobei zunächst Phenanthrolin auskrystallisirt. Das Filtrat davon versetzt man mit HNO_3 und $AgNO_3$ und zerlegt das gefällte Silbersalz heifs mit H_2S. Die freie Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. Im Filtrate vom Silberniederschlage bleibt Chinolinsäure. — Grofse, trikline Tafeln. Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 214—215° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 396. Die wässerige Lösung wird durch $FeSO_4$ blutroth bis gelbroth gefärbt. Eisenchlorid giebt keine Färbung. Mit Bromwasser entsteht eine gelbe Färbung, aber keine Fällung. Zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Dipyridylcarbonsäure und, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Dipyridyl. — $K.C_{12}H_7N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ca.C_{12}H_6N_2O_4 + 3H_2O$. Kleine Blättchen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_{12}H_6N_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallkörner, sehr schwer löslich in Wasser. — $Cu.C_{12}H_6N_2O_4 + 3H_2O$.

Grünlichblaue Krystallkörner. Unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{12}H_7N_2O_4 + 4H_2O$. Nädelchen. Wird durch Versetzen der Säure mit $AgNO_3$ erhalten. — $C_{12}H_8N_2O_4.2HCl$. Durchsichtige Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Scheidet sich aus der wässerigen Lösung als ein Gummi ab, das mit konc. HCl in Berührung allmählich krystallinisch wird. — $(C_{12}H_8N_2O_4)_2.2HCl.PtCl_4 + 6H_2O$. Grofse, gelbe, dicke Prismen, die sich beim Waschen mit Wasser zersetzen. — $C_{12}H_8N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$.

2. **m-Dipyridyldicarbonsäure** $C_{12}H_8N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ =



Bildung. Bei der Oxydation von (5 g) Pseudophenanthrolin, vertheilt in 1 l Wasser, mit (12 g) $KMnO_4$ (gelöst in $\frac{1}{4}$ l Wasser) (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 4, 583). Die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit scheidet, beim Eindampfen, zunächst Pseudophenanthrolin ab. Dann wird mit Essigsäure neutralisirt, mit Kupferacetat gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Kleine Körner (aus Wasser). Wird bei 105° wasserfrei und schmilzt dann bei 213°, dabei in CO_2 und m-Dipyridyl $C_{10}H_8N_2$ zerfallend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol dunkelorangegelb gefärbt. — $K.C_{12}H_7N_2O_4 + 2H_2O$. Dünne Prismen. — $K_2.C_{12}H_6N_2O_4 + 5H_2O$. Flache Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verdünntem Weingeist. — $Ca.C_{12}H_6N_2O_4 + 5H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Cu.C_{12}H_6N_2O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Entsteht, in der Hitze, als blauer krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, merklich löslich in Kupferacetat. — $Ag_2.C_{12}H_6N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Schmale, sehr schwer lösliche Blätter. Wird erhalten durch Fällen der Säure mit (2 Mol.) $AgNO_3$. Wendet man überschüssiges Silbernitrat an, so erhält man das Doppelsalz $Ag_2.C_{12}H_6N_2O_4 + AgNO_3$ in schmalen Blättern. — $C_{12}H_8N_2O_4.HCl + H_2O$. Monokline Prismen. Leicht löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser nicht über H_2SO_4. — $(C_{12}H_8N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4 + 8H_2O$. Orangegelbe Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich, sehr leicht aber nicht unzersetzt, in heifsem Wasser.

3. **Amidophenyllutidindicarbonsäure** $C_{15}H_{14}N_2O_4 = NH_2.C_6H_4.C_5N(CH_3)_2(CO_2H)_2$ s. S. 830.

H. Basen $C_nH_{2n-14}N_2$.

1. **Naphtopiaselenol** $C_{10}H_6N_2Se$ s. α-Naphtylendiamin S. 1025.

2. **Aethenylnaphtylenamidin** $C_{12}H_{10}N_2$ s. S. 1021.

3. **Basen** $C_{13}H_{12}N_2$.

1. **Diamidofluoren** $C_{13}H_8(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrofluoren mit Zinn und Salzsäure; entsteht, neben Benzidin, bei der Destillation von Diamidodiphensäure mit gelöschtem Kalk: I. $(NH_2)_2.C_{12}H_6(CO_2H)_2 = (NH_2)_2.C_{12}H_6.CO + CO_2 + H_2O$; — II. $(NH_2)_2.C_{12}H_6.CO + H_4 = C_{13}H_8(NH_2)_2 + H_2O$. Bei der Destillation des, aus Dinitrophenanthrenchinon dargestellten, Reduktionsproduktes mit Natronkalk (SCHULTZ, *A.* 203, 99). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol. Wird von Oxydationsmitteln leicht verändert. Liefert mit Aethylnitrit Fluoren. — Das in kleinen Blättchen krystallisirende Sulfat löst sich schwer in Wasser.

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_{13}H_8(NH.C_2H_3O)_2$. Blättchen. Bräunt sich oberhalb 250° (SCHULTZ).

2. **Methenyldiphenylamidin** s. Bd. II, S. 257.

3. **Phenylbenzenylamidin** s. S. 1004.

4. **Basen** $C_{14}H_{14}N_2$.

1. **Diamidostilben** $[C_6H_4(NH_2).CH]_2$. a. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Dinitrostilben mit Sn und HCl (BISCHOFF, *B.* 21, 2078). — Grofse, dünne, goldglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Die alkoholische Lösung fluorescirt stark violettblau.

b. p-Diamidostilben. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Dinitrostilben mit alkoholischem Schwefelammonium, im Rohr, auf 100° (STRAKOSCH, *B.* 6, 330). Beim Erhitzen von p-Nitrotoluol mit Alkohol, Natronlauge und Behandeln des gebildeten Reduktionsproduktes

mit Salzsäure und Zinnchlorür (BENDER, SCHULTZ, *B.* 19, 3237; KLINGER, *B.* 16, 943). — *Darstellung.* Man erwärmt 10 g p-Dinitrostilben mit 100 g Alkohol, giebt nach einiger Zeit (6 Mol.) HCl (spec. Gew. = 1,18—1,19) und (3 Atome) Sn hinzu und kocht 2 bis 3 Stunden lang. Dann wird nochmals dieselbe Menge Sn und HCl hinzugefügt und 1—1½ Stunden lang gekocht (ELBS, HÖRMANN, *J. pr.* [2] 39, 502). — Glänzende, gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 227—228°. Sublimirt in Blättchen. Destillirt theilweise unzersetzt. Schwer löslich in CS_2, Benzol und heifsem Wasser, ziemlich leicht in Holzgeist. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend blaugrün gefärbt. Giebt mit $HgCl_2$, Chloranil, Bleisuperoxyd und Salpetersäure keine Farbstoffe. — $C_{14}H_{14}N_2.2HCl$. Glänzende, gelbe Nadeln oder gelbe, braun fluorescirende Tafeln (aus verdünnter HCl). Zersetzt sich gegen 234°. Wird von Wasser theilweise zersetzt. — $C_{14}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 100—110°). Gelbe Nadeln oder braunrother Niederschlag.

Dicetylderivat $C_{18}H_{18}N_2O_2 = C_{14}H_{12}N_2(C_2H_3O)_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol) (KLINGER). Schmilzt bei 312° unter Zersetzung (BENDER, SCHULTZ).

Diamidostilbendisulfonsäure $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6 = NH_2.C_6H_3(SO_3H).CH:CH.C_6H_3(SO_3H).NH_2$ (CH : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Man versetzt eine kochende, wässerige Lösung von 50 g p-nitrotoluol-o-sulfonsaurem Natrium allmählich mit 100 ccm Natronlauge (mit 33 % NaOH) giebt dann Wasser und allmählich 50 g Zinkstaub hinzu. Man kocht einige Stunden lang, unter Ersatz des verdampften Wassers, bis die Lösung sich nicht mehr an der Luft röthet. Dann filtrirt man und fällt das Filtrat durch HCl (BENDER, SCHULTZ, *B.* 19, 3235). — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Durch Austausch der Amidogruppen gegen Wasserstoff resultirt eine Stilbendisulfonsäure, welche, beim Glühen mit Natronkalk, Stilben liefert.

2. **Aethenyldiphenylamidin** s. Bd. II, S. 258; **Aethenylisodiphenylamidin** s. Bd. II, S. 259.
3. **Base** s. Bd. II, S. 829.
4. **Base** s. Bd. III, S. 109.
5. **Tolylbenzenylamidin** s. S. 1005.
6. **Phenyl-Phenylacetamidin** s. S. 1006.

5. **Basen** $C_{15}H_{16}N_2$.

1. **Base** s. Anilin. Bd. II, S. 306.
2. **Tolylphenylacetamidin** s. S. 1007.
3. **Methenylditolyldiamin** s. Bd. II, S. 321.
4. **Methenyldi-p-tolylamidin** $CH.N(C_7H_7).NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Formotoluid und P_2S_5; bei der Destillation von p-Thioformotoluid im Vakuum (SENIER, *B.* 18, 2296). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. — $(C_{15}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle.
5. **Base** $C_{15}H_{16}N_2$. **Methylphenylderivat** $C_{22}H_{22}N_2$ s. Triphenylmethylpyrazin.
6. **Amidotetrahydrophenylchinolin** s. S. 837.
   Amidotetrahydrooxyphenylchinolinmethyläther $C_{15}H_{15}N_2O.CH_3$ s. S. 853.
7. **Aethenylphenyltolylamidin** s. Bd. II, S. 337.
8. **Benzylidendimethylphenylendiamin** s. S. 909.

6. **Basen** $C_{16}H_{18}N_2$.

1. **Aethenyläthyldiphenylamidin** s. Bd. II, S. 259.
2. **Aethylidenanilin** s. Bd. II, S. 312.
3. **Aethenylditolylamidine** s. Bd. II, S. 321, 337.

Aethenyl-o-Tolyl-p-Tolylamidin $CH_3.C\langle{N.C_7H_7(o) \atop NH.C_7H_7(p)}$. *Bildung.* Aus dem Imidchlorid $C_9H_{10}ClN$ (aus o-Acettoluid und PCl_5) und p-Toluidin oder aus $C_9H_{10}ClN$ (aus p-Toluidin und PCl_5) und o-Toluidin (WALLACH).

4. **Base aus Benzonitril und** $Zn(C_2H_5)_2$ s. Bd. II, S. 771.
5. **Base** s. Bd. II, S. 854.
6. **Methylamidophenylhydrochinolin** s. S. 859.
7. **Hexahydrodiphenylpiazin** s. d.

7. **Pentenyldiphenylamidin** $C_{17}H_{20}N_2$ s. Bd. II, S. 259.

8. Diäthylenditolyldiamin $C_{18}H_{22}N_2$ s. Bd. II, S. 321, 337.

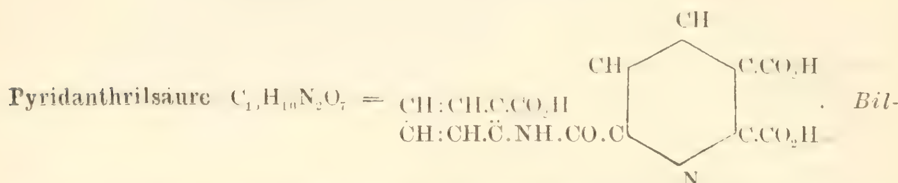
9. Base $C_{19}H_{24}N_2$.

Tetramethylderivat $C_{23}H_{32}N_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Keton $C_6H_{13}.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$, beim Uebergiefsen eines Gemisches aus 240 g Dimethylanilin und 240 g $ZnCl_2$ mit 100 g Oenanthylchlorid $C_6H_{13}.COCl$ (AUGER, *Bl.* 47, 41). Man giefst das Einwirkungsprodukt in Wasser, hebt die gefällte Oelschicht ab und destillirt daraus das freie Dimethylanilin ab. Der Rückstand wird in dem gleichen Volumen konc. HCl gelöst und durch Zusatz des 40—50 fachen Volumen Wasser das Keton $C_6H_{13}.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$ gefällt. Das saure Filtrat übersättigt man mit NaOH und vermischt die abgeschiedene und abgehobene Oelschicht mit dem gleichen Volumen Alkohol. Die bald sich ausscheidende feste Masse krystallisirt man aus Alkohol um. — Schmelzp.: 72,5°; Siedep.: 278° bei 15 mm. Wird durch Oxydationsmittel leicht in eine Farbbase $C_{23}H_{30}N_2$ umgewandelt. — $C_{23}H_{32}N_2.2HCl.PtCl_4$. Wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Base und $PtCl_4$ als hellgelber, krystallinischer Niederschlag erhalten.

Jodmethylat $C_{23}H_{32}N_2.2CH_3J$. *Bildung.* Aus der Base $C_{23}H_{32}N_2$ und CH_3J bei 100° (AUGER, *Bl.* 47, 46). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmeckt sehr bitter. Ziemlich löslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in seine Komponenten.

Carbonsäure der Basen $C_nH_{2n-14}N_2$.

Pyridanthrilsäure $C_{14}H_{10}N_2O_7$ =

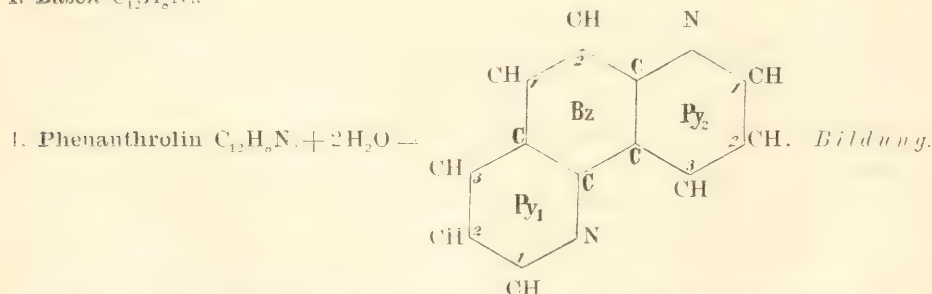


. *Bildung.* Beim Kochen einer Lösung von Kyklothraustinsäure $C_{17}H_{12}N_2O_8$ in verdünnter Kalilauge mit $KMnO_4$ (WEIDEL, STRACHE, *M.* 7, 289). Man neutralisirt die filtrirte Lösung mit HNO_3, fällt mit $AgNO_3$ und kocht das gefällte Silbersalz mit verdünnter HCl. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus salpetersäurehaltigem Wasser). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 265—266°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in heifsem, salpetersäurehaltigem. Wird, in alkalischer Lösung, von $KMnO_4$ sehr langsam oxydirt und liefert hierbei Isocinchomeronsäure und Anthranilsäure.

I. Basen $C_nH_{2n-16}N_2$.

1. Basen $C_{12}H_8N_2$.

1. **Phenanthrolin** $C_{12}H_8N_2 + 2H_2O$ =



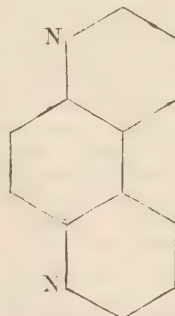
. *Bildung.* Durch Erhitzen eines Gemenges von m-Phenylendiamin, m-Dinitrobenzol, Glycerin und Vitriolöl (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 3, 571). Entsteht auch beim Erhitzen eines Gemenges von m-Nitranilin, Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 16, 674). Aus m-Amidochinolin, Nitrobenzol, Glycerin und H_2SO_4 (SKRAUP, *M.* 5, 532). Bei der Destillation von Phenanthrolincarbonsäure (Schmelzp.: 208—209°) (GERDEISSEN, *B.* 22, 252). — *Darstellung.* Ein Gemisch von 95 g Zinndoppelsalz des m-Phenylendiamins (dargestellt aus m-Nitranilin mit Sn und HCl), 15 g m-Dinitrobenzol, 100 g Glycerin und 100 g Vitriolöl wird 6 Stunden lang zum mäfsigen Sieden erhitzt. Man verdünnt hierauf mit Wasser, übersättigt mit NaOH und schüttelt mit alkoholhaltigem Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter HCl geschüttelt, die saure Lösung koncentrirt

und mit Alkohol versetzt. Das gefällte salzsaure Phenanthrolin versetzt man mit $K_2Cr_2O_7$ und zerlegt das gefällte Chromat durch NH_3 (S., V.). — Lange, weiche Nadeln. Schmelzp.: 65,5°. Verliert das Krystallwasser langsam über H_2SO_4, rasch bei 100°. Das wasserfreie Phenanthrolin schmilzt bei 78—78,5° und siedet weit über 360°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, dabei in das Hydrat übergehend. Fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn, leicht löslich in verdünnten Säuren, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Dipyridyldicarbonsäure $C_{12}H_8N_2O_4$ und Chinolinsäure $C_7H_5NO_4$. Brom erzeugt Dibromphenanthrolin. Mit Zinn und Salzsäure entsteht eine amorphe Base $C_{12}H_{16}N_2$ (?). — Bildet meist einsäurige Salze. — $C_{12}H_8N_2.HCl + H_2O$. Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{12}H_8N_2.2HCl + H_2O$. Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, dabei in das Monohydrochlorid übergehend. — $C_{12}H_8N_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Fleischrother, feinpulveriger Niederschlag, fast unlöslich in siedendem Wasser. Krystallisirt aus heifser, verdünnter Salzsäure in kleinen, röthlichgelben Nadeln. — $C_{12}H_8N_2.Br_2$. Hellgelber Niederschlag aus mikroskopischen Krystallen bestehend. Wird erhalten durch Versetzen des salzsauren Salzes mit (1 Mol.) Bromwasser. Schmelzp.: 149°. Kaum löslich in kaltem Wasser. Liefert mit NH_3 Phenanthrolin. Zerfällt, beim Kochen mit wenig Alkohol, in Brom und das Salz $C_{12}H_8N_2.HBr + C_{12}H_8N_2.Br_2$, das rothe Krystalle bildet, bei 176—178° schmilzt und, mit NH_3, Phenanthrolin regenerirt. Es ist in kaltem Alkohol fast unlöslich. Regenerirt beim Kochen mit Wasser das Bromid $C_{12}H_8N_2.Br_2$. Kocht man das Salz $C_{12}H_8N_2.HBr + C_{12}H_8N_2.Br_2$ anhaltend mit Alkohol, so wandelt es sich in das Salz $C_{12}H_8N_2.HBr + \frac{1}{2}H_2O$ um. Dieses bildet lange Nadeln, schmilzt bei 278—280°, löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $C_{12}H_8N_2.HNO_3$. Lange, glänzende, dünne Prismen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in absolutem Alkohol. — $C_{12}H_8N_2.H_2CrO_4$. Goldgelbe, glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{12}H_8N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe, mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 238—240°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

Jodmethylat $C_{12}H_8N_2.CH_3J + H_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenanthrolin, mit CH_3J und Holzgeist auf 100° (SKRAUP, VORTMANN). — Dunkelgelbe, lange, breite Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether.

Dibromphenanthrolin $C_{12}H_6Br_2N_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenanthrolin mit Wasser und überschüssigem Brom auf 120° (SK., V.). — Gelbbraune, amorphe Krusten.

Oxyphenanthrolin $C_{12}H_8N_2O = C_{12}H_7N_2(OH)$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Phenanthrolin, beim Erhitzen eines Gemenges von m-Nitranilin, Glycerin, H_2SO_4 und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* 16, 675). Man verdünnt das Produkt mit Wasser, destillirt das Nitrobenzol ab, neutralisirt den Rückstand mit Natron und schüttelt mit Benzol aus. Die Benzollösung wird abdestillirt und der Rückstand mit benzolhaltigem Ligroïn versetzt, wobei das Oxyphenanthrolin zurückbleibt. — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 159—160°. Reichlich löslich in erwärmtem Alkohol oder Benzol, sehr schwer in benzolhaltigem Ligroïn. Leicht löslich in kalter, verdünnter Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar. — $(C_{12}H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Niederschlag, aus feinen, gelben Nädelchen bestehend.

2. **Pseudophenanthrolin** $C_{12}H_8N_2 + 4H_2O$ = 

. *Bildung.* Bei 5—6stündigem, gelindem Sieden eines Gemenges aus 110 g Zinnchloriddoppelsalz des p-Phenylendiamins, 100 g Glycerin, 31 g Nitrobenzol und 100 g Vitriolöl (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 4, 570). Entsteht auch beim Erhitzen eines Gemenges von m-Nitroanilin, Nitrobenzol, Glycerin und H_2SO_4 (BORNEMANN, *B.* 19, 2377). Ebenso aus p-Nitranilin u. s. w. (CLAUS, *J. pr.* [2] 38, 393). — *Darstellung.* Wie bei Phenanthrolin, nur koncentrirt

man die salzsaure Lösung der Base (vor dem Fällen mit $K_2Cr_2O_7$) und fällt mit konc. HCl salzsaures Phenylendiamin aus. Das Filtrat wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und die kalte, verdünnte Lösung mit der annähernd berechneten Menge $K_2Cr_2O_7$ gefällt. — Lange, dicke Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 173°. Völlig reines Pseudophenanthrolin destillirt unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether, Benzol und CS_2, sehr leicht in $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid rothgelb gefärbt. Wird von CrO_3 schwer angegriffen. Mit $KMnO_4$ entsteht leicht m-Dipyridyldicarbonsäure $C_{12}H_8N_2O_4$.

Salze: SKRAUP, VORTMANN, *M.* 4, 574. — $C_{12}H_8N_2.HCl + 2H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Weingeist. — $C_{12}H_8N_2.2HCl$. Kleine, dicke Nadeln oder grofse, durchsichtige, monokline Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_8N_2.2HCl.PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Matt orangegelber, fein krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochender Salzsäure. — $C_{12}H_8N_2.Br_4$. Orangegelbe, mikroskopische Prismen, erhalten durch Fällen des salzsauren Salzes mit Bromwasser. Sehr unbeständig. Scheidet mit NH_3 freies Pseudophenanthrolin ab. Verliert an der Luft allmählich 2 Atome Brom. Löst sich in wenig warmem Alkohol; beim Erkalten krystallisiren gelbe Nadeln des Salzes $C_{12}H_8N_2.2HBr.Br_2$, aus denen NH_3 freies $C_{12}H_8N_2$ abscheidet. Kocht man das Tetrabromid längere Zeit mit Alkohol, so erhält man fast farblose Nadeln des Salzes $C_{12}H_8N_2.2HBr$. — $C_{12}H_8N_2.J_2$. Röthlichbrauner Niederschlag, der sich in warmem NH_3 etwas löst. Diese Lösung zeigt charakteristische Färbungen bei wiederholtem Erhitzen und Abkühlen. Durch Lösen des Dijodids in wenig warmem Alkohol erhält man dunkelblaugraue Nadeln. — $C_{12}H_8N_2.HJ.J_2$, aus denen NH_3 die freie Base $C_{12}H_8N_2$ abscheidet. — $(C_{12}H_8N_2)_2.H_2Cr_2O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Orangegelbe, feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4.

Jodmethylat $C_{12}H_8N_2.CH_3J + H_2O$. *Darstellung.* Aus Pseudophenanthrolin, Holzgeist und Methyljodid, in der Kälte (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 4, 574). — Citronengelbe Nadeln.

Dijodmethylat $C_{12}H_8N_2.2CH_3J + H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. $C_{12}H_8N_2$, 5 Thln. CH_3J und 10 Thln. Holzgeist 3 Stunden lang auf 100—110° und krystallisirt das Produkt wiederholt aus Wasser um (SKRAUP, VORTMANN). — Dunkelbraunrothe, trimetrische Tafeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

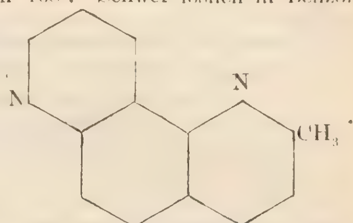
3. **Phenazin** (Azophenylen) s. Bd. II, S. 122.

2. Basen $C_{13}H_{10}N_2$.

1. Bz2-**Methylphenanthrolin** $C_{13}H_{10}N_2 + 5H_2O = C_5H_3N.C_2H(CH_3).C_5H_3N + 5H_2O(CH_3 = 2)$. *Bildung.* Bei 4stündigem Kochen von 40 g salzsaurem (a-)m-Toluylendiamin, 30 g Nitrobenzol, 100 g Glycerin und 100 g Vitriolöl (SKRAUP, FISCHER, *M.* 5, 523). Man destillirt das Produkt mit Wasser und versetzt den Rückstand mit Natron. Das hierdurch ausgefällte Harz löst man in verdünnter HCl, verdampft und giebt zum Rückstand Alkohol. Das nach längerem Stehen ausgeschiedene Hydrochlorid wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, dann bei Siedehitze mit $K_2Cr_2O_7$ gefällt und das Chromat durch NH_3 zerlegt. — Krystallisirt aus Wasser mit $5H_2O$ in kurzen Prismen. Schmelzp.: 95—96°. Verliert bei 100° das Krystallwasser und destillirt fast unzersetzt oberhalb 300°. In kaltem Wasser sehr wenig, aber doch etwas leichter löslich als in heifsem. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid gelblichbraun gefärbt. Wird von alkalischer Chamäleonlösung schwer angegriffen. Mit CrO_3 und H_2SO_4 entsteht, in koncentrirter Lösung, Phenanthrolincarbonsäure $C_{13}H_8N_2O_2$ und, in verdünnter Lösung, etwas Chinolinsäure. — $C_{13}H_{10}N_2.HCl + 4H_2O$. Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. — $(C_{13}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — $(C_{13}H_{10}N_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. — Das in kochendem Alkohol sehr schwer lösliche Pikrat schmilzt unter Bräunung bei 253°.

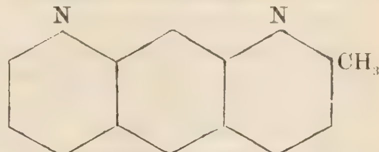
2. **Methylphenazin** $CH_3.C_6H_3\langle{N \atop N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Bei 50stündigem Erhitzen von mp-Toluylendiamin mit Brenzkatechin auf 200—220° (MERZ, *B.* 19, 726). Man wäscht das Produkt mit warmem Wasser, löst es dann in kochendem Alkohol und fällt die alkoholische Lösung partiell mit Wasser. Entsteht auch beim Behandeln von Diamidomethylphenazin $C_{13}H_{12}N_4$ mit HNO_2 und Alkohol, in der Wärme (BERNTHSEN, SCHWEITZER, *A.* 236, 345). — Nadeln. Schmelzp.: 117°. Siedet nicht unzersetzt gegen 350°. Sublimirt leicht in Nadeln. Langsam flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich

in Ligroïn und in heifsem Wasser, leicht in $CHCl_3$, Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Löst sich leicht in konc. HCl mit stark gelber Farbe; aus der Lösung wird, durch siedendes Wasser, freies Methylphenazin gefällt. In der verdünnten, salzsauren Lösung erzeugt $SnCl_2$ einen grünen Niederschlag, der sich beim Kochen löst; beim Erkalten krystallisiren grüne Nadeln aus. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu einer sehr leicht oxydirbaren Verbindung reducirt, die (aus Alkohol) in silberglänzenden Blättchen krystallisirt und sich schwer in Alkohol löst. — $(C_{13}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). Krystallisirt aus verdünntem Weingeist mit $3H_2O$. — Pikrat $C_{13}H_{10}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Krystallkugeln (aus Benzol). Schmilzt unter Schwärzung gegen 168°. Schwer löslich in Benzol.

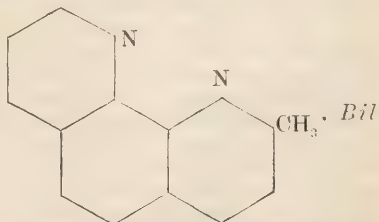
3. a-**Methylphenanthrolin** $C_{13}H_{10}N_2 + 3H_2O$ = 

Bildung. Entsteht, neben s-Methylphenanthrolin, aus 100 g m-Amidochinaldin, 320 g Glycerin, 75 g o-Nitrophenol und 270 g Vitriolöl, das man allmählich zusetzt (GERDEISSEN, *B.* 22, 246). Man hält 2 Stunden lang im Sieden, fällt dann mit 2 l Wasser und verdunstet die filtrirte Lösung. Der Rückstand wird mit Natron übersättigt, der Niederschlag mit Benzol ausgezogen, die in das Benzol übergegangenen Basen an HCl gebunden und die Hydrochloride mit NH_3 und Benzol behandelt. Man verdunstet das Benzol und destillirt den Rückstand. Das Destillat wird mit kaltem Aether behandelt, der nur das a-Methylphenanthrolin löst. — Wird aus seinen Salzen, durch NH_3, in wasserhaltigen Nadeln gefällt, die bei 49—50° schmelzen. Die Nadeln verlieren über H_2SO_4 das Krystallwasser und schmelzen dann bei 64—65°. Siedet unzersetzt oberhalb 350°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich löslich in ammoniakhaltigem Wasser, leicht in Benzol, schwer in kaltem Ligroïn. Wird von $KMnO_4$ zu Phenanthrolincarbonsäure oxydirt. — $C_{13}H_{10}N_2.HCl + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{13}H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Fleischrother, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — $C_{13}H_{10}N_2.H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. — $(C_{13}H_{10}N_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Rothgelber, krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_{13}H_{10}N_2.C_6H_3N_3O_7$. Feine, schwefelgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 216—217°. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

Jodäthylat $C_{13}H_{10}N_2.C_2H_5J + 2H_2O$. Hellbraune, glänzende Kryställchen (GERDEISSEN, *B.* 22, 249). — $C_{13}H_{10}N_2.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle.

4. s-**Methylphenanthrolin** $C_{13}H_{10}N_2 + 4H_2O$ = 

Bildung. Siehe a-Methylphenanthrolin (GERDEISSEN, *B.* 22, 249). — Seideglänzende Nädelchen (aus verdünntem Alkohol), die bei 81—82° schmelzen. Wird über H_2SO_4 wasserfrei und schmilzt dann bei 108—109°. Unlöslich in kaltem Aether und Ligroïn, leicht löslich in warmem Benzol.

5. o-**Methylphenanthrolin** $C_{13}H_{10}N_2 + 2H_2O$ = 

Bildung. Aus o-Amidochinaldin, Glycerin, o-Nitrophenol und H_2SO_4 (GERDEISSEN, *B.* 22, 253). — Krystallpulver. Schmilzt bei 53°; verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 75—76°. Fast unlöslich in reinem Wasser, ziemlich schwer löslich in Aether und noch schwerer in Ligroïn, ziemlich leicht in Benzol und Eisessig, leicht in $CHCl_3$.

6. **Carbodiphenylimid** s. Bd. II, S. 316.
7. **Benzenylphenylenamidin** s. S. 887.
8. **Amidoakridin** s. S. 841.

3. **Basen $C_{14}H_{12}N_2$.** 1. **Benzenyltoluylenamidin** s. S. 916.
2. **Tolenylphenylenamidin** s. S. 889.
3. **Base** s. Bd. III, S. 5.
4. **Amido-Py2-Phenylindol** s. S. 845.

4. **Basen $C_{15}H_{14}N_2$.**
1. **Tolenyltoluylenamidin** s. S. 918.
2. **Benzenylxylenamidin** s. S. 931.
3. **Benzenyläthylphenylenamidin** s. S. 887.
4. **Base $C_{15}H_{14}N_2$. Phenylderivat** (Triphenylpyrazolin) s. Basen $C_nH_{2n-26}N_2$ S. 1082.

5. **1,3-Diphenylpyrazolin.** *Bildung.* Beim Behandeln von 1,3-Diphenylpyrazol $C_{15}H_{12}N_2$ mit Alkohol und Natrium (KNORR, LAUBMANN, *B.* 22, 176). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—136°. Die Lösung in Alkohol oder Ligroïn fluorescirt nicht.

6. **1,5-Diphenylpyrazolin.** *Bildung.* Bei der Destillation des isomeren Zimmtaldehydphenylhydrazons (LAUBMANN, *B.* 21, 1213). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach bläulich.

5. **Basen $C_{16}H_{16}N_2$.**

1. **p-Tolylbenzylenäthenylamidin** $C_6H_4\langle{N : C.CH_3 \atop CH_2.N.C_6H_4.CH_3}$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer eisessigsauren Lösung von o-Nitrobenzyl-p-Acettoluid $C_6H_4(NO_2).CH_2.N(CH_3.CO).C_6H_4.CH_3$ mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, STICKEL, *B.* 19, 1610). — Feine, glänzende Blättchen (aus $CHCl_3$ und Aether). Schmelzp.: 79°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

2. **3-Methyl-1,5-Diphenylpyrazolin** $C_6H_5.N\langle{CH(C_6H_5) \atop N:C(CH_3)}\rangle CH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von 3-Methyl-1,5-Diphenylpyrazol $C_{16}H_{14}N_2$ mit Natrium (KNORR, BLANK, *B.* 18, 934). Phenylhydrazinbenzalaceton $C_6H_5.CH:CH.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$ zerfällt, beim Sieden, in 3-Methyl-1,5-Diphenylpyrazol und 3-Methyl-1,5-Diphenylpyrazolin (KNORR, *B.* 20, 1098). — Große Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 114°. Siedet unter geringer Zersetzung gegen 350°. Die Lösungen fluoresciren blau. Die saure Lösung wird durch $NaNO_2$ tiefblau gefärbt. Wird durch KNO_2, in der Wärme, zerstört (Unterschied vom 3-Methyl-1,5-Diphenylpyrazol).

3. **Methyldiphenylpyrazolin** s. S. 1061.

4. **Amidomethyläthyl-α-Naphtochinolin.** *Bildung.* Beim Kochen von α-Propionylpropionitril mit α-Naphtylamin (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] 1, 552). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°; Siedep.: 425—430°.

5. **Diäthylidenbenzidin** s. S. 1040.

6. **Tolenylxenylenamidin** s. S. 931.

6. **Base $C_{17}H_{18}N_2$** = $CH_2(CH:N.C_6H_4.CH_3)_2$ (?). *Bildung.* Man tröpfelt allmählich 11 g Methylal auf ein abgekühltes Gemisch aus 10 g p-Toluidin und 150 g konc. HCl, leitet dann trocknes Salzsäuregas ein und erhitzt 2 Stunden lang (TRÖGER, *J. pr.* [2] 36, 227). Man verdünnt mit Wasser, übersättigt, unter Abkühlen, mit reiner Kalilauge und kocht den mit Wasser gewaschenen Niederschlag mit Wasser, um Toluidin zu entfernen. Die Base wird dann in Alkohol gelöst und die Lösung allmählich mit dem 20fachen Vol. Wasser versetzt. Die gefällte Base bindet man an HCl, zerlegt das Hydrochlorid durch alkoholisches NH_3 und fällt endlich durch Wasser. — Nadeln. Schmelzp. 134°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Aceton, Benzol und in heißem Alkohol. Die Salze sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Alkohol; Wasser scheidet aus der alkoholischen Lösung die freie Base ab. Salpetrige Säure erzeugt einen Körper $C_{16}H_{16}N_4O_2$. Beim Erhitzen mit konc. HNO_3 wird eine Verbindung $C_{16}H_{12}N_6O_8$ gebildet. Essigsäureanhydrid liefert einen Körper $C_{42}H_{46}N_4O_5$. — $C_{17}H_{18}N_2.HCl + 2H_2O$. Kleine Nadeln oder lange Prismen. Schmelzp.: 213°. $(C_{17}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch. — $(C_{17}H_{18}N_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 93°. — Pikrat $C_{17}H_{18}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°.

Nitrosoderivat $C_{16}H_{16}N_4O_2 = CH_3.C_6H_4.N(NO).CH:CH.N(NO).C_6H_4.CH_3$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung der Base $C_{17}H_{18}N_2$ (TRÖGER, *J. pr.* [2] 36, 232). $C_{17}H_{18}N_2 + 2HNO_2 + N_2O_4 = C_{16}H_{16}N_4O_2 + 2NO + CO_2 + 2H_2O$. — Prismatische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 260—264°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und konc. HCl. Löslich in heifsem Eisessig und in heifsem Vitriolöl. Giebt mit Phenol und H_2SO_4 die Nitrosoreaktion.

Verbindung $C_{16}H_{12}N_6O_8 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N(NO_2).CH:CH.N(NO_2).C_6H_3(NO_2).CH_3$(?). *Bildung.* Beim Erhitzen einer eisessigsauren Lösung der Base $C_{17}H_{18}N_2$ mit konc. HNO_3 (TRÖGER, *J. pr.* [2] 36, 233). — Prismatische Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{42}H_{46}N_4O_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen der Base $C_{17}H_{18}N_2$ mit Essigsäureanhydrid (TRÖGER, *J. pr.* [2] 36, 234). — Glänzende Blättchen. Schmilzt nicht bei 250°. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen.

Furfuranilin $C_{17}H_{18}N_2O_2$ s. Bd. II, S. 313.

7. **Basen** $C_{18}H_{20}N_4$. 1. **Benzenylisoamylphenylenamidin** s. S. 888.

2. **Base** $C_{18}H_{19}ClN_2$ s. Bd. II, S. 339.

3. **Base aus Anilin und Aldehyd** s. Bd. II, S. 312.

8. **Basen** $C_{19}H_{22}N_2$.

1. **Base** $C_{19}H_{22}N_2$. **Tetramethylderivat** $C_{23}H_{30}N_2$. *Bildung.* Man übergiefst 1 Thl. der Base $C_{23}H_{32}N_2$ (s. Base $C_{19}H_{24}N_2$ S. 1052) mit 200 Thln. Wasser und fügt Eisenchlorid hinzu (AUGER, *Bl.* 47, 46). Durch Zusatz von NaCl wird das Hydrochlorid gefällt. — Das Hydrochlorid bildet bronzeglänzende, mikroskopische Blättchen, die sich sehr leicht, mit indigblauer Farbe, in Wasser lösen. Wird durch Reduktionsmittel in die Base $C_{23}H_{32}N_2$ zurückverwandelt. Durch überschüssige Säure wird die blaue Farbe der wässerigen Lösung zerstört, durch Wasser oder Alkalien aber wieder hergestellt. — $C_{23}H_{30}N_2.HJ$. Kleine, grünglänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol).

2. **Carbodiphenpropylimid** s. Bd. II, S. 367.

3. **Cinchoninchlorid** $C_{19}H_{21}ClN_2$ s. S. 513.

4. **Cinchonidinchlorid** $C_{19}H_{21}ClN_2$ s. S. 522.

5. **Furfurtoluidin** $C_{19}H_{22}N_2O_2$ s. Bd. II, S. 350.

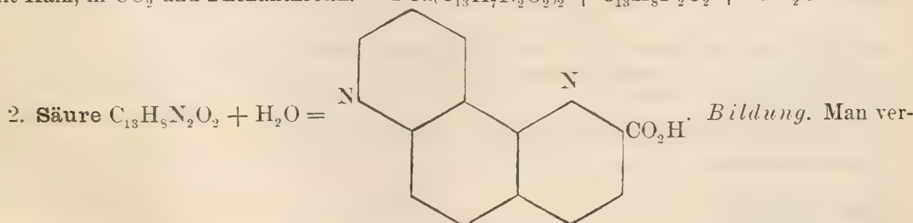
9. **Carbodiphenisobutylimid** $C_{21}H_{26}N_2$ s. Bd. II, S. 371.

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-16}N_2$.

1. **Phenanthrolincarbonsäuren** $C_{13}H_8N_2O_2 = C_5H_3.C_2H(CO_2H).C_5H_3N$.

1. B_2-**Säure.** *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 8 g Phenanthrolin in 20 g Vitriolöl mit einer eisessigsauren Lösung von 10 g CrO_3 (SKRAUP, FISCHER, *M.* 5, 527). $C_{13}H_{10}N_2 + O_3 = C_{13}H_8N_2O_2 + H_2O$. Man verdünnt die Lösung mit Wasser, fällt mit CrO_3 und behandelt den Niederschlag mit NH_3. Die Lösung des Ammoniumsalzes fällt man mit HCl, suspendirt den Niederschlag in kochendem Eisessig, leitet HCl ein und fällt die Lösung mit Wasser. — Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 277°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in Mineralsäuren. Wird durch Eisenvitriol und Eisenchlorid nicht gefärbt. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Phenanthrolin. — $2Ca(C_{13}H_7N_2O_2)_2 + C_{13}H_8N_2O_2 + 10H_2O$. Nadeln.

2. **Säure** $C_{13}H_8N_2O_2 + H_2O$ =



. *Bildung.* Man versetzt allmählich 10 g a-Methylphenylanthrolin $C_{13}H_{10}N_2$, gelöst in 9 g H_2SO_4 und $1^1/_2$ l Wasser, mit der Lösung von 24 g $KMnO_4$, gelöst in $^1/_2$ l Wasser (GERDEISSEN, *B.* 22, 251). — Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt bei 208—209° und zerfällt bei 210° in CO_2 und Phenanthrolin $C_{12}H_8N_2$. Unlöslich in kaltem Wasser.

2. **1-Toluylendi-2,5-Dimethylpyrrol-3,4-Dicarbonsäure** $C_{23}H_{22}N_2O_8$ = $\begin{matrix}CO_2H.C:C(CH_3)\\CO_2H.\dot{C}:C(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_3(CH_3).N\!<\!\begin{matrix}C(CH_3):C.CO_2H\\C(CH_3):\dot{C}.CO_2H\end{matrix}$ ($CH_3:N:N = 1:2:4$). *Bildung.* Der Tetraäthylester entsteht beim Erhitzen von op-Toluylendiamin mit überschüssigem Diacetbernsteinsäurediäthylester und Eisessig auf 150—160° (KNORR, *A.* 236, 313). — Zersetzt sich bei 248°, unter Entwickelung von CO_2. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. — $K_4.C_{23}H_{18}N_2O_8$ (bei 100°). Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol. — Der Tetraäthylester ist ein Oel.

K. Basen $C_nH_{2n-18}N_2$.

Zu den Basen $C_nH_{2n-18}N_2$ gehören die Amidophenylchinoline $NH_2.C_6H_5.C_9H_6N$ und deren Homologe. Diese entstehen indem man, in ein erhitztes Gemisch von Chinolin und salzsaurem Anilin, Sauerstoff einleitet (WEIDEL, *M.* 8, 123). $C_9H_7N + C_6H_5.NH_2 + O = C_{15}H_{12}N_2 + H_2O$. Hierbei tritt der Rest $NH_2.C_6H_4$ an die Py-2-Stelle des Chinolins, indem gleichzeitig die Amidogruppe dieses Restes die p-Stellung einnimmt. Daher kann eine ähnliche Reaktion auch mit Chinolin und o- oder m-Toluidin ausgeführt werden, aber nicht mit p-Toluidin. Wendet man Oxychinolin, statt Chinolin, an, so resultirt ein Amidophenyloxychinolin.

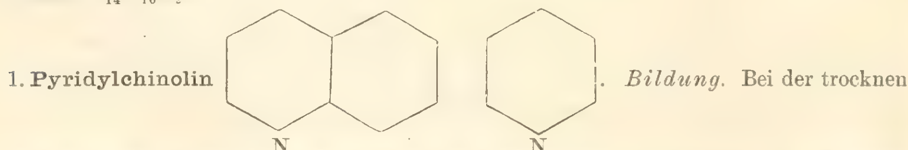
1. **Amidophenazin** $C_{12}H_9N_3 = NH_2.C_6H_3\!<\!\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\!>\!C_6H_4$ ($NH_2:N_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Diamidophenazin $C_{12}H_{10}N_4$ mit 4 Thln. Zinkstaub (O. FISCHER, HEPP, *B.* 22, 357). — Rothe, bronzeglänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 265°. Sublimirt ähnlich wie Alizarin. Die Lösungen fluoresciren orangeroth. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von Aethylnitrit in Phenazin (Azophenylen) $C_{12}H_8N_2$ (s. Bd. II, S. 122) umgewandelt. — $(C_{12}H_9N_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$. Braunrothe Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Diamidophenazin $C_{12}H_{10}N_4 = NH_2.C_6H_3\!<\!\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\!>\!C_6H_3.NH_2$ ($NH_2:N:N = 1:2:3$). *Bildung.* Das salzsaure Salz scheidet sich aus beim Versetzen von salzsaurem o-Phenylendiamin mit $FeCl_3$ (GRIESS, *J. pr.* [2] 3, 142; SALKOWSKI, *A.* 173, 60; O. FISCHER, HEPP, *B.* 22, 386; vgl. RUDOLPH, *B.* 12, 2212; WIESINGER, *A.* 224, 353). Man zerlegt das Hydrochlorid durch NH_3. — Lange, braungelbe Nadeln. Sublimirt in Blättchen. Die Lösungen in Alkohol oder Benzol fluoresciren grüngelb. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Amidophenazin $C_{12}H_9N_3$. — $C_{12}H_{10}N_4.HCl + 2^1/_2$ (?) H_2O (WIESINGER). Lange, rothe Nadeln. Verliert über H_2SO_4 alles (?) Krystallwasser. — $(C_{12}H_{10}N_4)_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$ (?). Chromrothe, glänzende Nadeln (W.).

Diacetylderivat $C_{16}H_{14}N_4O_2 = C_{12}H_6N_2(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Diamidophenazin und Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, HEPP, *B.* 22, 357). — Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Bräunt sich bei 200° und schmilzt gegen 270°. Sehr schwer löslich.

2. **Basen** $C_{14}H_{10}N_2$.

1. **Pyridylchinolin**



Bildung. Bei der trocknen Destillation des Silbersalzes der Pyridylchinolincarbonsäure $C_{15}H_{14}N_2O_2$ (O. FISCHER, LOO, *B.* 19, 2475). — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 104°. — $(C_{14}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelbe Nadeln.

2. **Phenanthrendiimid** (Phenanthrenchinon) s. S. 245.

3. **Diimidotolan** s. S. 148.

3. **Basen** $C_{15}H_{12}N_2$.

1. **Phenyltoluchinoxalin** $CH_3.C_6H_3\!<\!\begin{matrix}N:C.C_6H_5\\N:\dot{C}H\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von ω-Bromacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Br$ mit mp-Toluylendiamin (HINSBERG, *A.* 237, 370). Beim Erwärmen von Benzoylformaldehyd $C_6H_5.CO.CHO$ mit

schwefelsaurem mp-Toluylendiamin und Natriumacetat (PECHMANN, *B.* 20, 2905). — Nädelchen. Schmelzp.: 135°. Kaum löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol, Aether und Benzol.

Oxyphenyltoluchinoxalin $C_{15}H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_3 \langle {N:C.C_6H_5 \atop N:C.OH}$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen der erwärmten Lösungen von Benzoylameisensäure und mp-Toluylendiamin (HINSBERG, *A.* 237, 352) — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 198°. Sublimirbar. Löst sich in Alkalien. Verbindet sich mit Basen und Säuren.

2. **p-Amidophenylchinolin.** *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Chinolin mit Anilin auf 180—200° (JELLINEK, *M.* 7, 351; vgl. CLAUS, *B.* 14, 1940). Man übersättigt das Produkt mit Natron, treibt die flüchtigen Basen durch Wasserdampf ab und kocht das zurückbleibende Harz mit Wasser aus. Beim Einleiten von Sauerstoff in ein, auf 160—180° erhitztes, Gemisch aus 93 g Anilin, trocknem salzsaurem Chinolin (aus 129 g Chinolin bereitet) und 25 g platinirtem Asbest (WEIDEL, *M.* 8, 123). — Haarfeine, verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136,5° (J.); 138° (W.). Destillirt unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit salpetriger Säure p-Oxyphenylchinolin, neben etwas Nitroxyphenylchinolin und Dioxyphenylchinolin. — $C_{15}H_{12}N_2.2HCl$. Aeufserst feine, gelbe Nadeln. — $C_{15}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 120°). Gelbe Krystallplättchen, die durch Wasser zersetzt werden.

Jodmethylat $C_{15}H_{12}N_2.CH_3J$. *Bildung.* Aus Amidophenylchinolin und CH_3J bei 100° (JELLINEK, *M.* 7, 358). — Rothgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmilzt unter allmählicher Zersetzung gegen 220°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Acetylderivat $C_{17}H_{14}N_2O = C_{15}H_{11}N_2.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Amidophenylchinolin mit Essigsäureanhydrid (Weidel, *M.* 8, 126). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°.

3. **Bz3-Amido-p-Phenylchinolin** $NH_2.C_6H_4.C_6H_3.C_3H_3N$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Amidophenyloxychinolin, beim Einleiten eines schwachen Sauerstoffstromes in ein, auf 220° erhitztes, Gemisch aus 30 g salzsaurem p-Oxychinolin, 25 g salzsaurem Anilin, 18 g Anilin und 3 g platinirtem Asbest (WEIDEL, GEORGIEVICS, *M.* 9, 139). Nach 5—6 Stunden wird das Produkt mit angesäuertem Wasser ausgekocht, die filtrirte Lösung mit KOH übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Amidophenylchinolin aufnimmt. Aus der alkalischen Lösung wird durch CO_2 Amidophenyloxychinolin gefällt. Man befreit das rohe Amidophenylchinolin vom beigemengten Anilin durch Erhitzen auf 210°, löst es dann in Benzol, verdunstet die Benzollösung, destillirt den Rückstand im Vakuum und krystallisirt das Destillat aus absolutem Alkohol um. — Monokline (LANG, *M.* 9, 141) Prismen oder Blättchen aus Alkohol. Schmelzp.: 182°. Fast unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in warmem Alkohol u. s. w. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich, auf Zusatz von HNO_3, tief violett und dann allmählich dunkelblau. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in saurer Lösung, entstehen α-Oxynikotinsäure $C_6H_5NO_3$ (Schmelzp.: 256°) und wenig p-Chinolinbenzcarbonsäure. — $C_{15}H_{12}N_2 . HCl + 2H_2O$. Gelbe, lange Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Py2-p-**Amidophenyl-Bz-3-Oxychinolin** $C_{15}H_{12}N_2O = OH.C_6H_3 \langle {CH:CH \atop N:C.C_6H_4.NH_2}$. *Bildung.* Siehe Bz-3-p-Amidophenylchinolin (WEIDEL, GEORGIEVICS, *M.* 9, 146). Man löst das rohe Amidophenyloxychinolin in sehr verdünnter Kalilauge, fällt die Lösung durch festes Kochsalz, und sättigt das Filtrat davon mit CO_2. Das jetzt gefällte Amidophenyloxychinolin bindet man an HCl, krystallisirt das Hydrochlorid wiederholt um und zerlegt es endlich durch $NaHCO_3$. — Helleigelbe Nadeln. Bräunt sich bei 250° und schmilzt gegen 294° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien und Säuren, schwer in Aether und Benzol. Liefert mit HNO_2 Dioxyphenylchinolin. — $C_{15}H_{12}N_2O.HCl + {}^1/_2H_2O$. Kleine, dunkelrothe, glänzende Körner. — $(C_{15}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4 + 1{}^1/_2H_2O$. Kleine, morgenrothe, glänzende Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 265°. Sehr schwer löslich in (siedendem) Wasser.

Diacetylderivat $C_{19}H_{16}N_2O_3 = NH(C_2H_3O)C_6H_4.C_9H_5N.OC_2H_3O$. *Bildung.* Aus Amidophenyloxychinolin und Essigsäureanhydrid (WEIDEL, GEORGIEVICS, *M.* 9, 149). — Glänzende, dünne Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in siedendem Alkohol.

4. **1,3-Diphenylpyrazol** $C_6H_5.N \langle {CH:CH \atop N:C.C_6H_5}$. *Bildung.* Bei der Destillation der Diphenylpyrazoldicarbonsäure (KNORR, LAUBMANN, *B.* 22, 176). $C_{17}H_{12}N_2O_4 = C_{15}H_{12}N_2 + 2CO_2$. — Krystallinisch. Schmelzp.: 56°, Siedep.: 337° (i. D.) bei 736 mm. Wird von Alkohol und Natrium in Diphenylpyrazolin $C_{15}H_{14}N_2$ umgewandelt.

Dasselbe (?) Diphenylpyrazol entsteht beim Erhitzen von Diphenylpyrazolcarbonsäure (aus Benzoylbrenztraubensäure dargestellt) auf 250° (BEYER, CLAISEN, *B.* 20, 2187) und bei der Destillation von Benzoylaldehydphenylhydrazon (CLAISEN, FISCHER, *B.* 21, 1139). $C_6H_5.CO.CH_2.CH : N_2H.C_6H_5 = C_{15}H_{12}N_2 + H_2O$. — Seideglänzende, krystallinische Masse. Schmelzp.: 56°; Siedep.: 335—336°.

5. **Base** $C_{15}H_{12}N_2$. **Phenylderivat** (Triphenylpyrazol) $C_{21}H_{16}N_2$ s. S. 1082.

6. **Phenylamidoisochinolin** s. S. 855.

7. **Amidophenylchinolin** s. S. 854.

8. **Diphenylglyoxalin** s. S. 142.

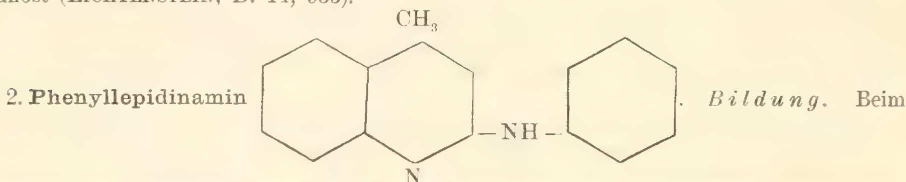
9. **Amidooxyphenylchinolinmethyläther** $C_{15}H_{11}N_2O.CH_3$ s. S. 853.

10. **Basen** $C_{15}H_{12}N_2O_3$. a. **Furfurin** s. Bd. I, S. 788.
b. **Fucusin** s. Bd. I, S. 791.

4. Basen $C_{16}H_{14}N_2$.

1. **Tetroldianil** $(C_6H_5)N\langle{CH.CH \atop CH.CH}\rangle N.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Phenylpyrrol $C_{10}H_{19}N$, bei der trocknen Destillation von schleimsaurem Anilin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 151) oder von zuckersaurem Anilin (ALTMANN, *B.* 14, 933). — Lässt sich vom beigemengten Phenylpyrrol durch Benzol trennen, in welchem sich nur das Phenylpyrrol auflöst (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 933).

2. **Phenyllepidinamin**



. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chlorlepidin mit (1 Mol.) Anilin bis nahe zum Sieden (KNORR, *A.* 236, 103). $C_{10}H_8ClN + C_6H_5.NH_2 = C_{16}H_{14}N_2 + HCl$. — Wetzsteinartige, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—130°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4 + (C_{16}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelbe Nädelchen, unlöslich in Salzsäure.

3. **Lutidilchinolyl** $C_9H_6N.C_5H_2N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei $^1/_2$ stündigem Erwärmen von 6 g m-Amidophenyllutidin $NH_2.C_6H_4.C_5H_2N(CH_3)_2$ mit 3,6 g Nitrobenzol, 15 g Glycerin und 25 g Vitriolöl (LEPETIT, *G.* 17, 474). Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, übersättigt das Filtrat mt NaOH und schüttelt wiederholt mit Aether aus. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 107—109°. — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $C_{16}H_{14}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Niederschlag. Löst sich reichlich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in goldgelben Nadeln. Schmilzt bei 214—215° unter Zersetzung.

4. **5-Methyl-1,3-Diphenylpyrazol** $C_6H_5.N\langle{C(CH_3) : CH \atop N=\!=\!=C.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure auf 240—250° (KNORR, BLANK, *B.* 18, 314). $C_{17}H_{14}N_2O_2 = C_{16}H_{14}N_2 + CO_2$. Beim Erwärmen von Benzoylaceton mit $1^1/_2$ Thln. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2136). $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3 + C_6H_5.N_2H_3 = C_{16}H_{14}N_2 + 2H_2O$. — Krystallinisch. Schmelzp.: 63°; Siedep.: 335° bei 750 mm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von salpetriger Säure nicht verändert. Salzsäure (von 30 %) wirkt erst oberhalb 250° ein. Saure Reduktionsmittel wirken nicht ein; mit Natrium und Alkohol entsteht Methyldiphenylpyrazolin $C_{16}H_{16}N_2$. — Schwache Base; die Salze werden durch Wasser zerlegt. — $(C_{16}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe Nadeln.

Jodmethylat $C_{16}H_{14}N_2.CH_3J$. *Bildung.* Aus Methyldiphenylpyrazol, CH_3J und Holzgeist bei 110° (KNORR, BLANK, *B.* 18, 315). — Feine Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 187°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkalien, Aether, Ligroïn und Benzol, löslich in $CHCl_3$ und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in seine Komponenten. — $(C_{17}H_{17}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Nadeln (aus Salzsäure). Schmelzp.: 241°.

Brommethyldiphenylpyrazol $C_{16}H_{13}BrN_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Methyldiphenylpyrazol in $CHCl_3$ mit (2 At.) Brom (KNORR, BLANK, *B.* 18, 316). — Schmelzp.: 75°. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt.

Nitromethyldiphenylpyrazol $C_{16}H_{13}N_3O_2 = C_{16}H_{13}N_2(NO_2)$. a. o-Nitroderivat. *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Nitromethyldiphenylpyrazolcarbonsäure über den Schmelzpunkt (KNORR, JÖDICKE, *B.* 18, 2261). $C_{17}H_{13}N_3O_4 = C_{16}H_{13}N_3O_2 + CO_2$. — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 95°; Siedep.: 285° bei 70 mm. Liefert mit Natrium und Alkohol ein Reduktionsprodukt, das sich in Vitriolöl mit tiefkarminrother Farbe löst. — $(C_{16}H_{13}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle (aus Salzsäure). Schmelzp.: 198°.

b. p-Nitroderivat. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Nitromethyldiphenylpyrazolcarbonsäure über den Schmelzpunkt (KNORR, JÖDICKE, *B.* 18, 2259). — Gelbliches Oel. Destillirt im Vakuum. Verhält sich, gegen Natrium und Alkohol, wie das o-Nitroderivat. — $(C_{16}H_{13}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Feine Nädelchen.

p-Trinitromethyldiphenylpyrazol $C_{16}H_{11}N_5O_6 =$
$C_6H_4(NO_2).N\langle{}^{C(CH_3):C(NO_2)}_{N \cdots\cdots C.C_6H_4(NO_2)}$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Methyldiphenylpyrazol mit einem Gemisch aus 2 Thln. koncentrirter Salpetersäure und 3 Thln. H_2SO_4 (KNORR, LAUBMANN, *B.* 22, 174). — Schmelzp.: 176—178°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht p-Nitrobenzoësäure. Lässt sich nicht bromiren.

Methyldiphenylpyrazolin $C_{16}H_{16}N_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von viel überschüssigem Natrium in eine siedende, alkoholische Lösung von Methyldiphenylpyrazol (KNORR, BLANK, *B.* 18, 316). — Lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 109°. Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, löslich in starken Säuren; leicht löslich in Alkohol, Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und Ligroïn. Wird durch Salzsäure bei 150° zersetzt; die saure Lösung wird durch salpetrige Säure karminroth gefärbt (empfindliche Reaktion).

5. **3-Methyl 1,5-Diphenylpyrazol** $C_6H_5.N\langle{}^{C(C_6H_5):CH}_{N \cdots\cdots C.CH_3}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 3-Methyl 1,5-Diphenylpyrazolcarbonsäure $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (KNORR, BLANK, *B.* 18, 933). Phenylhydrazinbenzalaceton $C_6H_5.CH:CH.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$ zerfällt, beim Sieden, in 3-Methyl 1,5-Diphenylpyrazol und Methyldiphenylpyrazolin $C_{16}H_{16}N_2$ (KNORR, *B.* 20, 1098). — Krystallinisch. Schmelzp.: 47°; Siedep.: 365° bei 731 mm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Wird, in alkoholischer Lösung, durch Natrium reducirt. — Die Salze geben an Wasser die Säure ab. — Das Zinnchlorür- und das Platindoppelsalz sind charakteristisch.

Jodmethylat $C_{16}H_{14}N_2.CH_3J$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 192° (KNORR, BLANK, *B.* 18, 934). Zerfällt bei starkem Erhitzen in seine Komponenten. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Natronlauge, Aether, Benzol und Ligroïn, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. — Das Platindoppelsalz schmilzt bei 229°.

6. **Isoindol** (α-Phenylamphinitril, Amphiphenacylnitril, Diphenylaldin) $C_6H_5.C\,.\,N:C$ / $CH.N:C.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von ω-Chloracetophenon mit wässerigem Ammoniak (STÄDEL, RÜGHEIMER, *B.* 9, 563). $2C_6H_5.CO.CH_2Cl + 2NH_3 = C_{16}H_{14}N_2 + 2H_2O + 2HCl$. Beim Kochen von Benzoylcarbinolacetat mit alkoholischem Ammoniak (STÄDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 13, 836). $2C_6H_5.CO.CH_2O.C_2H_3O + 4NH_3 = C_{16}H_{14}N_2 + 2NH_4.C_2H_3O_2 + 2H_2O$. Beim Zusammenbringen von ω-Amidoacetophenon mit NH_3 (V. MEYER, *B.* 21, 1278). $2C_6H_5.CO.CH_2.NH_2 = C_{16}H_{14}N_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man lässt Bromacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Br$ mit alkoholischem Ammoniak stehen (ST., K., *B.* 13, 837). — Gelbgrüne Blättchen (aus Eisessig); blaue Nadeln (aus Alkohol) (Pleochroismus) (STÄDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 11, 1744). Monokline Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 475). Schmelzp.: 194—195°. Sublimirbar. Dampfdichte = 8,0 (ber. = 8,1) (TREADWELL, MEYER, *B.* 16, 343). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in koncentrirter, heifser Salzsäure, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder völlig aus. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Aethyljodid auf 100°, mit Acetylchlorid auf 120°, mit Essigsäureanhydrid auf 130—150° oder mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 130—140°. Sublimirt aus schmelzendem Kali oder schwach glühendem Aetzkalk unzersetzt heraus (STÄDEL, *B.* 10, 1832). Giebt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, eine gelbe Base, die bei 125° schmilzt (STÄDEL, KLEINSCHMIDT).

7. **Methylamidophenylchinolin** s. S. 859.

8. **o-Flavanilin** $C_{16}H_{12}N.NH_2$ s. **Flavolin** $C_{16}H_{13}N$ S. 857.

9. **Methylamidophenylchinolin** s. S. 857, 858.
10. **Methyldiphenylglyoxalin** s. S. 142.
11. **Phenylmethyloxychinizin** $C_{16}H_{14}N_2O$ s. d.
12. **Indolin** s. Bd. II, S. 1049.
13. **Base** s. Bd. II, S. 269; Bd. III, S. 245.

5. **Methylphenylbenzylpyrazol** $C_{17}H_{16}N_2 = C_6H_5.N\langle{}^{C.(CH_3):CH}_{N \quad\quad\quad \dot{C}.CH_2.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Phenylacetylaceton $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$ mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2137). — Dickes Oel.

6. **Basen** $C_{18}H_{18}N_2$.

1. **Tetrolditolyl** $CH_3.C_6H_4.N\langle{}^{CH.CH}_{\dot{C}H.\dot{C}H}\rangle N(C_6H_4.CH)$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von schleimsaurem (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 151) oder zuckersaurem (ALTMANN, *B.* 14, 933) p-Toluidin. Man wäscht das Destillat mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Benzol und krystallisirt es aus Alkohol um (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 933). — Glänzende, stark aromatisch riechende Schuppen. Schmelzp.: 86°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol. Wird von rauchender Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Liefert mit Chromsäuregemisch, in der Kälte, einen krystallisirten, sublimirbaren Körper $C_{18}H_{19}NO$ (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 2093). Liefert mit Brom ein Substitutionsprodukt und daneben eine Base $C_{15}H_{24}N_2$.

Hydrat (?) $C_{18}H_{22}N_2O_2$. Entsteht in sehr kleiner Menge bei der trockenen Destillation von schleimsaurem p-Toluidin (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 2094). — Feine Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol. Lässt sich durch Erhitzen nicht in Tetrolditolyl überführen.

Bromderivat $C_{18}H_{10}Br_8N_2$. *Darstellung.* Man tröpfelt Brom in eine Benzollösung von Tetrolditolyl (LICHTENSTEIN). — Trikline Säulen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in verdünntem Alkohol. Sehr beständig. Ammoniak wirkt bei 150—180° nicht ein. Liefert, bei längerem Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniumdisulfit, einen krystallisirten, in Alkohol löslichen Körper $C_{18}H_8Br_6N_2S_2O_2$ (L., *B.* 14, 2093). Kocht man eine ätherische Lösung des Bromderivates mit Natrium und Aethyljodid oder Aethylenbromid, so entstehen die Verbindungen $C_{18}H_8Br_8(C_2H_5)_2N_2$ (trikline Krystalle) und $C_{18}H_8Br_8(C_2H_4)N_2$.

Base $C_{15}H_{24}N_2$. Das Salz $C_{15}H_{24}N_2.2HBr$ entsteht, neben dem Bromderivat $C_{18}H_{10}Br_8N_2$, beim Bromiren von Tetrolditolyl (LICHTENSTEIN). — Krystallpulver. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt schmelzbar.

2. **Base** $C_{18}H_{18}N_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Base $C_{18}H_{19}ClN_2$ (s. S. 940) für sich (WALLACH, *A.* 214, 207). — Gelbe, amorphe Masse. — $(C_{18}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelb, amorph.

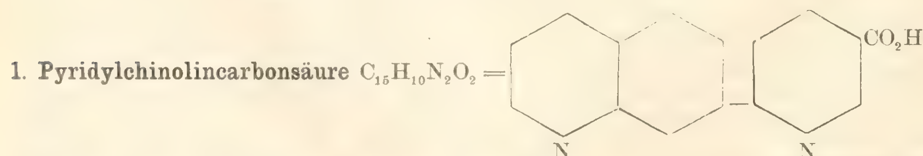
3. **Hydrochinolin** s. S. 745.
4. **Diallylidendiphenamin** s. Bd. II, S. 313.

7. **Basen** $C_{19}H_{20}N_2$.
1. **Cinchen** s. S. 513.
2. **Dehydrocinchoninchlorid** $C_{19}H_{19}ClN_2$ s. S. 515.
3. **Isobutyldiphenylglyoxalin** s. S. 142.

8. **Base** $C_{21}H_{24}N_2O$ s. Bd. II, S. 313.

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-18}N_2$.

1. **Pyridylchinolincarbonsäure** $C_{15}H_{10}N_2O_2$ =



Bildung. Beim allmählichen Versetzen einer Lösung von β-Dichinolylin $C_{18}H_{12}N_2$ in Schwefelsäure (gleiche Theile H_2SO_4 und H_2O) mit einer koncentrirten Lösung von CrO_3 (O. FISCHER, LOO, *B.* 19, 2474). Man reinigt die ausgeschiedene Säure durch Lösen in

Soda und Fällen mit HCl. — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 271—273°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Bei der trockenen Destillation des Silbersalzes entweicht Pyridylchinolin $C_{14}H_{10}N_2$. — Ag.Ā. Niederschlag, unlöslich in heifsem Wasser.

2. Diphenylpyrazolcarbonsäure $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.C_3HN(N.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Siehe den Aethylester. Man kocht eine Lösung des Esters in verdünntem Alkohol, mit starker Natronlauge, verjagt den Alkohol und fällt die mit Wasser verdünnte und durch Eis abgekühlte Lösung durch HCl (BEYER, CLAISEN, *B.* 20, 2186). — Nadeln (aus Benzol). Krystallisirt aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in glänzenden Krystallen, die allen Alkohol erst bei 150° verlieren. Schmelzp.: 185°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Aceton, $CHCl_3$ und Essigäther. Zerfällt bei 250° in CO_2 und Diphenylpyrazol.

Aethylester $C_{18}H_{16}N_2O_2 = C_{16}H_{11}N_2O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von 20 g Benzoylbrenztraubensäureäthylester mit 100 g Eisessig und 10 g Phenylhydrazin (BEYER, CLAISEN, *B.* 20, 2185). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den abgepressten Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Prismen. Schmelzp.: 90°; Siedep.: 400°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

3. Säuren $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

1. 5-**Methyl-1,3-Diphenylpyrazolcarbonsäure** $C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):C.CO_2H\\ N \text{———} \dot{C}.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht aus Phenylhydrazin und Benzoylacetessigsäureäthylester (KNORR, BLANK, *B.* 18, 313). $C_{11}H_9O_4.C_2H_5 + C_6H_8N_2 = C_{17}H_{13}N_2O_2.C_2H_5 + 2H_2O$. Man kocht den Aethylester mit alkoholischem Kali, verdunstet den Alkohol und zerlegt den Rückstand durch HCl. — Krystalle (aus Ligroïn oder CS_2). Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methylphenylpyrazol. Wird von $KMnO_4$ zu Diphenylpyrazoldicarbonsäure oxydirt. — K.Ā. Derbe Krystalle. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 222°.

Aethylester $C_{19}H_{18}N_2O_2 = C_{17}H_{13}NO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man fügt allmählich 46 Thle. Phenylhydrazin zu 100 Thln. Benzoylacetessigsäureäthylester, wäscht die nach einiger Zeit sich ausscheidenden Krystalle mit Aether und krystallisirt sie aus Alkohol um (KNORR, BLANK, *B.* 18, 312). — Krystalle. Schmelzp.: 121—122°. Destillirt unzersetzt (?). Unlöslich in Alkalien und in verdünnten Säuren.

2. s-**Methyldiphenylpyrazolcarbonsäure** *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Eintragen von 1 Thl. Phenylhydrazin in 2 Thle. gut gekühlten Acetbenzalessigsäureäthylester (KNORR, BLANK, *B.* 18, 932). Man zieht den gebildeten Ester mit Aether aus und zerlegt denselben durch alkoholisches Kali. $C_{11}H_9O_3.C_2H_5 + C_6H_8N_2 + O = C_{17}H_{13}N_2O_2.C_2H_5 + 2H_2O$. — Krystallinisch. Schmilzt unter Abgabe von CO_2 bei 194°. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen völlig in CO_2 und Isomethyldiphenylpyrazol $C_{16}H_{14}N_2$. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und in koncentrirten Säuren.

Aethylester $C_{19}H_{18}N_2O_2 = C_{17}H_{13}N_2O_2.C_2H_5$. Grofse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 110° (KN., BL.). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2, in starken Säuren und in heifsem Alkohol. Unlöslich in Wasser und Alkalien.

Nitromethyldiphenylpyrazolcarbonsäuren $C_{17}H_{13}N_3O_4 = C_{17}H_{13}(NO_2)N_2O_2$.

a. o-Nitrosäure. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen des Aethylesters dieser Säure (s. u.) mit Vitriolöl auf dem Wasserbade (KNORR, JÖDICKE, *B.* 18, 2260). — Krystalle. Schmilzt bei 218° unter Abgabe von CO. Zerfällt in höherer Temperatur völlig in CO_2 und Methyldiphenylpyrazol. Leicht löslich in Aether, heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Liefert mit Zinnchlorür das Anhydrid $C_{17}H_{13}N_3O$ einer Amidosäure. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{19}H_{17}N_3O_4 = C_{17}H_{12}N_3O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Digeriren einer Eisessiglösung von o-Nitrobenzoylacetessigester mit Phenylhydrazin, auf dem Wasserbade (KNORR, JÖDICKE). $C_{11}H_8(NO_2)O_4.C_2H_5 + C_6H_5.N_2H_3 = C_{19}H_{17}N_3O_4 + 2H_2O$. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in $CHCl_3$, heifsem Alkohol und Aether.

b. p-Nitrosäure. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus p-Nitrobenzoylacetessigester und Phenylhydrazin, in eisessigsaurer Lösung, bei 100° (KNORR, JÖDICKE, *B.* 18, 2257). Man verseift den Ester durch Vitriolöl. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether. Zerfällt bei starkem Erhitzen in CO_2 und Nitromethyldiphenylpyrazol. Wird von Zinnchlorür in die entsprechende Amidosäure umgewandelt.

Aethylester $C_{19}H_{17}N_3O_4 = C_{17}H_{12}N_3O_4.C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 128° (K., J.).

Amidomethyldiphenylpyrazolcarbonsäuren $C_{17}H_{15}N_3O_2 = C_{17}H_{13}N_2(NH_2)O_2$. a. o-Säure. *Bildung.* Existirt nicht im freien Zustande. Behandelt man o-Nitromethyldiphenylpyrazolcarbonsäure mit alkalischen Reduktionsmitteln, so resultirt eine Lösung der entsprechenden Amidosäure, aus welcher Säuren aber das **Anhydrid** $C_{17}H_{13}N_3O$ fällen. Dieses Anhydrid erhält man sofort beim Behandeln der o-Nitrosäure, oder einfacher ihres Aethylesters, mit salzsaurem Zinnchlorür und Fällen der Lösung mit Wasser (KNORR, JÖDICKE, *B.* 18, 2262). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 261°. Destillirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Aether.

b. p-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln der entsprechenden p-Nitrosäure mit salzsaurem Zinnchlorür (KNORR, JÖDICKE, *B.* 18, 2259). — Krystallinische Flocken. Schmelzp.: 251°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verliert in höherer Temperatur CO_2.

4. **Diphenylpyrazoldicarbonsäure** $C_{17}H_{12}N_2O_4 + {}^1/_3 H_2O = C_6H_5.N\langle\begin{matrix}C(CO_2H):C.CO_2H\\ N \quad\quad\quad C.C_6H_5\end{matrix}$ $+ {}^1/_3 H_2O$ *Bildung.* Bei 12stündigem Kochen von 40 g 5-Methyl-1,3-Diphenylpyrazolcarbonsäure mit 80 g $KMnO_4$ (in 10procentiger Lösung) (KNORR, LAUBMANN, *B.* 22, 175). — Seideglänzende Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 217—218°. Schwer löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn, leicht in Alkohol. — $NH_4.C_{17}H_{11}N_2O_4$. Nadeln. Schmilzt bei 270° unter Zersetzung. — $Ca.C_{17}H_{10}N_2O_4 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.C_{17}H_{10}N_2O_4 + H_2O$. Feine Nädelchen. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

L. Basen $C_nH_{2n-20}N_2$.

Die Diamidoderivate $(NH_2.C_nH_{2n-8})_2.CH.C_nH_{2n-7}$ der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} entstehen beim Behandeln eines Gemenges der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ (oder der entsprechenden Chloride $C_nH_{2n-7}.CHCl_2$) und salzsauren Basen $C_nH_{2n-7}.NH_2$ mit Chlorzink. $C_6H_5.CHO + 2\,C_6H_5.NH_2 = (NH_2.C_6H_4)_2.CH.C_6H_5 + H_2O$. Die Reaktion ist eine ganz allgemeine und findet auch bei substituirten Aldehyden statt und sehr leicht mit tertiären Basen. $C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_5$. Die entstehenden Verbindungen haben natürlich basische Eigenschaften, sie verbinden sich aber auch mit Benzol. Oxydationsmittel lagern direkt ein Atom Sauerstoff an und erzeugen tertiäre Carbinole, z. B. $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$ (Malachitgrün), die sich durch ein intensives Färbevermögen auszeichnen.

Aus Amidinen $C_nH_{2n-6}N_2$, Ketonsäureestern $C_nH_{2n-10}O_3$ und Natronlauge entstehen Oxypyrimidine $C_nH_{2n-20}N_2O$. Dieselben verhalten sich ganz wie die Oxypyrimidine $C_nH_{2n-4}N_2O$ und $C_nH_{2n-12}N_2O$.

1. Basen $C_{16}H_{12}N_2$.

1. **Diamidopyren** $C_{16}H_8(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitropyren mit Sn und HCl (JAHODA, *M.* 8, 449). — Die freie Base ist sehr unbeständig. Die verdünnte, alkoholische oder ätherische Lösung fluorescirt blau. — $C_{16}H_{12}N_2.2HCl$. Feine Nadeln. $C_{16}H_{12}N_2.H_2SO_4$. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

2. **o-Diamidodiphenyldiacetylen** $NH_2.C_6H_4.C_4.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen des Diacetylderivates (s. u.) mit gleichen Theilen Wasser, Alkohol und H_2SO_4 (BAEYER, LANDSBERG). — Sehr lange, gelbliche Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 128°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Säuren. — $C_{16}H_{12}N_2.2HCl$. Undeutliche, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Diacetylderivat $C_{20}H_{16}N_2O_2 = [NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_2]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln der Kupferbindung des Acetamidophenylacetylens $NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_2H$ mit Kali und rothem Blutlaugensalz (B., L.). Der Niederschlag wird mit $CHCl_3$ behandelt und das Extrakt aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, stark glänzende Nadeln. Schmelzp.: 231°. Färbt sich am Lichte schnell rosenroth.

3. 2,3-**Diphenylpiazin** $\begin{matrix}CH.N.C.C_6H_5\\ \vdots \quad \vdots\\ CH.N.C.C_6H_5\end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Destillation von Dihydrodiphenylpiazin $C_{16}H_{14}N_2$ (s. Bd. III, S. 141) (MASON, *Soc.* 55, 99). — Grofse Tafeln (aus Alkohol von 50 %). Schmelzp.: 118—119°. Destillirt unter schwacher Zersetzung (Abspaltung von Benzol) gegen 340°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit Fuselöl und Natrium in α- und β-Hexahydrodiphenylpiazin umgewandelt. Wird aus der Lösung in koncentrirten

Mineralsäuren durch Wasser gefällt. Verbindet sich nicht mit Methyljodid. — $(C_{16}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Lange, gelbe prismatische Nadeln.

Dinitrodiphenylpiazin $C_{16}H_{10}N_4O_4 = C_{16}H_{10}N_2(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diphenylpiazin mit koncentrirter Salpetersäure (MASON, *Soc.* 55, 101). — Gelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether und Benzol, leicht in heifsem Alkohol.

Hexahydrodiphenylpiazin $C_{16}H_{18}N_2 = \begin{array}{l}CH_2.NH.CH.C_6H_5\\ \dot{C}H_2.NH.\dot{C}H.C_6H_5\end{array}$. a. α-Derivat. *Bildung.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Eintragen einer kochenden Lösung von Diphenylpiazin in Fuselöl in ein heifses Gemisch aus Fuselöl und Natrium (MASON, *Soc.* 55, 101). Sobald alles Natrium gelöst ist, schüttelt man die noch warme Lösung mit Wasser, hebt dann die Fuselölschicht ab und destillirt das Fuselöl ab. Der Rückstand wird in verdünnter HCl gelöst, die filtrirte Lösung durch NaOH gefällt und der Niederschlag in Ligroïn gelöst. Aus der Lösung krystallisirt zuerst das α-Derivat. — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 122—123°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Aether und Ligroïn. Liefert mit Methyljodid das Salz $C_{16}H_{16}N_2(CH_3)_2.HJ$. — $C_{16}H_{18}N_2.2HCl$ (bei 100°). Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 310°. — $(C_{16}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Goldgelbe, prismatische Nadeln (aus verdünnter HCl).

Tetranitrosoderivat $C_{16}H_{16}N_6O_4 = C_{16}H_{14}N_2(NO)_4$. *Bildung.* Aus salzsaurem α-Hexahydrodiphenylpiazin und KNO_2 (MASON, *Soc.* 55, 103). — Prismatische Nadeln (aus verdüntem Alkohol). Schmelzp.: 142—143°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether.

Dimethylhexahydrodiphenylpiazin. Das Salz $C_{18}H_{22}N_2.HJ$ entsteht aus α-Hexahydrodiphenylpiazin und überschüssigem CH_3J (MASON, *Soc.* 55, 104). $C_{18}H_{22}N_2 = \begin{array}{l}CH_2.N(CH_3).CH.C_6H_5\\ \dot{C}H_2.N(CH_3).\dot{C}H.C_6H_5\end{array}$. Man zerlegt das Salz durch Soda. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 263—264°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Wasser, sehr schwer in Aether und Benzol. — $(C_{18}H_{22}N_2)_3.2HCl + 2PtCl_4 + 8H_2O$. Gelbe, prismatische Nadeln (aus verdünnter HCl).

b. β-Derivat. *Bildung.* Siehe das α-Derivat (MASON, *Soc.* 55, 105). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Aether. In Ligroïn löslicher als das α-Derivat. Liefert, bei der Oxydation, Phenylpiazincarbonsäure (Schmelzp.: 202°). Kräftige Base. — $C_{16}H_{18}N_2.2HCl$. Prismatische Nadeln. Schmilzt gegen 295°. — $C_{16}H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Lange, blassgelbe Nadeln (aus Alkohol).

4. **Diphenyloxypyrimidin** $C_{16}H_{12}N_2O = C_6H_5.C\langle\begin{array}{l}N.C(C_6H_5)\\ N:C(OH)\end{array}\rangle CH$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von salzsaurem Benzenylamidin mit Benzoylessigsäureäthylester, Natronlauge und Alkohol (PINNER, *B.* 22, 1626). — Mikroskopische Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 284°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in heifsem Eisessig, in Mineralsäuren und Alkalien.

5. **Phenylfurfuraldehydin** $C_{16}H_{12}N_2O_2$ s. S. 890.

2. Basen $C_{17}H_{14}N_2$.

1. **Benzenylnaphtylamidin** s. S. 1006.

2. **Amidobenzylidenlepidin** s. S. 866.

3. **p-Amidobenzylidenchinaldin** s. S. 866.

4. **Benzylphenyloxypyrimidin** $C_{17}H_{14}N_2O = C_6H_5.CH_2.C\langle\begin{array}{l}N.C(C_6H_5)\\ N:C(OH)\end{array}\rangle CH$. *Bildung.* Aus salzsaurem Phenylacetamidin, Benzoylacetessigester und Natronlauge (PINNER, *B.* 22, 1623). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 233°.

5. **Tolufurfuraldehydin** $C_{17}H_{14}N_2O_2$ s. S. 919.

3. Basen $C_{18}H_{16}N_2$.

1. **Diphendimethylindol** $CH_3.C\langle\begin{array}{l}CH\\ NH\end{array}\rangle C_6H_3.C_6H_3\langle\begin{array}{l}CH\\ NH\end{array}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenyl, bei 2—2½ Minuten langem Erhitzen auf 215—220° von je 5 g Diphenylendiacetonhydrazin mit 25 g $ZnCl_2$ (ARHEIDT, *B.* 239, 212). $(CH_3)_2.C:N_2H.C_6H_3.C_6H_3.N_2H:C(CH_3)_2 = C_{18}H_{16}N_2 + 2NH_3$. Man destillirt das Produkt im Vakuum, schüttelt das Destillat mit Aether aus und verdunstet die ätherische Lösung. — Schmelzp.: 270°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich

leicht in Alkohol und Eisessig. Die mit HCl versetzte, alkoholische Lösung färbt einen Fichtenspahn langsam orange und später dunkelroth.

2. **Phenylbenzidin** $C_{18}H_{16}N_2$ s. S. 1039.

3. **Phenylmethylbenzyloxypyrimidin** $C_{18}H_{16}N_2O = C_6H_5.C\langle{N.C(CH_3) \atop N:C(OH)}\rangle C.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus salzsaurem Benzenylamidin, Benzylacetessigsäureäthylester und Natronlauge (PINNER, *B.* 22, 1626). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 243°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

4. **Naphtolviolett** $C_{18}H_{16}N_2O$ s. Bd. II, S. 568.

4. Basen $C_{19}H_{18}N_2$.

1. **p-Diamidotriphenylmethan** $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$ (CH : NH_2 : NH_2 = 1 : 4 : 4'). *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und Anilin mit Zinkstaub BÖTTINGER, *B.* 12, 195; vgl. *B.* 11, 276 und 841), oder besser mit Zinkchlorid bei 100° (O. FISCHER, *A.* 206, 147). Beim Erwärmen eines Gemenges von salzsaurem Anilin und Bittermandelöl mit Chlorzink entsteht eine Bittermandelölverbindung der Base $C_{19}H_{18}N_2$, die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Bestandtheile zerlegt wird (FISCHER). $3C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.N:CH.C_6H_5)_2 + 2H_2O$ — und: $C_6H_5.CH(C_6H_4.N:C_7H_6)_2 + 2H_2O = C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2 + 2C_7H_6O$. Durch Erhitzen von Benzylidenanilin mit salzsaurem Anilin auf 110—120° oder eines Gemenges gleicher Moleküle Benzaldehyd, Anilin und salzsaurem Anilin auf 110—120° (ULLMANN, *J. pr.* [2] 36, 247). Beim Behandeln von Diamidotriphenylcarbinol $(NH_2.C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_5$ mit Zinkstaub und HCl (DÖBNER, *A.* 217, 246). — *Darstellung.* Man reibt 10 Thle. Benzaldehyd mit 28 Thln. Anilinsulfat, 20 Thln. $ZnCl_2$ und etwas Wasser (oder verdünnter H_2SO_4) zum Brei an, den man einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann kocht man mit verdünnter H_2SO_4 aus, fällt die erkaltete und verdünnte Lösung durch Natron, löst den Niederschlag in verdünnter, heifser Schwefelsäure, verdünnt, nach dem Erkalten, mit Wasser und fällt mit NH_3. Die freie Base wird aus Benzol umkrystallisirt, wobei man ein Benzoladditionsprodukt erhält, das bei 110° alles Benzol abgiebt (FISCHER, *B.* 15, 676). — Man kocht einige Stunden lang 45 g Benzaldehyd mit 90 g Anilin und 100 g rauchender Salzsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser und fällt mit Natron (MAZZARA, *G.* 15, 51). Der Niederschlag wird aus Benzol umkrystallisirt. — Kugelige Aggregate (aus wasserfreiem Aether). Schmelzp.: 139° (F.). Kaum löslich in Wasser. Leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Ligroïn. Liefert, beim Behandeln mit wässeriger, salpetriger Säure p-Dioxytriphenylmethan und beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol Triphenylmethan. Lässt man auf Diamidotriphenylmethan erst salpetrige Säure und dann alkalische Lösungen von Phenol (oder dessen Homologen) einwirken, so erhält man eine Säure $C_{25}H_{21}N_3O_2$ (?) (MAZZARA, *G.* 14, 511). Wird von Oxydationsmitteln, durch Erhitzen des salzsauren Salzes auf 150°, oder durch Behandeln der Base mit Alkohol und Chloranil in einen violetten Farbstoff übergeführt.

Verbindung mit Benzol $C_{19}H_{18}N_2.C_6H_6$. Glänzende Prismen oder kugelige Aggregate. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 106° (F.). Ziemlich schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Ligroïn. — $(C_{19}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in fleischfarbigen Flocken gefällt. — Das in Nadeln krystallisirende Sulfat ist in absolutem Alkohol schwer löslich.

Tetramethyldiamidotriphenylmethan (Leukomalachitgrün) $C_{23}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Bittermandelöl oder Benzylidenchlorid und Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ (O. FISCHER, *A.* 206, 122). Beim Erhitzen von Diamidotriphenylmethan mit Methyljodid und Holzgeist auf 130° (O. FISCHER, *B.* 12, 1693). Beim Behandeln von Malachitgrün mit Zink und Salzsäure (DÖBNER, *A.* 217, 255). Beim Erhitzen von Benzoylameisensäure mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (PETER, *B.* 18, 539; HOMOLKA, *B.* 18, 988). $C_6H_5.CO.CO_2H + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{23}H_{26}N_2 + CO_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man erwärmt (40 g) Benzaldehyd mit (100 g) Dimethylanilin und (40 g) Alkohol (von 93%), in einem Kolben von 2 l Inhalt und lässt, durch einen Scheidetrichter, allmählich (65 g) $POCl_3$ hinzufliefsen. Zuletzt erwärmt man eine halbe Stunde lang am Kühler, löst die Masse in warmem Wasser, filtrirt und übersättigt das Filtrat mit Kalilauge (NENCKI, *M.* 9, 1148). — Dimorph. Krystallisirt aus Benzol in triklinen (?) Nadeln mit dem Schmelzpunkte 102°, aus Alkohol in triklinen Tafeln vom Schmelzp.: 93—94° (LEHMANN, *B.* 12, 798). Beide Modifikationen lassen sich in einander überführen. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Färbt sich an der Luft, schneller durch Oxydationsmittel, dabei in das Carbinol $[N(CH_3)_2.$

$C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$ übergehend. Schüttelt man die Base mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, so wird Ameisenaldehyd gebildet.

Salze: O. FISCHER. — $C_{23}H_{26}N_2.2HCl$. Nadeln; geht bei 100° völlig in $C_{23}H_{26}N_2.HCl$ über. — $C_{23}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4$. Weifser Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen); färbt sich an der Luft etwas schmutzig grün. — Pikrat $C_{23}H_{26}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelblichgrüne Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Grünfärbung und Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Jodmethylat $C_{23}H_{26}N_2(CH_3J)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Tetramethyldiamidotriphenylmethan mit Methyljodid und Holzgeist auf 100° (FISCHER). — Blättchen oder sechsseitige Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 218—222° (FISCHER), bei 231° (DÖBNER), dabei wieder in $C_{23}H_{26}N_2$ und $CH_3.J$ zerfallend. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Teträthyldiamidotriphenylmethan $C_{27}H_{34}N_2 = C_6H_5.CH[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Teträthyldiamitotriphenylcarbinol $C_6H_5.C(OH)[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$ mit Zinkstaub und Salzsäure (DÖBNER, *A.* 217, 263). Aus Benzaldehyd und Diäthylanilin mit $ZnCl_2$ (D.). — Grofse, glasglänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 62°. Sehr schwer löslich selbst in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{27}H_{34}N_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Farbloser, krystallinischer Niederschlag.

Diphenyldiamidotriphenylmethan $C_{31}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Diphenylamin und Benzylidenchlorid (oder Bittermandelöl) mit $ZnCl_2$ (MELDOLA, *Soc.* 41, 192). — Nicht krystallinisches, körniges Pulver. Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, gegen 170°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol; sehr wenig in kochendem Alkohol, Eisessig oder Aceton. Wird von Oxydationsmitteln sehr leicht (schon an der Luft) in Diphenyldiamidotriphenylcarbinol $C_6H_5.C(OH)(C_6H_4.NH.C_6H_5)_2$ übergeführt.

Chlordiamidotriphenylmethan $(NH_2.C_6H_4)_2.CCl.C_6H_5$ s. Alkohole $C_nH_{2n-22}O$ (s. Bd. II, S. 688).

Tetramethyldiamidodiphenyl-p-Chlorphenylmethan $C_{23}H_{25}ClN_2 = C_6H_4Cl.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus p-Chlorbenzaldehyd, Dimethylanilin und $ZnCl_2$ KAESWURM, *B.* 19, 743). — Kleine Nadeln. Schmilzt unter Grünfärbung bei 142—143°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Benzol, weniger in Alkohol und Aether. — $C_{23}H_{25}ClN_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 105°). Hellgelb, krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

Teträthyldiamidodiphenyl-p-Chlorphenylmethan $C_{27}H_{33}ClN_2 = C_6H_4Cl.CH.[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Aus p-Chlorbenzaldehyd, Diäthylanilin und wasserfreier Oxalsäure bei 110° (KAESWURM, *B.* 19, 745). — Gleicht der homologen Tetramethylverbindung. Schmelzp.: 110°.

Nitrodiamidotriphenylmethan $C_{19}H_{17}N_3O_2 = (NH_2.C_6H_4)_2.CH.C_6H_4.NO_2$. a. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Nitrobenzaldehyd, Anilinsulfat und $ZnCl_2$, wie das p-Derivat (RENOUF, *B.* 16, 1305). Die freie Base wird in nicht zu viel Benzol gelöst und harzige Beimengungen, aus der Lösung, durch Ligroïn gefällt. — Gelbrothe Krystallmasse.

Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan $C_{23}H_{25}N_3O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. o-Nitrobenzaldehyd mit 3—4 Thln. Dimethylanilin, auf dem Wasserbade, unter allmählichem Zusatze von 1 Thl. $ZnCl_2$ (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 17, 1889). Man destillirt das Produkt mit Wasser, kocht den nichtflüchtigen Rückstand mit kleinen Mengen Alkohol aus und krystallisirt dann aus Alkohol + Benzol um. — Goldgelbe, monokline Prismen. Schmelzp.: 159—160°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol (F., *B.* 15, 682).

b. m-Derivat. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Nitrobenzaldehyd mit salzsaurem Anilin und Chlorzink auf 100° (O. FISCHER, ZIEGLER, *B.* 13, 671). — Hellgelbe Krystalldrusen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 136°. Aus der Lösung in Benzol krystallisirt die Verbindung $C_{19}H_{17}N_3O_2.C_6H_6$ in citronengelben Krystallen. Dieselbe schmilzt bei 81°; löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol, schwerer in Benzol und sehr schwer in Ligroïn. Verliert bei 100—120° alles Benzol. — Giebt, beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure, Pseudoleukanilin $C_{19}H_{19}N_3$.

m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan $C_{23}H_{25}N_3O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.NO_2$. *Darstellung.* Aus m-Nitrobenzaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink bei 100° (E. u. O. FISCHER, *B.* 12, 802). — Gelbe Prismen (aus Alkohol), goldgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 152°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in Benzol. Bildet mit Säuren farblose Salze. Giebt, bei der Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, m-Nitrobittermandelölgrün.

Jodmethylat $C_{23}H_{25}N_3O_2.(CH_3J)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von m-Nitrodiamido- oder von m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan mit Holzgeist und Methyljodid auf 110° (FISCHER, ZIEGLER, *B.* 13, 672). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol).

Schmilzt unter Zersetzung und Grünfärbung bei 225°. Verliert, längere Zeit auf 200° erhitzt, alles Methyljodid und hinterlässt $C_{23}H_{25}N_3O_2$.

c. p-Derivat ($H:NH_2:NH_2:NO_2 = 1:4:4':4''$). *Darstellung.* Durch Erwärmen eines Gemenges von 15 Thln. p-Nitrobenzaldehyd, 28 Thln. Anilinsulfat und 20 Thln. $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade (O. FISCHER, *B.* 15, 677). — Citronengelbe Flocken. Leicht löslich in Benzol, Aceton, $CHCl_3$, schwerer in Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroïn, fast unlöslich in Wasser. Schmilzt beim Kochen mit Wasser zu einem braungelben Harz. Wird von Zink und Salzsäure zu Paraleukanilin reducirt und beim Erhitzen mit Eisenchlorid auf 170° zu Pararosanilin. — $C_{19}H_{17}N_3O_2.2HCl$. Leicht löslich in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in rosettenförmigen Krystallaggregaten oder in seideglänzenden Nadeln. — Das undeutlich krystallisirende Platinsalz löst sich leicht in Wasser, schwer in koncentrirter Salzsäure.

Verbindung mit Toluol $C_{19}H_{17}N_3O_2.C_7H_8$. Scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung von Nitrodiamitotriphenylmethan in Toluol, in der Kälte, in rothen, stark glänzenden Krystallen ab, die beim Schmelzen alles Toluol verlieren.

p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan $C_{23}H_{25}N_3O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemisches von p-Nitrobenzaldehyd, Dimethylanilin und $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade (O. FISCHER, *B.* 14, 2526). — Goldgelbe Blätter (aus Toluol + Alkohol). Schmelzp.: 176—177°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Ligroïn; leicht löslich in Säuren.

Jodmethylat $C_{23}H_{25}N_3O_2.2CH_3J + H_2O$. Gelbliche, kleine Nadeln (aus Wasser). Verliert schon bei 100° etwas Methyljodid (F.). Schmilzt unter Zersetzung und Bildung eines grünen Harzes gegen 220°. Schwer löslich in absolutem Alkohol.

Teträthyldiamidodiphenylnitrophenylmethan $C_{27}H_{33}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. a. o-Nitroderivat. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Thl. o-Nitrobenzaldehyd mit 3—4 Thln. Diäthylanilin und 1½ Thln. entwässerter Oxalsäure (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 17, 1893). — Trikline (HAUSHOFER, *J.* 1884, 760) Krystalle von der Farbe des $K_2Cr_2O_7$ (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 109—110°.

b. p-Nitroderivat. *Bildung.* Wie das o-Nitroderivat (KAESWURM, *B.* 19, 746). — Nadeln oder rothbraune, monokline (HAUSHOFER, *B.* 19, 746) Tafeln (aus verdünnter alkoholischer Lösung). Schmelzp.: 113°.

Hexanitrotetramethyldiamidotriphenylmethan $C_{23}H_{20}(NO_2)_6N_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Tetramethyldiamidotriphenylmethan in rothe Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (O. FISCHER). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Ziemlich löslich leicht in Alkohol und Eisessig.

Nitrophenyl-m-Dichlortetramethyldiamidodiphenylmethan $C_{23}H_{23}Cl_2N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3Cl.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus m-Chlordimethylanilin $C_6H_4Cl.N(CH_3)_2$, p-Nitrobenzaldehyd, $ZnCl_2$ und HCl (KOCK, *B.* 20, 1564). — Citronengelbe Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 208°. — Pikrat $C_{23}H_{23}Cl_2N_3O_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Schmelzp.: 189°.

Diäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan $C_{37}H_{38}N_2 = C_6H_5.CH[C_6H_4.N(C_2H_5).CH_2.C_6H_5]_2$. *Bildung.* Aus Aethylbenzylanilin, Benzaldehyd und $ZnCl_2$ bei 100° (FRIEDLÄNDER, *B.* 22, 589). — Nädelchen (aus Aceton). Schmelzp.: 115—116°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leicht in Aceton, Benzol und Eisessig.

Base $C_{37}H_{38}N_2 = C_6H_5.CH[C_6H_4.N(C_2H_5).CH_2.C_6H_5]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Aethylphenylhydrazin $C_6H_5.N(C_2H_5).NH_2$ und Benzylchlorid auf 170–180° (PHILIPS, *A.* 252, 276). — $C_{37}H_{38}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber, unbeständiger Niederschlag.

Diamidotriphenylmethansulfonsäure s. d.

2. **Dehydrocinchen** $C_{19}N_{18}N_2$ s. S. 515.

3. **Benzylmethylbenzyloxypyrimidin** $C_{19}H_{18}N_2O = C_6H_5.CH_2.C\left\langle\begin{matrix}N.C(CH_3)\\N:C(OH)\end{matrix}\right\rangle C.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus salzsaurem Phenylacetamidin, Benzylacetessigsäureester und Natronlauge (PINNER, *B.* 22, 1623). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Mineralsäuren und Alkalin.

5. Basen $C_{20}H_{20}N_2$.

1. **Base** $C_6H_5.C(CH_3)(C_6H_4.NH_2)_2$. **Tetramethyldiamidotriphenyläthan** $C_{24}H_{28}N_2 = C_6H_5.C(CH_3)[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig Triphenylbenzol und der Base $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, bei 10stündigem Erhitzen auf 170° von 45 g Acetophenon mit 90 g Dimethylanilin und 45 g $ZnCl_2$ (DÖBNER, PETSCHOW, *A.* 242, 337). Man verjagt das überschüssige Dimethylanilin durch Destillation im Dampfstrome, löst den öligen Rückstand in HCl, schüttelt die saure Lösung mit Aether aus, übersättigt dann mit Natron und fraktionirt die gefällte Base. — Hellgelbes Oel. Siedet nicht

unzersetzt oberhalb 360°; destillirt im Vakuum unzersetzt. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn und in heifsem Alkohol. Beim Erwärmen mit PbO_2 (oder MnO_2) und Eisessig entsteht ein blauer Farbstoff.

2. **Aethylidenmethylketol** $CH_3.CH(C_9H_8N)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Paraldehyd mit 2 Thln. Methylketol C_9H_9N und 0,2 Thln. $ZnCl_2$ (E. Fischer, *A.* 242, 376). — Prismen oder glänzende Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 191°. Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

3. **Base** $C_{20}H_{20}N_2O_2$ s. Bd. II, S. 693.

6. Basen $C_{21}H_{22}N_2$.

1. **Phenyldiamidodi-o-Tolylmethan** $C_6H_5.CH[C_6H_3(NH_2).CH_3]_2$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 110—120° eines Gemisches gleicher Moleküle Benzaldehyd, o-Toluidin und o-Toluidinhydrochlorid (Ullmann, *J. pr.* [2] 36, 252). Man destillirt das Produkt mit verdünnter H_2SO_4, und dann den Rückstand mit Natronlauge. Das nicht flüchtige Produkt wird in verdünnter H_2SO_4 gelöst, aus der Lösung, durch viel Wasser, ein Harz entfernt und dann durch NH_3 die Base gefällt. — Wird aus der Lösung der Salze flockig gefällt; Krystallpulver (aus ätherhaltigem Ligroïn). Sintert unter 100° zu einer klebrigen Masse zusammen. Wenig löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol und Benzol. — $(C_{21}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Fällt aus koncentrirten Lösungen von $C_{21}H_{22}N_2.HCl$ und $PtCl_4$ als Krystallpulver nieder, das sich an der Luft rasch dunkelgrün färbt. Kaum löslich in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol.

p-**Nitrophenyldiamidodi-o-Tolylmethan** $C_{21}H_{21}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3(NH_2).CH_3]_2$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzaldehyd, salzsaurem o-Toluidin und $ZnCl_2$ (O. Fischer, *B.* 15, 679). — Kleine gelbe, undeutliche Krystalle (aus Benzol).

2. **Phenyltetramethyldiamidodi-m-Tolylmethan** $C_{25}H_{30}N_2 = C_6H_5.CH.[C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2]_2$ [CH : N(CH$_3$)$_2$: CH$_3$ = 1 : 2 : 4]. *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden lang ein Gemenge von 5 Thln. Dimethyl-m-Toluidin und 2 Thln. Benzaldehyd mit soviel $ZnCl_2$, dass eine breiartige Masse entsteht, auf 120—130°, wäscht das Produkt mit Wasser und entfernt Benzaldehyd und Dimethyltoluidin durch Destillation mit Wasser. Die rückständige Base wird in verdünnter H_2SO_4 gelöst, mit NH_3 gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt (O. Fischer, *B.* 13, 808). — Dicke Prismen. Schmelzp.: 109°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, heifsem Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn. Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure. Liefert bei der Oxydation keinen Farbstoff. — $C_{25}H_{30}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in goldgelben Kryställchen.

p-**Nitrophenyltetramethyldiamidoditolyldimethan** $C_{25}H_{29}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 110° von 8 g Dimethyl-m-Toluidin mit p-Nitrobenzaldehyd, $ZnCl_2$ uud HCl (Kock, *B.* 20, 1563). — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 224°. — Pikrat $C_{25}H_{29}N_3O_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 199°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

3. **Phenyldiamidodi-p-Tolylmethan** $C_6H_5.CH[C_6H_3(NH_2).CH_3]_2$ (CH : NH$_2$: CH$_3$ = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 110—120° von 30 g Benzaldehyd mit 30 g p-Toluidin und 40 g salzsaurem p-Toluidin (Ullmann, *J. pr.* [2] 36, 255). Entsteht auch bei 6stündigem Kochen von 20 g Benzaldehyd mit 40 g p-Toluidin mit 48 g konc. HCl und, in kleinerer Menge, aus Benzaldehyd, salzsaurem p-Toluidin und $ZnCl_2$ (U.). Man destillirt das Produkt mit verdünnter H_2SO_4, versetzt den Rückstand mit Wasser, wobei ein Körper $C_{21}H_{16}N_2$ ausfällt, und destillirt das wässerige Filtrat mit Natronlauge. Die im Rückstande verbliebene Base wird aus Benzol + Ligroïn umkrystallisirt. — Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in glänzenden, kleinen Prismen. Wird bei 120° benzolfrei und krystallisirt dann aus Alkohol in glänzenden Nädelchen. Schmelzp.: 185—186°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 427—433° (kor.). Kaum löslich in Ligroïn, mäfsig in Aether und warmem Alkohol, ziemlich leicht in warmem Benzol, leicht in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Glühen mit Zinkstaub, in p-Toluidin und ein Methylakridin $C_{14}H_{11}N$. — $C_{21}H_{22}N_2.2HCl$. Kleine Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{22}N_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Gelbes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{21}H_{22}N_2.H_2SO_4$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat $C_{21}H_{22}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O + C_6H_6$. Krystallisirt beim Vermischen der Benzollösungen der Komponenten in gelben, glänzenden, feinen Nädelchen, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen, wenig in kaltem Benzol. Wird durch Wasser zersetzt.

Diacetylderivat $C_{25}H_{26}N_2O_2 = C_{21}H_{18}(NH.C_2H_3O)_2$. Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 217—218° (Ullmann, *J. pr.* [2] 36, 261). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Aether.

Dibenzoylderivat $C_{35}H_{30}N_2O_2 = C_{21}H_{18}(NH.C_7H_5O)_2$. Kleine Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 196° (ULLMANN, *J. pr.* [2] 36, 261). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

m-Nitrophenyldiamido-p-Tolylmethan $C_{21}H_{21}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3(CH_3).NH_2]_2$. a. α-Derivat (CH : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 6) (?). *Bildung.* Aus m-Nitrobenzaldehyd, p-Toluidin und alkoholischer Salzsäure (BISCHLER, *B.* 21, 3212). — Krystallisirt aus Benzol in benzolhaltigen Körnern. Schmelzp.: 125—128°. Schwache Base.

b. β-Derivat (CH : CH_3 : NH_2 = 1 : 2 : 5) (?). *Bildung.* Man übergiefst 1 Thl. m-Nitrobenzaldehyd mit (4—5 Thln.) p-Toluidinsulfat, fügt Vitriolöl hinzu, bis ein beweglicher Brei entsteht, lässt 3—4 Tage stehen, fällt dann mit viel Wasser und destillirt das Filtrat mit überschüssigem Alkali. Die im Rückstande befindliche Base wird aus Alkohol umkrystallisirt (BISCHLER, *B.* 21, 3209). — Nadeln. Schmelzp.: 85—86°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. — $C_{21}H_{21}N_3O_2.2HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{21}H_{21}N_3O_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Diacetylderivat $C_{25}H_{25}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_3O]_2$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104° (BISCHLER, *B.* 21, 3210). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Aether.

Dibenzoylderivat $C_{35}H_{29}N_3O_4 = C_{21}H_{17}NO_2(NH.C_7H_5O)_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 146° (BISCHLER). Reichlich löslich in Alkohol, weniger in Aether.

p-Nitrophenyldiamido-p-Tolylmethan $C_{21}H_{21}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3(CH_3).NH_2]_2$. a. α-Derivat. *Bildung.* Bei 6stündigem Kochen von 10 Thln. p-Nitrobenzaldehyd mit 14 Thln. p-Toluidin, 16 Thln. konc. HCl und genügend Alkohol, um, in der Wärme, alles zu lösen (BISCHLER, *B.* 20, 3302). Man digerirt das Produkt mit verdünnter H_2SO_4, filtrirt und destillirt das Filtrat mit Natronlauge. Der nicht flüchtige Rückstand wird aus Benzol umkrystallisirt. — Krystallisirt aus Benzol mit $^1/_3$ Mol. Benzol in Nadeln, die bei 110—120° das Benzol verlieren nnd dann bei 170—172° schmelzen. Kaum löslich in kaltem Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol. Schwache Base. Die Salze werden durch Wasser zerlegt. — $(C_{21}H_{21}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbliche Körner. Kaum löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

b. β-Derivat. *Bildung.* Bei zweitägigem Stehen von 1 Thl. p-Nitrobenzaldehyd mit 5 Thln. p-Toluidin und so viel Vitriolöl, dass ein Brei entsteht (BISCHLER, *B.* 20, 3304). — Grofse, gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Leicht löslich in Benzol, CS_2 und in warmem Alkohol, schwer in Ligroïn. — Schwache Base. — $C_{21}H_{21}N_3O_2.2HCl$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{21}H_{21}N_3O_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Blätter. Wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

Diacetylderivat $C_{25}H_{25}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_3O]_2$. Hellgelbe Körner (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 136° (BISCHLER, *B.* 21, 3208). Reichlich löslich in Alkohol und Aether.

Dibenzoylderivat $C_{35}H_{29}N_3O_4 = C_{21}H_{17}NO_2(NH.C_7H_5O)_2$. Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152° (BISCHLER). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

7. Basen $C_{22}H_{24}N_2$.

1. **Tetramethyldiamidopropyltriphenylmethan** $C_{26}H_{32}N_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Digeriren von Cuminol mit Dimethylanilin, Chlorzink und wenig Wasser bei 120° (O. FISCHER, *A.* 206, 139). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Liefert, beim Behandeln mit Braunstein und verdünnter Schwefeläure, einen blaugrünen Farbstoff. Bei der Einwirkung von koncentrirter Salpetersäure scheint Hexanitrotetramethyldiamidotriphenylmethan $C_6H_3(NO_2)_2.CH[C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3)_2]$ (Schmelzp.: 206°) zu entstehen (ZIEGLER).

Salze: ZIEGLER, *B.* 13, 786. — $C_{26}H_{32}N_2.2HCl$. Zerfliefsliches Krystallpulver. — $C_{26}H_{32}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelb, krystallinisch, wenig löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — Pikrat $C_{26}H_{32}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Zeisiggrüne Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Explodirt bei 200°.

Jodmethylat $C_{26}H_{32}N_2.(CH_3J)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem (ZIEGLER).

2. **Nitrophenyldiamido-m-Xylylmethan** $C_{23}H_{25}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_2(CH_3)_2.NH_2]_2$. a. m-Nitroderivat. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzaldehyd, a-m-Xylidinsulfat und Vitriolöl (BISCHLER, *B.* 21, 3216). — Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 91—92°. — $C_{23}H_{25}N_3O_2.2HCl$. Blättchen. — $C_{23}H_{25}H_3O_2.2HCl.PtCl_4$. Graugelber, krystallinischer Niederschlag.

Diacetylderivat $C_{27}H_{29}NO_4 = C_{23}H_{21}NO_2(NH.C_2H_3O)_2$. Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 131—132° (BISCHLER, *B.* 21, 3217).

Dibenzoylderivat $C_{37}H_{33}N_3O_4 = C_{23}H_{21}NO_2(NH.C_7H_5O)_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 185—186° (BISCHLER).

b. p-Nitroderivat. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzaldehyd, a-m-Xylidinsulfat und Vitriolöl (BISCHLER, *B.* 21, 3215). — Hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 89—90°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlich in Aether, leicht in in $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{23}H_{25}N_3O_2.2HCl$. Flache Nadeln. Wenig löslich in kaltem Weingeist. — $C_{23}H_{25}N_3O_2.2HCl.PtCl_4$. Körner. Wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

Diacetylderivat $C_{27}H_{29}N_3O_4 = C_{23}H_{21}NO_2(NH.C_2H_3O)_2$. Körner (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 88° (BISCHLER, *B.* 21, 3216). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Dibenzoylderivat $C_{37}H_{33}N_3O_4 = C_{23}H_{21}NO_2(NH.C_7H_5O)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 191—192° (BISCHLER).

3. **Malachitgrün** $C_{23}H_{26}N_2O$ s. Bd. II, S. 688.

8. **Nitrophenyldi-p-Amidophenisobutylmethan** $C_{27}H_{33}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3(C_4H_9).NH_2]_2$. a. m-Nitroderivat. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzaldehyd, p-Amidoisobutylbenzol und Vitriolöl (BISCHLER, *B.* 21, 3214). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 64—65°.

Dibenzoylderivat $C_{41}H_{41}N_3O_4 = C_{27}H_{29}NO_2(NH.C_7H_5O)_2$ Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 113—114° (BISCHLER, *B.* 21, 3215). — Schwer löslich in kaltem Alkohol.

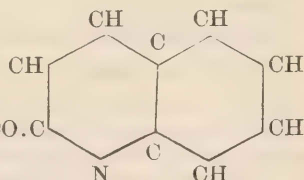
b. p-Nitroderivat. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzaldehyd, überschüssigem p-Amidoisobutylbenzolsulfat und Vitriolöl (BISCHLER, *B.* 21, 3213). — Seideglänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125—126°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{27}H_{33}N_3O_2.2HCl$. Hellgelbe Blättchen. Wenig löslich in kaltem Alkohol. — $C_{27}H_{33}N_3O_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Reichlich löslich in kochendem Alkohol, nicht in Aether.

Diacetylderivat $C_{31}H_{37}N_3O_4 = C_{27}H_{29}NO_2(NH.C_2H_3O)_2$. Gelbe Körner (aus Weingeist). Schmelzp.: 114° (BISCHLER).

Dibenzoylderivat $C_{41}H_{41}N_3O_4 = C_{27}H_{29}NO_2(NH.C_7H_5O)_2$. Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 125—126° (BISCHLER). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Carbonsäure der Basen $C_nH_{2n-20}N_2$.

Kyklothraustinsäure $C_{17}H_{12}N_2O_3$ = CH:CH.C.CO_2H
CH:CH.C.NH.CO.C



Bildung. Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Oxydation von Pyα-Pyα-Dichinolyl $C_{18}H_{12}N_2$ durch $KMnO_4$ (WEIDEL, STRACHE, *M.* 7, 283). Beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches getrockneter Anthranilsäure $C_7H_7NO_2$ und Chinaldinsäure $C_{10}H_7NO_2$ auf 180—190° (WEIDEL, WILHELM, *M.* 8, 198). — *Darstellung.* In eine heifse Lösung von 10 g Pyα-Pyα-Dichinolyl in 500 ccm Eisessig wird allmählich eine kochende Lösung von 65 g $KMnO_4$ in 1 l Wasser eingetragen. Man lässt erkalten, filtrirt den gebildeten Braunstein ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser, vertheilt ihn dann in Wasser und leitet SO_2 ein, bis aller Braunstein in $MnSO_4$ umgewandelt ist. Man filtrirt nun die freie Kyklothraustinsäure ab, löst sie in heifser, verdünnter Kalilauge, filtrirt das unangegriffene Dichinolyl ab und fällt die Lösung mit verdünnter H_2SO_4. — Wollige Nadeln (aus heifsem Xylol). Schmelzp.: 252°. Unlöslich in Wasser, löslich in heifser Salzsäure, leicht löslich in heifem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in essigsaurer Lösung: Chinaldinsäure, α-Oxyisocinchomeronsäure und Anthranilsäure. In alkalischer Lösung erzeugt $KMnO_4$ Pyridanthrilsäure $C_{15}H_{10}N_2O_7$. Essigsäureanhydrid verwandelt die Kyklothraustinsäure in das Anhydrid $C_{17}H_{10}N_2O_2$. — $Ca(C_{17}H_{11}N_2O_3)_2 + 4H_2O$. Flockiger Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt, beim Abkühlen, in langen, feinen Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + xH_2O$. Gleicht dem Calciumsalz.

Anhydrid $C_{17}H_{10}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Kyklothraustinsäure mit Essigsäureanhydrid (WEIDEL, STRACHE, *M.* 7, 288). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 196°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich äufserst schwer in kochender, koncentrirter Kalilauge, dabei in Kyklothraustinsäure übergehend.

M. Basen $C_nH_{2n-22}N_2$.

1. Basen $C_{16}H_{10}N_2$.

1. **αβ-Naphto-o-Phenazin** $C_{10}H_6\langle{N \atop N}\rangle C_6H_4$ (N : N = 1 : 2). *Bildung.* Beim Eintragen von 125 ccm Vitriolöl in eine heifse Lösung von 50 g p-Sulfobenzolazo-β-Phenylnapthylamin in 500 ccm Wasser (WITT, *B.* 20, 573). $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.NH(C_6H_5) = C_{16}H_{10}N_2 + NH_2.C_6H_4.SO_3H$. Beim Vermischen der eiskalten Lösungen von β-Naphtochinon und o-Phenylendiamin in Essigsäure von 50 %₀ (WITT). Beim Behandeln eines Gemisches von β-Naphtol und o-Phenylendiamin mit rothem Blutlaugensalz und Natronlauge (WITT). Benzolazo-β-Phenylnaphtylamin zerfällt, beim Erhitzen mit 5 Thln. Eisessig und 1—1½ Thln. konc. HCl, in Anilin und Naphtophenazin (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 1169). Beim Stehen von Nitroso-β-Phenylnaphtylamin mit alkoholischer Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2474). $C_{10}H_7.N(NO).C_6H_5 = C_{16}H_{10}N_2 + H_2O$. Beim Behandeln von Amidonaphtophenazin $C_{10}H_6.N.C_6H_3(NH_2)$ (s. Basen $C_nH_{2n-21}N_3$) mit Aethylnitrit (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1600). — Citronengelbe, glänzende Nadeln und Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 142,5°. Sublimirt in langen, flachen Nadeln. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Benzol. Verbindet sich mit Säuren, doch werden die Salze durch Wasser zersetzt.

Sulfonsäure $C_{16}H_{10}N_2SO_3$. *Bildung.* Bei 12stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Naphtophenazin mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure (von 35 %₀) (BRUNNER, WITT, *B.* 20, 2661). — Orangerothe Nadeln. Schmilzt oberhalb 290°. Löslich in Alkohol. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Natron, gefällt.

Cyanid $C_{17}H_9N_3 = C_{16}H_9N_2.CN$. *Bildung.* Beim Destilliren von naphtophenazinsulfonsaurem Natrium mit KCN oder mit entwässertem, gelbem Blutlaugensalz (BRUNNER, WITT, *B.* 20, 2663). — Krystalle (aus Cumol). Schmelzp.: 236—237°. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl im Rohr, in Ameisensäure, NH_3 und Naphtophenazin. Alkoholisches Kali wirkt erst bei 220—230° ein und erzeugt dann, neben HCN und Naphtophenazin, eine Säure $C_{17}H_{10}N_2O_2$ (?).

2. **Phenanthrapiazin** s. Bd. III, S. 245.

2. Basen $C_{17}H_{12}N_2$.

1. **Benzenylnaphtylenamidin** s. S. 1024.

2. **αβ-Tolunaphtazin** (*β-Naphtylentoluchinoxalin*) $CH_3.C_6H_3\langle{N \atop N}\rangle C_{10}H_6$. *Bildung.* Beim Vermischen der eiskalten, eisessigsauren Lösungen von β-Naphtochinon und m-p-Toluylendiamin (HINSBERG, *A.* 237, 343) Man krystallisirt die nach einiger Zeit sich ausscheidende Verbindung aus starker Essigsäure und dann aus Alkohol + $CHCl_3$ um. — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 139—141°. Destillirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in koncentrirten Mineralsäuren mit braunrother Farbe und wird daraus durch Wasser gefällt.

3. m-**Tolunaphtazin** (*ββ-Naphtylentoluchinoxalin*) $CH_3.C_6H_3\langle{N \atop N}\rangle C_{10}H_6$. *Bildung.* Beim Versetzen einer verdünnten, wässerigen, schwach alkalischen Lösung gleicher Moleküle m p-Toluylendiamin und β-Naphtol mit rothem Blutlaugensalz (oder mit H_2O_2, Chlorkalk, MnO_2) (WITT, *B.* 19, 917). $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2 + C_{10}H_7.OH + O_2 = C_{17}H_{12}N_2 + 3H_2O$. Der gebildete Niederschlag wird mit mäfsig verdünnter Salzsäure ausgekocht und die erhaltene Lösung durch NH_3 gefällt. — Blassstrohgelbe Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 179,8°. Destillirt unzersetzt. Löst sich in Vitriolöl mit violettrother Farbe.

4. **Tolunaphtazin** $C_{10}H_6\langle{N \atop N}\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Sulfobenzolazo-p-Tolyl-β-Naphtylamin (dargestellt aus β-Diazobenzolsulfonsäure und p-Tolyl-β-Naphtylamin) mit verdünnter H_2SO_4 (WITT, *B.* 20, 578). $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.NH(C_7H_7) = SO_3H.C_6H_4.NH_2 + C_{17}H_{12}N_2$. Beim Erwärmen von Wollschwarz (dargestellt aus Diazoazobenzoldisulfonsäure und p-Tolyl-β-Naphtylamin) mit verdünnter H_2SO_4 (WITT).

— Glänzende, citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 169°. Aeufserst schwer löslich in siedendem Alkohol.

5. **Verbindung** $C_{17}H_{12}N_2$ s. Bd. III, S. 245.

3. Basen $C_{18}H_{14}N_2$.

1. **Dichinolin.** Beim Kochen von Chinolin mit Natriumamalgam (von 10 %) (WILLIAMS, *J.* 1878, 891). — $C_{18}H_{14}N_2.HCl$.

2. **Diphenylazophenylen** s. Diphenylamin s. Bd. II, S. 251.

4. Basen $C_{19}H_{16}N_2$. 1. **Diphenylbenzenylamidin** s. S. 1004.

2. **Benzhydrazoïn** s. d.

5. Basen $C_{20}H_{18}N_2$. 1. **Triphenyläthenylamidin** s. Bd. II, S. 259.

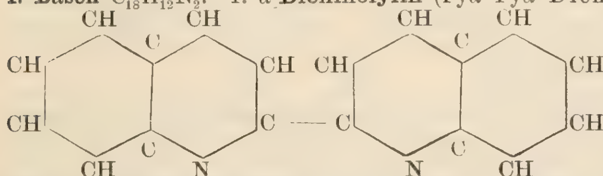
2. **Diphenyltolenylamidin, Diphenylphenylacetamidin** s. S. 1007.

6. Basen $C_{21}H_{20}N_2$. 1. **Base** s. Bd. III, S. 5.

2. **Ditolylbenzenylamidin** s. S. 1006.

N. Basen $C_nH_{2n-24}N_2$.

1. Basen $C_{18}H_{12}N_2$. 1. **α-Dichinolylin** (Pyα-Pyα-Dichinolyl)



. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinolin mit Natrium (WEIDEL, *M.* 2, 491). $5C_9H_7N = 2C_{18}H_{12}N_2 + C_9H_{11}N$. Entsteht auch, in kleiner Menge, beim Einleiten von trockenem Sauerstoff in ein, auf 170—180° erhitztes, Gemisch von Chinolin und salzsaurem Chinolin, in Gegenwart von platinirtem Asbest (WEIDEL, *M.* 8, 121). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 kg trockenes Chinolin mit 80 g Natrium 5—6 Stunden lang auf dem Wasserbade und dann noch 6 Stunden lang im Oelbade allmählich bis auf 160°. Die Masse wird mit etwas absolutem Aether aufgeweicht, durch ein weitmaschiges Sieb gegossen (um das freie Natrium zurückzuhalten) und die durchgelaufene Flüssigkeit filtrirt (Filtrat A). Den Niederschlag lässt man an der Luft liegen, wäscht ihn mit Wasser, krystallisirt ihn aus Alkohol um, kocht ihn dann mit verdünnter H_2SO_4 und etwas CrO_3 und fällt endlich, nach dem Erkalten, durch CrO_3. Das gefällte Chromat wird durch Soda zerlegt und das freie Dichinolyl aus Alkohol umkrystallisirt. Das Filtrat destillirt man, bis die Temperatur auf 310° gestiegen ist, dann befindet sich im Rückstande Dichinolyl, das man mit kaltem Wasser wäscht; das Destillat hält Chinolin und Tetrachinolin (WEIDEL, GLÄSER, *M.* 7, 327). — Perlmutterglänzende, monokline Blättchen. Schmelzp.: 175,5°; die sublimirte Base schmilzt bei 176—177°. Siedet unter spurenweiser Zersetzung oberhalb 400°. Dampfdichte = 8,73 (ber. = 8,86). Unlöslich in heifsem Wasser, ziemlich löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol in der Wärme. Kaum löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Wird von Oxydationsmitteln schwer angegriffen. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in eisessigsaurer Lösung: Kyklothraustinsäure $C_{17}H_{12}N_2O_3$, Chinaldinsäure $C_{10}H_7NO_2$, Oxyisocinchomeronsäure und Anthranilsäure. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, entstehen Isocinchomeronsäure, Anthranilsäure und etwas Pyridanthrilsäure $C_{15}H_{10}N_2O_7$ (WEIDEL, STRACHE, *M.* 7, 306). Liefert, beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure, eine Disulfonsäure. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl + 4H_2O$. Lange, asbestähnliche, feine Nadeln. Wird durch Wasser in seine Komponenten zerlegt. Geht bei 100° über in das Salz $C_{18}H_{12}N_2.HCl$ (Nadeln). — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Hellröthlichgelber Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Fast unlöslich in heifsem Wasser und in Salzsäure. — $C_{18}H_{12}N_2.HCl.AuCl_3 + 2H_2O$. Hellgelbe, kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{18}H_{12}N_2.H_2SO_4 + H_2O$. Glanzloses Krystallpulver. Wird durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt.

Jodmethylat $C_{18}H_{12}N_2.CH_3J$. Kleine, starkglänzende, rhombische (?) Krystalle (aus siedendem Wasser). Bräunt sich bei 200° und schmilzt unter Zersetzung bei 280—286° (WEIDEL, *M.* 2, 499). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in Aether, $CHCl_3$, Eisessig; löslich in heifsem Alkohol.

Verbindung $C_{18}H_{12}N_2.CH_3(SO_4H)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Dichinolyl mit Holzgeist und Schwefelsäure (OSTERMAYER, *B.* 18, 333). — Die wässerige Lösung fluorescirt nicht; auf Zusatz von Alkali wird sie citronengelb.

Dichinolyldimethylchlorid $C_{18}H_{12}N_2(CH_3Cl)_2 + 6H_2O$. *Bildung.* Bei 8—10-stündigem Erhitzen von 15 g Dichinolyl mit 20 g Methylalkohol und 12 g koncentrirter Salzsäure auf 170—180° (OSTERMAYER, *B.* 18, 597). — Feine Nadeln. Zersetzt sich bei 260°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in heifsem Alkohol. — $C_{18}H_{12}N_2(CH_3Cl)_2.2ClJ$. Citronengelber Niederschlag. Schmelzp.: 238°. Aeufserst schwer löslich in salzsäurehaltigem Wasser und daraus in sehr feinen Nadeln krystallisirend.

Jodäthylat $C_{18}H_{12}N_2.C_2H_5J$. Glänzende, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (ROSER, *B.* 17, 2769).

α-Dichinolylsulfonsäure $C_{18}H_{14}N_2SO_3$. *Bildung.* Man erhitzt 100 g Dichinolyl mit 350 g Schwefelsäure (auf je 20 Thle. Vitriolöl 1 Thl. SO_3 enthaltend) 18—20 Stunden lang auf 180—190° (WEIDEL, GLÄSER, *M.* 7, 309). Man verdünnt die Lösung mit mehreren Litern Wasser, lässt 4—5 Stunden stehen, filtrirt dann ab (Filtrat B), löst den Niederschlag in verdünnter NH_3, entfernt die gelöste H_2SO_4 durch Aetzbaryt und den überschüssigen Baryt durch CO_2. Man entfernt nun das freie NH_3 durch Kochen, verdünnt die Lösung durch Wasser und fällt siedend heifs durch Wasser (C). Man lässt erkalten, filtrirt C ab, fällt das Filtrat durch Bleiessig (Niederschlag D) bis zu schwach alkalischer Reaktion, und das Filtrat hiervon durch NH_3 (Niederschlag E). Jeder Niederschlag wird durch Ammoniumcarbonat zerlegt, und jedes Ammoniaksalz wiederholt, in gleicher Weise, durch Bleizucker, Bleiessig und NH_3 gefällt. Im Niederschlage C befindet sich die Monosulfonsäure. — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in siedendem Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, α-Oxydichinolyl. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Feine, lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelblichgrüne, mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Dichinolyldisulfonsäure $C_{18}H_{12}N_2S_2O_6$. a. α-Säure. *Darstellung.* Man erhitzt 10 g Pyα-Pyα-Dichinolyl mit 11 g Vitriolöl und 34 g Schwefelsäureanhydrid 3—4 Stunden lang auf 170° (WEIDEL, *M.* 2, 503). — Mikroskopische Nadeln, schwer löslich in Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, α-Dioxydichinolyl $C_{18}H_{10}(OH)_2$. Die freie Säure wird durch Bleizucker gefällt. — $K_2.C_{18}H_{10}NS_2O_6 + 5H_2O$. Kleine, prismatische Nadeln (aus Alkohol von 50 %). Leicht löslich in heifsem Wasser und in verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol. Das Salz, wie auch die freie Säure, schmecken intensiv bitter. — $Cu.\bar{A} + 6H_2O$. Hellbläulichgrüne, mikroskopische Krystalle. Spurenweise löslich in Wasser.

b. β-Säure. *Bildung.* Siehe die Monosulfonsäure. Findet sich im Niederschlage E und namentlich im Filtrate B (WEIDEL, GLÄSER, *M.* 7, 323). Die α-Disulfonsäure wandelt sich, durch Erhitzen mit Vitriolöl auf 280°, fast völlig in die β-Säure um (W., G.). — Kleine, feine Nadeln. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, β-Dioxydichinolyl. — $K_2.\bar{A}$ (bei 120°). Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}$ (bei 120°). Leicht löslich in Wasser. Wird daraus, durch Alkohol, als amorpher, hellbläulichgrüner Niederschlag erhalten.

α-Pyα-Pyα-Oxydichinolyl $C_{18}H_{12}N_2O$. *Bildung.* Man verdampft eine wässerige Lösung von 60 g Pyα-Pyα-Dichinolylmonosulfonsäure mit 360—480 g KOH zur Trockne und erhitzt den Rückstand, im Oelbade, 4—5 Stunden lang auf 200°. Das Produkt wird in viel heifsem Wasser gelöst, die Lösung durch verdünnte H_2SO_4 genau neutralisirt, der gebildete Niederschlag in verdünntem Alkohol und etwas KOH gelöst, die Lösung verdunstet und in den Exsiccator gestellt. Das ausgeschiedene Kaliumsalz saugt man ab, zerlegt es, nach dem Lösen in H_2O, durch CO_2 und krystallisirt das gefällte freie Oxydichinolyl aus Xylol um (WEIDEL, GLÄSER, *M.* 7, 314). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 208°. Destillirt nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Eisessig. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Verbindet sich nur mit einem Mol. CH_3J. — $K.\bar{A} + H_2O$. Chromrothe, glänzende Blättchen. Leicht löslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 140°). Mikroskopische Blättchen, erhalten durch Vermischen der (heifsen) alkoholischen Lösungen von Oxydichinolyl und Bleizucker. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Acetat $C_{20}H_{14}N_2O_2 = C_2H_3O.C_{18}H_{11}N_2O$. *Bildung.* Aus Oxydichinolyl, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WEIDEL, GLÄSER, *M.* 7, 316). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aceton, $CHCl_3$, Essigäther und Benzol.

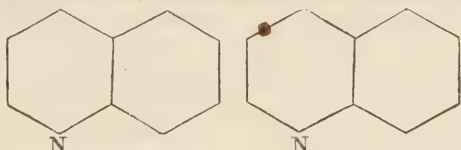
Pyα-Pyα-Dioxydichinolyl $C_{18}H_{12}N_2O_2$. a. α-Derivat. *Bildung.* Bei 5—6-stündigem Erhitzen von 50 g des Kaliumsalzes der Dichinolyl-α-Disulfonsäure mit 400 g KOH, im Oelbade, auf 220° (WEIDEL, GLÄSER, *M.* 7, 319). Man löst das Produkt in viel Wasser und neutralisirt genau mit verdünnter H_2SO_4. Der erhaltene Niederschlag

wird durch wiederholtes Lösen in heifsem, kalihaltigem Wasser und Einleiten von CO_2 gereinigt. — Kleine Krystalle (aus Xylol). Schmelzp.: 239°. Nicht unzersetzt flüchtig; der Dampf riecht jasminartig. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und kaltem Benzol; leicht löslich in Alkalien, verdünnten Mineralsäuren und Eisessig. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Geht durch Glühen mit Zinkstaub in Pyα-Pyα-Dichinolyl über. — $C_{18}H_{12}N_2O_2$.HCl. Feine, glänzende Nadeln, erhalten durch Uebergiefsen von α-Dioxydichinolyl mit heifsem Wasser und Zufügen von HCl bis zur Lösung. — $C_{18}H_{12}N_2O_2$.2HCl. Kleine Nadeln, erhalten durch Lösen von $C_{18}H_{12}N_2O_2$ in kochender, koncentrirter Salzsäure. Schmelzp.: 290—292°. — $C_{18}H_{12}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Kleine, röthlichgelbe Blättchen. Sehr zersetzlich.

Diacetylderivat $C_{22}H_{16}N_2O_4 = C_{18}H_{10}N_2(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus α-Dioxydichinolyl, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (WEIDEL, GLÄSER, *M.* 7, 322). — Rhomboëdrische Krystalle (BREZINA, *B.* 7, 322) (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 169—170°.

b. β-Derivat. *Bildung.* Wie das α-Derivat, aus dem Kaliumsalz der Dichinolyl-β-Disulfonsäure und KOH bei 210° (WEIDEL, GLÄSER, *M.* 7, 324). — Feine, wollige Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 305°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Leicht löslich in Alkalien, verdünnten Mineralsäuren und Eisessig. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Pyα-Pyα-Dichinolyl.

Diacetylderivat $C_{22}H_{16}N_2O_4 = C_{18}H_{10}N_2(C_2H_3O_2)_2$. Glänzende Blättchen (aus Essigäther). Schmelzp.: 216° (WEIDEL, GLÄSER, *M* 7, 325). Leicht löslich in heifsem Essigäther.

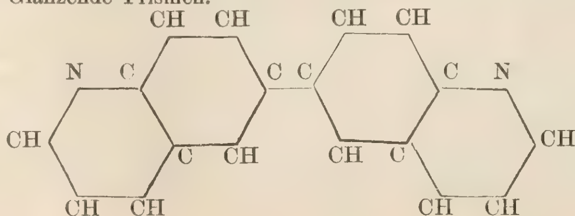
2. β-**Dichinolyl** 

. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinolin mit Benzoylchlorid auf 240—250° (JAPP, GRAHAM, *Soc.* 39, 174). Beim Durchleiten von Chinolin durch ein glühendes Rohr (ZIMMERMANN, MÜLLER, *B.* 17, 1965). Bei der Destillation der o-Chinolinsulfonsäure; entsteht auch in kleiner Menge, neben viel Chinolin, bei der Destillation von m- oder p-Chinolinsulfonsäure (O. FISCHER, *B.* 17, 1899). Das im Destillat befindliche Dichinolyl reinigt man durch Darstellung des Sulfats. Entsteht, in sehr kleiner Menge, beim Destilliren von Cinchoninsäure mit Kalk (WEIDEL, *M.* 2, 501). — Grofse, seideglänzende, monokline (?) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191° (J., G.); 192,5° (W.). Sublimirt in Tafeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, mäfsig löslich in heifsem Alkohol, fast gar nicht in kaltem. In Alkohol schwerer löslich als α-Dichinolyl. Löst sich leicht in $CHCl_3$ und in kochendem Benzol. Verbindet sich, selbst bei 150°, nicht mit Methyljodid. Liefert mit CrO_3 + Eisessig m-Chinolincarbonsäure $C_{10}H_7NO_2$, während mit CrO_3 und H_2SO_4 Pyridylchinolincarbonsäure $C_{15}H_{10}N_2O_2$ entsteht. Schwache Base; wird aus der Lösung der Salze, durch Wasser, völlig niedergeschlagen. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Wird durch Eingiefsen einer Lösung der Base in kalter, koncentrirter Salzsäure in eine Lösung von $PtCl_4$ in koncentrirter Salzsäure als hellgelber, körniger Niederschlag erhalten. — $C_{18}H_{12}N_2.H_2SO_4$. Schwer lösliche Nadeln (FISCHER, LOO).

Bromid $C_{18}H_{12}N_2.Br_4$. Rother, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer Lösung von β-Dichinolyl in $CHCl_3$ mit Brom (O. FISCHER, LOO, *B.* 19, 2473). SO_2 regenerirt β-Dichinolyl.

Jodäthylat $C_{18}H_{12}N_2.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus β-Dichinolyl, C_2H_5J und Alkohol, im Rohr, bei 100° (O. FISCHER, LOO, *B.* 19, 2472). Man verdunstet den Röhreninhalt und wäscht den Rückstand mit $CHCl_3$. — Lange, rubinrothe Krystalle. Sehr unbeständig; zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, in seine Komponenten.

Disulfonsäure $C_{18}H_{12}N_2S_2O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. β-Dichinolyl mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 180° (O. FISCHER, LOO, *B.* 19, 2473). — Sehr leicht löslich in Wasser; wird daraus, durch Aetheralkohol, in Flocken gefällt. — $K_2.C_{18}H_{10}N_2S_2O_6 + 3H_2O$. Glänzende Prismen.

3. Bzp$_2$-(γ-)**Dichinolyl** 

. *Bil-*

dung. Bei 4—5stündigem Kochen von 60 g Benzidinsulfat mit 24 g Nitrobenzol, 140 g Glycerin und 100 g Vitriolöl (ROSER, *B.* 17, 1817, 2767). Bei $2^1/_2$stündigem Kochen von 14,9 g Benzidinhydrochlorid mit 9,6 g Nitrobenzol, 48 g Glycerin und 40 g Vitriolöl (O. W. FISCHER, *M.* 5, 418). Entsteht, neben Benzidin, beim Erwärmen eines Gemisches von Azobenzol, Glycerin und Vitriolöl (CLAUS, STEGELITZ, *B.* 17, 2380). — *Darstellung.* Nach FISCHER (*M.* 5, 418). Man übersättigt die saure Lösung mit Alkali und destillirt mit Wasser. Das im Rückstande befindliche Harz wird wiederholt mit Benzol ausgekocht, die Benzollösungen fast verdunstet und die ausgeschiedenen Krystalle, nach dem Pressen, in sehr verdünnter HCl gelöst. Man übersättigt die Lösung mit Kali und schüttelt mit Aether aus. Man erwärmt 50 Thle. Benzidinsulfat mit 120 g Glycerin, 25 Thln. Nitrobenzol (oder besser o- oder p-Amidophenol) und 100 Thln. Vitriolöl (OSTERMAYER, HENRICHSEN, *B.* 17, 2444). — Kleine, monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°. Destillirt unzersetzt. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Benzol, weniger in Alkohol oder Aether.

Salze: O. W. FISCHER. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl + 4H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl.SnCl_2$. Nadeln (OSTERMAYER, HENRICHSEN). — $C_{18}H_{12}N_2.Cl_2J_2.2HCl$. Niederschlag, erhalten durch Fällen von salzsaurem Dichinolyl mit Chlorjodlösung (OSTERMAYER, HENRICHSEN). — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 105°). Mattorangegelber, fein krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und Salzsäure. — $C_{18}H_{12}N_2.HCl.AuCl_3 + 2H_2O$. Sehr feine Nadeln, äufserst schwer löslich in Wasser (O., H.). — $C_{18}H_{12}N_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Base mit H_2SO_4. — $C_{18}H_{12}N_2.2H_2SO_4$. Lange Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{18}H_{12}N_2.H_2Cr_2O_7$. Niederschlag aus röthlichgelben, feinen, glänzenden Nadeln bestehend (O. W. FISCHER). — Pikrat $C_{18}H_{12}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelbe, mikroskopische Prismen. Kaum löslich in Wasser und Alkohol.

Jodmethylat $C_{18}H_{12}N_2.CH_3J$. *Bildung.* Aus Dichinolyl, 1 Mol. CH_3J und Holzgeist (FISCHER, *M.* 5, 422). — Krystalle.

Dijodmethylat $C_{18}H_{12}N_2.2CH_3J$. *Bildung.* Aus Dichinolyl und überschüssigem Methyljodid, im Rohr, bei 100° (ROSER, *B.* 17, 1819; FISCHER, *M.* 5, 422; OSTERMAYER, HENRICHSEN, *B.* 17, 2447). — Hellgelbe Krystalle (aus Holzgeist). Erweicht bei 280° und schmilzt oberhalb 290°.

$C_{18}H_{12}N_2(CH_3.HSO_4)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von Dichinolyl mit (2 Mol.) H_2SO_4 und Holzgeist auf 180° (O., H.). — Nadeln. Die sehr verdünnte, wässerige Lösung fluorescirt blauviolett. Mit Alkalien entsteht eine blutrothe Färbung.

Dijodäthylat $C_{18}H_{12}N_2.(C_2H_5J)_2$. Feine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Aufschäumen bei 270° (ROSER, *B.* 17, 1819).

Bromdichinolyl $C_{18}H_{11}BrN_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine koncentrirte alkoholische Dichinolyllösung fällt zunächst ein orangegelber Niederschlag $C_{18}H_{12}N_2.Br_2$ und dann ein hellgelber Niederschlag $C_{18}H_{12}N_2.Br_4$ aus (OSTERMAYER, HENRICHSEN, *B.* 17, 2448; vgl. ROSER, *B.* 17, 1818). Beide Additionsprodukte lassen sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren; beim Kochen mit Wasser oder Alkohol regeneriren sie zum Theil Dichinolyl. Erhitzt man sie aber mit (2 Thln.) Salzsäure auf 180—200°, so liefern sie beide Bromdichinolyl, neben etwas Dichinolyl. — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 150—155°. Leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Säuren.

Disulfonsäure $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichinolyl mit rauchender Schwefelsäure auf 190° (ROSER, *B.* 17, 1818). — Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Das in Nadeln krystallisirende Ammoniaksalz ist schwer löslich in Wasser. — $Na_2.\bar{A} + 5H_2O$. Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Fast unlöslich in Natronlauge.

Dieselbe (?) Disulfonsäure entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von Benzidindisulfonsäure, o-Nitrophenol, Glycerin und Vitriolöl (OSTERMAYER, HENRICHSEN, *B.* 17, 2449). — Feine Blättchen oder Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $K_2.\bar{A} + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet).

4. δ-(Bz-2-Bz-4)**Dichinolyl**. *Bildung.* Bei $1^1/_2$stündigem Kochen von 20 g salzsaurem Diphenin $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ ($NH_2 : NH_2 = 2 : 4'$) mit 10 g Nitrobenzol, 48 g Glycerin und 40 g Vitriolöl (O. W. FISCHER, *M.* 6, 548; vgl. OSTERMAYER, HENRICHSEN, *B.* 17, 2450). Man übersättigt das Produkt mit Natron, wäscht den gebildeten Niederschlag mit kaltem Wasser und kocht ihn dann mit Benzol aus. Die Benzollösung wird verdunstet, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und die kochend heifse Lösung mit $SnCl_2$ gefällt. Man filtrirt, behandelt das Filtrat mit H_2S und verdampft die zinnfreie Lösung mit H_2S. — Schillernde Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol oder Benzol.

Salze: FISCHER. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Röthlich-

gelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — $C_{18}H_{12}N_2.H_2SO_4$ (bei 105°). Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die bei 268° unter Zersetzung schmelzen.

Superbromid $C_{18}H_{12}N_2.Br_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Ammoniak spaltet Dichinolyl ab.

Jodmethylat $C_{18}H_{12}N_2.CH_3J$. Lange, hellgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 83° und schmilzt bei 126° (FISCHER, *M.* 6, 552). Löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Dibromchinolyl $C_{18}H_{10}Br_2N_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von δ-Dichinolyl mit (6 Mol.) Brom und Wasser, im Rohr (FISCHER, *M.* 6, 553). — Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Dichinolyldisulfonsäure $C_{18}H_{12}N_2S_2O_6$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen von 2 g δ-Dichinolyl mit 9 g Schwefelsäure (1 Thl. rauchender Schwefelsäure + 3 Thle. SO_3), im Rohr, auf 170—190° (FISCHER, *M.* 6, 554). — Glänzende, vierseitige Tafeln. Schmilzt nicht bei 300°. Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $Ba.C_{18}H_{10}N_2S_2O_6 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol.

5. Pyα-Bz-4-**Dichinolyl** *Bildung.* Beim Erhitzen von 20 g p-Amido-Py-2-Phenylchinolin mit 20 g Glycerin, 5 g Nitrobenzol und 40 g Vitriolöl auf 180° (WEIDEL, *M.* 8, 140). Entsteht auch, neben anderen Körpern, beim Einleiten von Sauerstoff in ein, auf 180° erhitztes, Gemisch aus salzsaurem Chinolin, Anilin und Platinasbest (WEIDEL). — Grofse, monokline (BREZINA, *M.* 8, 141) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwieriger in Aether. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Unlösliches, gelblichweifses Krystallpulver.

Jodmethylat $C_{18}H_{12}N_2.CH_3J + H_2O$. Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht unzersetzt bei 231—232° (WEIDEL, *M.* 8, 142). Schwer löslich in siedendem Wasser.

Sulfonsäure $C_{18}H_{12}N_2SO_3$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Dichinolyl und 5 Thln. Vitriolöl bei 160—180° (WEIDEL, *M.* 8, 143). — Pulver. Schmilzt in hoher Temperatur unter totaler Zersetzung. Unlöslich in Wasser.

Oxydichinolyl $C_{18}H_{12}N_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichinolylsulfonsäure mit KOH auf 220° (WEIDEL, *M.* 8, 144). Man löst die Schmelze in Wasser und fällt die Lösung durch CO_2. — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol oder Benzol.

6. Py-Bz-m-**Dichinolyl.** *Bildung.* Entsteht, neben dem isomeren Dichinolyl (Schmelzp.: 115°), bei 2stündigem Erwärmen von 20 g m-Amidophenylchinolin mit 70 g Glycerin, 15 g o-Nitrophenol und 60 g H_2SO_4 (MILLER, KINKELIN, *B.* 18, 1911). Man verdünnt die Masse mit 2 l Wasser, verdunstet die abfiltrirte Lösung auf 1/3 Vol. und übersättigt mit NaOH. Man läfst 12 Stunden stehen, filtrirt dann ab und kocht den mit Wasser gewaschenen Niederschlag 3—4 Mal mit Benzol. Man fällt die Benzollösungen mit dem gleichen Volum Aether, verdunstet die abfiltrirten Lösungen im Wasserbade und saugt die abgeschiedenen Krystalle, das Dichinolyl (Schmelzp.: 159°), ab. Dieselben werden mit Alkohol gewaschen. — Kleine, monokline (HAUSHOFER, *J.* 1885, 1021), fettglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 159°. Nicht destillirbar. Schwer löslich in Aether, ziemlich schwer in Alkohol und Benzol. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl + 2H_2O$. Zackige Blätter. Leicht löslich in Wasser. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_{18}H_{12}N_2.H_2SO_4$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. $C_{18}H_{12}N_2.2C_6H_3N_3O_7$. Krystallpulver. Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in Alkohol.

Jodmethylat $C_{18}H_{12}N_2.CH_3J$. Goldgelbe Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 263° (MILLER, KINKELIN, *B.* 18, 1913).

7. Py-α-Bz-m-**Dichinolyl.** *Bildung.* Siehe das Pyα-Bzm-Dichinolyl (Schmelzp.: 159°) (MILLER, KINKELIN, *B.* 18, 1913). Das vom Dichinolyl (Schmelzp.: 159°) abgesaugte Oel wird mit konc. HCl und absolutem Alkohol vermischt, das gefällte Hydrochlorid mit kaltem absolutem Alkohol vermischt, das gefällte Hydrochlorid mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen und wiederholt aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt. Man zerlegt es durch NH_3. — Honiggelbe, trikline (HAUSHOFER, *J.* 1885, 1021) Krystalle (aus kaltem Aether). Schmelzp.: 115°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Aether, schwer in Ligroïn. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl + 3H_2O$. Täfelchen (aus Alkohol + HCl). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

8. Py-4-Bz-α-**Dichinolyl.** *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 170—190° von 5 Thln. α-Amido-Py-4-Phenylchinolin $C_9H_6N.C_6H_4(NH_2)$ mit 17,5 Thln. Glycerin, 3 Thln. Nitrobenzol und 15 Thln. Vitriolöl (KÖNIGS, NEF, *B.* 20, 632). Man giefst das Produkt in Wasser, schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus und behandelt die saure Flüssig-

keit mit wenig $NaNO_2$. Dann fällt man mit Natron, löst den Niederschlag in Alkohol und fällt, durch Aether, Beimengungen aus. Durch alkoholische Schwefelsäure (oder HNO_3) fällt man Dichinolylsulfat (resp. Nitrat) und zerlegt dieses durch NaOH. — Große Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 122°. Unzersetzt flüchtig. Aeußerst leicht löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Aether. — Das Nitrat bildet Kügelchen, die sich sehr leicht in heißem Wasser lösen, aber nicht in Alkohol. — Das Sulfat zerfließt in Wasser, es ist unlöslich in Alkohol. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Körner (aus konc. HCl). Unlöslich in heißem Wasser. — Das Pikrat bildet Körner, die bei 264° schmelzen und in kaltem Alkohol unlöslich sind.

9. Py-4-Bz-β-**Dichinolyl**. *Bildung*. Bei 4stündigem Erhitzen auf 170—190° von 2 g Py-4-β-Amidophenylchinolin mit 7 g Glycerin, 12 g Nitrobenzol und 6 g Vitriolöl (KÖNIGS, NEF, *B.* 20, 634). — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 116—117°. Unzersetzt flüchtig. Aeußerst leicht löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Aether. — Das Nitrat bildet Warzen, die sich sehr leicht in heißem Wasser lösen, aber kaum in Alkohol. — Das Sulfat bildet zerfließliche Körner. — $C_{18}H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus konc. HCl). Unlöslich in heißem Wasser. — Das Pikrat bildet Flocken, die bei 248° schmelzen und sich sehr schwer in heißem Alkohol lösen.

10. p-**Methoxydichinolyl** $C_{19}H_{14}N_2O = CH_3O.C_{18}H_{11}N_2$. *Bildung*. Bei 2stündigem Erhitzen von 25 g p-Methoxy-m-Amidophenylchinolin $CH_3O.C_6H_3\langle{}^{CH:CH}_{N:\dot{C}.C_6H_4.NH_2}$ mit 90 g Glycerin, 75 g Vitriolöl und 20 g Nitrobenzol entstehen zwei Körper $C_{19}H_{14}N_2O$ (MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1924). Man verjagt das Nitrobenzol durch Destillation mit Wasser und übersättigt den Rückstand mit Natron. Den gewaschenen Niederschlag kocht man mit Alkohol aus und verdunstet die alkoholische Lösung. Erst krystallisirt das **α-Derivat.**

a. α-Derivat. Sehr dünne Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Destillirt nicht unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol. Die alkoholische und ätherische Lösung fluoresciren blau. — $C_{19}H_{14}N_2O.2HCl + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen. Wird von Alkohol zerlegt. Verliert bei 100° 1 Mol. HCl. — $C_{19}H_{14}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Eigelber Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Wird das Salz in heißer Salzsäure gelöst, so krystallisiren, beim Erkalten, lange Nadeln $(C_{19}H_{14}N_2O.2HCl)_2.PtCl_4$.

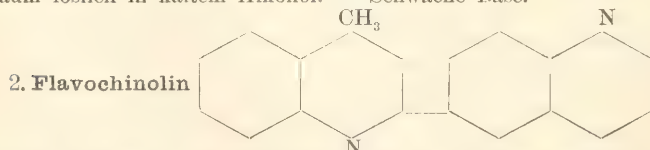
Jodmethylat $C_{19}H_{14}N_2O.CH_3J$. Gelbes Krystallpulver (M., K.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

b. β-Derivat. Blättchen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 120° (MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1926). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Aether. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. — $C_{19}H_{14}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird.

11. **Triphenylendiamin** s. S. 910.

2. Basen $C_{19}H_{14}N_2$.

1. **Base** $C_{19}H_{14}N_2$. *Bildung*. Entsteht, neben Benzylmercaptan, bei 8—10stündigem Erhitzen von Isochinolinroth mit überschüssigem, koncentrirtem, alkoholischem Schwefelammonium auf 200° (HOFMANN, *B.* 20, 14). $C_{26}H_{19}ClN_2 + 2H_2S = C_{19}H_{14}N_2.HCl + C_6H_5.CH_2.SH + S$. Die erhaltenen Krystalle der freien Base werdenaus Alkohol umkrystallisirt. — Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 231°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in CS_2, leicht in Phenol, kaum löslich in kaltem Alkohol. — Schwache Base.

2. **Flavochinolin** 

. *Bildung*. Man vermischt allmählich 10 g Flavanilin $C_{16}H_{14}N_2$, 5 g Nitrobenzol und 30 g Glycerin mit 30 g Vitriolöl und erhitzt das Gemisch, bis die Reaktion eintritt, nach deren Beendigung man noch 3 Stunden lang zum gelinden Sieden erwärmt. Dann verdünnt man mit Wasser, destillirt das Nitrobenzol ab, übersättigt den Rückstand mit Natron, erhitzt ihn im Metallbade auf 300° und leitet Wasserdampf hindurch (O. FISCHER, *B.* 19, 1036). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. — Die stark verdünnten Lösungen der Salze fluoresciren blau.

Jodmethylat $C_{19}H_{14}N_2.CH_3J$. Gelbliche, feine Nädelchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (FISCHER).

3. **Base** s. Bd. II, S. 747.

4. **Benzenyldiphenylenamidin** s. S. 1036.

5. **Phenylamidoakridin** s. S. 871.

3. Basen $C_{20}H_{16}N_2$.

1. **Diamido-αα-Dinaphtyl** $C_{20}H_{12}(NH_2)_2$. *Bildung.* Man trägt allmählich 50 g Zinkstaub in eine kochende Lösung von 10 g Dinitro-αα-Dinaphtyl in 200 ccm Eisessig und etwas HCl ein (JULIUS, *B.* 19, 2551). Man fällt die filtrirte Lösung durch koncentrirte Salzsäure. — Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Eisenchlorid Diimidodinaphtyl $C_{20}H_{14}N_2$ (s. u.). — $C_{20}H_{16}N_2.2HCl$. Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in HCl.

Diacetylderivat $C_{24}H_{20}N_2O_2 = C_{20}H_{12}(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (JULIUS, *B.* 19, 2551). — Kleine Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Diimidodinaphtyl $C_{20}H_{14}N_2 = \begin{matrix} C_{10}H_{16}.NH \\ \vdots \\ C_{10}H_{16}.NH \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Das salzsaure Salz scheidet sich aus beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Diamido-αα-Dinaphtyl mit Eisenchlorid (JULIUS, *B.* 19, 2551). — Das Salz $C_{20}H_{14}N_2.2HCl$ bildet dunkelbraune, bronzeglänzende Nädelchen, die sich schwer in kaltem Wasser lösen. Von $SnCl_2$ oder SO_2 wird es wieder in salzsaures Diamido-αα-Dinaphtyl umgewandelt.

2. **α-Naphtidin** $NH_2.C_{10}H_6.C_{10}H_6.NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung von 1 Thl. α-Hydrazonaphtalin in 45 Thln. Eisessig mit einer Zinnchlorürlösung (1 Thl. Zinnsalz, 2 Thln. HCl, 2—3 Thln. H_2O), bis die Lösung farblos geworden ist. Man fällt die Lösung mit konc. HCl und reinigt das gefällte Hydrochlorid durch Lösen in heifsem Wasser und Fällen mit HCl (NIETZKI, GALL, *B.* 18, 3254). — Silberglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 198°. Oxydationsmittel ($FeCl_3$, CrO_3, Chlor) erzeugen in der Lösung der Salze eine karmoisinrothe Färbung und bei gröfserer Koncentration einen rothen Niederschlag. Liefert mit Aethylnitrit αα-Dinaphtyl. — $C_{20}H_{16}N_2.2HCl$. Silberglänzende Blättchen. Unlöslich in Salzsäure. — $C_{20}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — $C_{20}H_{16}N_2.H_2SO_4$. Glänzende Blättchen. Fast unlöslich in Wasser. Liefert mit CrO_3 erst α-Naphtochinon und dann Phtalsäure.

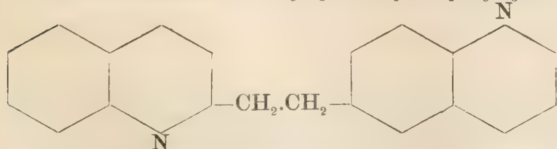
Diacetylderivat $C_{24}H_{20}N_2O_2 = C_{20}H_{12}(NH.C_2H_3O)_2$. Schmilzt oberhalb 300° (NIETZKI, GALL, *B.* 18, 3256). Unlöslich.

Diazoderivat. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtidin mit salpetriger Säure (NIETZKI, GALL, *B.* 18, 3256). — $C_{20}H_{12}N_4Cl_2.PtCl_4$. Gelbe, schwer lösliche Nadeln.

3. **Dinaphtylin** $NH_2.C_{10}H_6.C_{10}H_6.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben etwas α-Naphtidin, beim Erwärmen von α-Hydrazonaphtalin mit (2 Mol.) verdünnter Salzsäure (NIETZKI, GALL, *B.* 18, 3257). Man fällt das gebildete Naphtidin durch HCl und zerlegt das Filtrat durch NaOH. — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 273°. Wird durch Oxydationsmittel braun gefärbt. Liefert mit CrO_3 Phtalsäure. Wird von Aethylnitrit in αα-Dinaphtyl umgewandelt. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in NH_3 und Dinaphtylcarbazol $C_{20}H_{13}N$. — $C_{20}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Goldgelbe, schwer lösliche Blättchen.

4. **Teträthyldiamidodinaphtyl** $C_{28}H_{32}N_2 = N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.C_{10}H_6.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Säure $N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.SO_3H$, beim Erhitzen von gleichen Theilen Diäthyl-α-Naphtylamin und Vitriolöl auf 200° (B. SMITH, *Soc.* 41, 182). — Nadeln. Schmelzp.: 190°. Siedet unzersetzt weit über 360°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und heifsem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol, nicht sehr leicht in Aether. Löst sich in HCl oder HNO_3 mit rother Farbe.

5. **Aethandichinolin** $C_9H_6N.CH_2.CH_2.C_9H_6N$ =



. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 150° von Aethylendichinolin $C_{20}H_{14}N_2$ mit konc. HJ und rothem Phosphor (BULACH, *B.* 20, 289). — Glänzende Prismen aus (aus Wasser). Schmelzp.: 106,5°.

Dibromäthandichinolin $C_{20}H_{14}Br_2N_2 = C_9H_6N.CHBr.CHBr.C_9H_6N$. *Bildung.* Aus Aethylendichinolin, gelöst in Eisessig, und Brom (BULACH, *B.* 22, 288). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 300°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

6. **Dichinaldin** $\begin{matrix} CH:CH \\ CH_3.C:N \end{matrix} > C_6H_3.C_6H_3 < \begin{matrix} CH:CH \\ N:C.CH_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von 90 g Paraldehyd in eine erwärmte Lösung von 80 g Benzidin in 400 g roher, rauchender Salzsäure (HINZ, *A.* 242, 326). Man erwärmt 10 Stunden lang auf dem Wasserbade, verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, versetzt das Filtrat mit viel Wasser und 50 g $NaNO_2$ und kocht einige Stunden lang. Die filtrirte Lösung wird durch Natron gefällt. — Feine Nadeln (aus Alkohol von 45 %). Schmelzp.: 206—207°. Schwer löslich in Wasser, Aether und Ligroïn. Destillirt unter geringer Zersetzung oberhalb 360°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — $C_{20}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe, krystallinische Flocken. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $C_{20}H_{16}N_2.2HNO_3$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. — $(C_{20}H_{16}N_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Niederschlag. Feine, gelbe Nädelchen (aus heifsem Wasser).

7. **Phenylbenzylenbenzenylamidin** $C_6H_4 < \begin{matrix} N:C.C_6H_5 \\ CH_2.N.C_6H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung von Phenyl-o-Nitrobenzylbenzamid $C_7H_5O.N(C_6H_5).C_6H_4(NO_2).CH_2$ mit Zinn und konc. HCl (LELLMANN, STICKEL, *B.* 19, 1608). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 114,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn. — $C_{20}H_{16}N_2.HCl$. Feine, seideglänzende Nadeln.

8. **Phenylbenzaldehydin** s. S. 890.

4. Basen $C_{21}H_{18}N_2$.

1. **Amarin** s. Bd. III, S. 6.
2. **Benzenyl-p-Tolyltoluylenamidin** s. S. 918.
3. **Tolubenzaldehydin** s. S. 919.
4. **Triphenylpyrazolin** s. S. 1082.

5. Basen $C_{22}H_{20}N_2$.

1. **Tetramethyldichinolyl** $(CH_3)_2C_3HN.C_6H_3.C_6H_3.C_3HN(CH_3)_2$ ($N:CH_3:CH_3:C_6H_3 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Bei 2tägigem Erhitzen auf 180° von 1 Thl. (1 Mol.) Benzidin mit 3 Thln. konc. HCl und (etwas über 4 Mol.) Aceton (SCHESTOPAL, *B.* 20, 2506). $C_{12}H_8(NH_2)_2 + 4C_3H_6O = C_{22}H_{20}N_2 + 2CH_4 + 4H_2O$. Man sättigt ein äquivalentes Gemisch aus Paraldehyd und Aceton, in der Kälte, mit trocknem Salzsäuregas, giebt etwas mehr als die theoretische Menge Benzidin (vorher mit dem doppelten Gewicht konc. HCl versetzt) hinzu und erhitzt 5 Stunden lang auf dem Wasserbade (SCHESTOPAL). $C_{12}H_8(NH_2)_2 + 2C_3H_6O + 2C_2H_4O = C_{22}H_{20}N_2 + 4H_2O + H_4$. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 232°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol. — $C_{22}H_{20}N_2.2HCl$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol. — $(C_{22}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe, flache Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{22}H_{20}N_2.2HCl.2ClJ$. Feine, fleischfarbige Nädelchen. — $C_{22}H_{20}N_2.H_2SO_4$. Grofse, rhombische Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (mit stark blauer Fluorescenz), schwerer in Alkohol. — $C_{22}H_{20}N_2.H_2Cr_2O_7$. Feine, orangegelbe Nädelchen. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Jodmethylat $C_{22}H_{20}N_2.2CH_3J$. Gelbe Nadeln. Fängt, bei 270° unter Zersetzung, zu schmelzen an (SCHESTOPAL, *B.* 20, 2508). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Jodäthylat $C_{22}H_{20}N_2.2C_2H_5J$. Grofse, strohgelbe, flache Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 158° (SCHESTOPAL). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser; unlöslich in Aether.

2. **Aethylendinaphtyldiamin** s. Bd. II, S. 397.
3. **Phenylanisaldehydin** $C_{22}H_{20}N_2O_2$ s. S. 890.

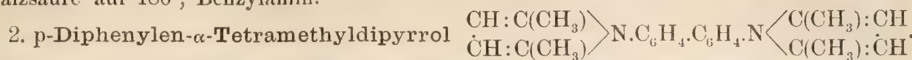
6. Toluanisaldehydin $C_{23}H_{22}N_2O_2$ s. S. 919.

7. Basen $C_{24}H_{24}N_2$.

1. **Base** $C_6H_5.CH_2.N.C_5H_5.C_5H_5.N.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Pyridinbenzylchlorid mit Natriumamalgam (HOFMANN, *B.* 14, 1504). $2C_5H_5N.C_7H_7Cl + 2Na = C_{24}H_{24}N_2 + 2NaCl$. Entsteht auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf freies Benzylpyridiniumhydrat. $2C_5H_5N(C_7H_7).OH + H_2 = C_{24}H_{24}N_2 + 2H_2O$. — Nadeln. Leicht löslich in Aether, sehr wenig in kaltem, absolutem Alkohol.

Sehr leicht oxydirbar; scheidet aus einer Silbernitratlösung, schon in der Kälte, Silber aus und liefert wieder Benzylpyridiniumhydrat. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 180°, Benzylamin.

2. **p-Diphenylen-α-Tetramethyldipyrrol**



Bildung. Bei 12stündigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Benzidin mit (2 Mol.) Acetonylaceton (PAAL, SCHNEIDER, *B.* 19, 3158). $C_{12}H_8(NH_2)_2 + 2C_6H_{10}O_2 = C_{24}H_{24}N_2 + 4H_2O$. — Tafeln. Bräunt sich bei 130° und zersetzt sich völlig in höherer Temperatur. Mäfsig leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$. Giebt die Fichtenspahn — und die LAUBENHEIMER'sche Reaktion.

3. **Anisin** $C_{24}H_{24}N_2O_3$ s. Anisaldehyd S. 51.

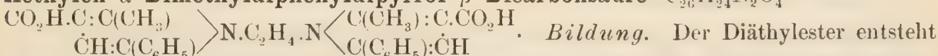
8. **Phenyldihydrochinolylmethan** $C_{25}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH(C_9H_{10}N)_2$. *Bildung.* Bei einstündigem Erwärmen im Wasserbade von 10 g Tetrahydrochinolin mit 4 g Benzaldehyd, 10 g $ZnCl_2$ und 20 g absolutem Alkohol (EINHORN, *B.* 19, 1243). $C_6H_5.CHO + 2C_9H_{11}N = C_{25}H_{26}N_2 + H_2O$. — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 152—153°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol. Giebt mit Oxydationsmitteln einen grünen Farbstoff.

9. **Aethylsalidin** $C_{27}H_{30}N_2O_3$ s. S. 42.

10. **Base** $C_{30}H_{36}N_2$ s. S. 31.

Dicarbonsäure der Basen $C_nH_{2n-24}N_2$.

Aethylen-α-Dimethyldiphenyldipyrrol-β-Dicarbonsäure $C_{26}H_{24}N_2O_4$ =

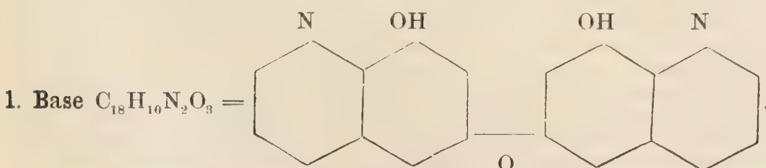


Bildung. Der Diäthylester entsteht beim Vermischen bei 0° von Acetophenonacetessigester (2 Mol.) mit (1 Mol.) Aethylendiamin (PAAL, SCHNEIDER, *B.* 19, 3158). Man verseift den Ester durch einstündiges Kochen mit alkoholischem Kali. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 181°. Verliert in höherer Temperatur CO_2. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether u. s. w.

Diäthylester $C_{30}H_{32}N_2O_4 = C_{26}H_{22}N_2O_4(C_2H_5)_2$. Schillernde Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 197° (PAAL, SCHNEIDER). Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig.

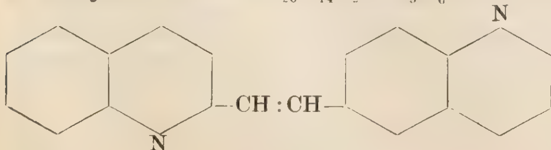
O. Basen $C_nH_{2n-26}N_2$.

1. **Base** $C_{18}H_{10}N_2O_3$ =



Diäthyläther $C_{22}H_{18}N_2O_3 = C_{18}H_8N_2O(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Man erwärmt 7 g salzsauren Diamidodihydrochinontetraäthyläther $[(C_2H_5O)_2.C_6H_2.(NH_2)-]_2.2HCl$ (s. Bd. II, S. 656) mit 4 g o-Nitrophenol und 30 ccm Vitriolöl auf 120—125°, trägt dann 22—25 ccm Glycerin ein und erhitzt auf 140—145° (COLSON, *Bl.* 51, 169). — Lange, flache Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 71,5°. Löslich in 10 Thln. Alkohol (von 92 %). Koncentrirte Eisenchloridlösung bewirkt eine Grünfärbung. — $C_{22}H_{18}N_2O_3.2HCl.PtCl_4$. Hellgelb, krystallinisch. Löslich in 50 Thln. kochenden Wassers.

2. **Aethylendichinolin** $C_{20}H_{14}N_2 = C_9H_6N.CH:CH.C_9H_6N$ =

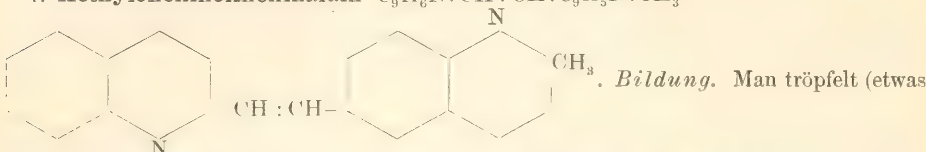


Bildung. Bei 1—2stündigem

Erhitzen von 20 g p-Amidobenzylidenchinaldin $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4.NH_2$ mit 70 g Glycerin, 14 g o-Nitrophenol und 30 g Vitriolöl (BULACH, *B.* 22, 287). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 146—147°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn, leicht in Eisessig.

3. Basen $C_{21}H_{16}N_2$.

1. **Aethylenchinolinchinaldin** $C_9H_6N.CH:CH.C_9H_5N.CH_3$ =



. *Bildung.* Man tröpfelt (etwas über 1 Mol.) Paraldehyd in ein auf 150° erhitztes Gemisch aus 20 g p-Amidobenzylidenchinaldin $C_9H_6N.CH:CH.C_6H_4.NH_2$ und 70 g koncentrirter Salzsäure (BULACH, *B.* 22, 289). Zur Reinigung bindet man Base an Pikrinsäure. — Glänzende Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 157,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, weniger in Benzol und Ligroïn.

2. **Diphenyltoluchinoxalin** $CH_3.C_6H_3\langle{N:C.C_6H_5 \atop N:C.C_6H_5}$ (CH_3 : N : N = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Erwärmen (gleicher Moleküle) Benzil und (a-)o-Toluylendiamin, in koncentrirter, alkoholischer Lösung, auf dem Wasserbade (HINSBERG, *A.* 237, 339). $C_7H_6(NH_2)_2 + C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 = C_{21}H_{16}N_2 + 2H_2O$. — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 111°. Destillirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schwache Base.

3. **Base** $C_{21}H_{16}N_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenyldiamidoditolylmethan (S. 1069), aus Benzaldehyd, p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin (ULLMANN, *J. pr.* [2] 36, 267). — *Darstellung.* Siehe die Base $C_{21}H_{22}N_2$ (S. 1069). Man kocht das Oel mit Natronlauge und unterwirft es dann der trocknen Destillation. Die mittleren Theile des Destillates werden aus Alkohol umkrystallisirt. — Seideglänzende Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 177 bis 178°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, mäfsig in Aether, leicht in Benzol. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. — $(C_{21}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (?) (bei 100°). Orangegelbes, unlösliches Krystallpulver.

4. **1,3,5-Triphenylpyrazol** $C_6H_5.N\langle{C(C_6H_5) \atop N:C(C_6H_5)}\rangle CH$. *Bildung.* Bei $^1/_2$ stündigem Erwärmen von Dibenzoylmethan mit überschüssigem Phenylhydrazin (KNORR, LAUBMANN, *B.* 21, 1206). Man wäscht das Produkt mit verdünnter H_2SO_4. — Warzenförmige Nädelchen oder Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 137—138°. Krystallisirt aus Alkohol in alkoholhaltigen Blättchen. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Salzsäure (von 20%) wirkt bei 300° nicht ein. Wird von Natrium und Alkohol zu Triphenylpyrazolin $C_{21}H_{18}N_2$ reducirt. Liefert ein Nitrosoderivat.

Bromtriphenylpyrazol $C_{21}H_{15}BrN_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Triphenylpyrazol in $CHCl_3$ mit Brom (KNORR, LAUBMANN, *B.* 21, 1208). — Seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Sckmelzp.: 142°. Leicht löslich in Aether, Benzol und in heifsem Alkohol. Verliert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, kein Brom.

Nitrosotriphenylpyrazol $C_{21}H_{15}N_3O$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Triphenylpyrazol (KNORR, LAUBMANN, *B.* 21, 1208). — Grüne Nadeln. Schmelzp.: 183°.

Triphenylpyrazoljodmethylat $C_{21}H_{16}N_2.CH_3J$. *Bildung.* Aus Triphenylpyrazol, CH_3J und Holzgeist bei 110° (KNORR, LAUBMANN, *B.* 21, 1207). — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 176° unter Zersetzung. Zerfällt, in der Hitze, in seine Komponenten. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Natronlauge, Aether und Benzol. Wird von Alkohol und Natrium zu Triphenylmethylpyrazin $C_{22}H_{22}N_2$ reducirt.

Triphenylmethylpyrazin $C_{22}H_{22}N_2 = C_6H_5.N\langle{CH(C_6H_5).CH_2 \atop N(CH_3)\quad CH.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine siedende, alkoholische Lösung von Triphenylpyrazoljodmethylat (KNORR, LAUBMANN, *B.* 21, 1207). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether und Benzol.

1,3,5-Triphenylpyrazolin $C_{21}H_{18}N_2 = C_6H_5.N\langle{CH(C_6H_5) \atop N:C(C_6H_5)}\rangle CH_2$. *Bildung.* Beim

Eintragen von überschüssigem Natrium in eine siedende, alkoholische Lösung von Triphenylpyrazol (KNORR, LAUBMANN, *B.* 21, 1209). Entsteht auch bei einstündigem Kochen von Benzalacetophenon mit Phenylhydrazin (KN., L.). $C_{15}H_{12}O + C_6H_8N_2 = C_{21}H_{18}N_2 + H_2O$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135°. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren. Leicht löslich in Aether, Benzol und in heifsem Alkohol: die Lösungen fluoresciren stark blau. Die Lösung in Vitriolöl wird durch wenig $NaNO_2$ blaugrün gefärbt. Wird von Salzsäure (von 20%) bei 300° nicht verändert. Liefert mit Brom ein Tribromderivat. Beim Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung entsteht Triphenylpyrazol. Beim Einleiten von HNO_2 in ein Gemisch aus Triphenylpyrazolin und wenig Aether entsteht ein bei 175—176° schmelzender Körper $C_{21}H_{17}N_3O_2$.

Tribromtriphenylpyrazolin $C_{21}H_{15}Br_3N_2$. *Bildung.* Beim Vermischen einer Lösung von Triphenylpyrazolin in $CHCl_3$ mit Brom, gelöst in $CHCl_3$ (KNORR, LAUBMANN, *B.* 21, 1210). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°. Wird von Alkohol und Natrium in Triphenylpyrazolin zurück verwandelt.

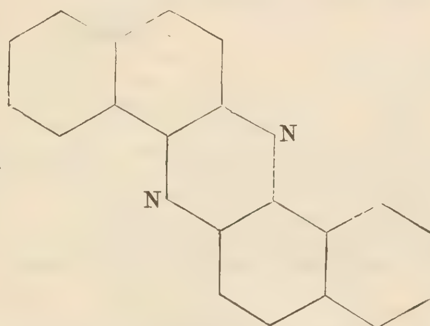
5. **Lophin** s. Bd. III, S. 10.

4. Aethenyldinaphtylamidin $C_{22}H_{18}N_2$ s. Bd. II, S. 399.

P. Base $C_nH_{2n-28}N_2$.

1. Basen $C_{20}H_{12}N_2$.

1. **Naphtazin** $C_{20}H_{12}N_2$ =



. *Bildung.* Beim Glühen von α-Nitronaphtalin mit gebranntem Kalk (LAURENT, *Gm.* 7, 24). Beim Erhitzen von α-Nitronaphtalin mit Zinkstaub (DOER, *B.* 3, 291; 10, 772). Man versetzt die Lösung von 4,6 g salzsaurem o-Naphtylendiamin (durch Reduktion von Benzolazo-β-Naphtylamin dargestellt) in wenig H_2O mit 5 g krystallisirtem Natriumacetat, kocht auf und trägt die abgekühlte Lösung von 3,2 g β-Naphtochinon in 50 ccm Eisessig ein (WITT, *B.* 19, 2795). $C_{10}H_6(NH_2)_2 + C_{10}H_6O_2 = C_{20}H_{12}N_2 + 2H_2O$. Beim Kochen von β-Naphtochinon mit (festem) Ammoniumacetat (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 100). $2C_{10}H_6O_2 + 2NH_3 = C_{20}H_{12}N_2 + 3H_2O + O$. — *Darstellung.* Man erhitzt zwischen zwei eisernen Schalen ein Gemenge von 1 Thl. Nitronaphtalin mit 20 Thln. Zinkstaub. Die sublimirten Krystalle werden mit Alkohol ausgekocht und umsublimirt (KLOBUKOWSKI, *B.* 10, 573). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 275° (W.); 278° (K.); 280° (D.). Unzersetzt flüchtig. Fast unlöslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether. Schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2; löst sich in, mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure versetztem, Eisessig. Etwas löslich in Phenol und Anilin; reichlich löslich in siedendem Naphtalin. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit violettblauer Farbe.

Pentabromnaphtazin $C_{20}H_7Br_5N_2$. *Bildung.* Beim Vermischen von Naphtazin mit Brom und etwas Jod (KLOBUKOWSKI). — Mikroskopische gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 320°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln.

2. **Phenanthrazin** (Diphenylenchinoxalin) $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N.C.C_6H_4\\ \vdots\quad\vdots\\ N.C.C_6H_4\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von o-Phenylendiamin mit einer schwach erwärmten, eisessigsauren Lösung von Phenanthrenchinon (HINSBERG, *A.* 237, 340). — Feine, hellgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol, $CHCl_3$ und Aether. Bildet mit koncentrirten Mineralsäuren tiefroth gefärbte, sehr schwer lösliche Salze, die durch Wasser zerlegt werden.

Nitrophenophenanthrazin $C_{20}H_{11}N_3O_2 = C_{20}H_{11}(NO_2)N_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der heifsen Lösungen von 1 g Nitro-o-Phenylendiamin in 100 ccm Eisessig und

1,4 g Phenanthrenchinon in 150 ccm Eisessig (HEIM, *B.* 21, 2306). — Feine, citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 251°. Sublimirt fast unzersetzt in gelben Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in $CHCl_3$ und in siedendem Benzol. Löst sich mit purpurrother Farbe in Vitriolöl. Wird von $(NH_4)_2S$ in die Amidobase $C_{20}H_{11}N_2.NH_2$ (s. Basen $C_nH_{2n-27}N_3$) umgewandelt.

2. Toluphenanthrazin (Diphenylentoluchinoxalin) $C_{21}H_{14}N_2$ = $CH_3.C_6H_3\langle{N.C.C_6H_4 \atop N.C.C_6H_4}$ (CH_3 : N : N = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Eingiefsen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) (a-)o-Toluylendiamin in eine erwärmte Lösung von (1 Mol.) Phenanthrenchinon in Eisessig (HINSBERG, *A.* 237, 341). — Hellgelbe, haarförmige Kryställchen. Schmelzp.: 212—213°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

3. Basen $C_{22}H_{16}N_2$.

Oxytriphenylmiazin $C_{22}H_{16}N_2O$ s. Amidotriphenylmiazin $C_{22}H_{17}N_3$.

Furfurobenzidin $C_{22}H_{16}N_2O_2$ s. S. 1040.

4. Naphtenyldiphenylamidin $C_{23}H_{18}N_2$ s. S. 1034.

5. Basen $C_{24}H_{20}N_2$.

1. **Methylamidonaphtylhydronaphtochinolin** $C_{10}H_6\langle{C(CH_3):CH \atop NH \quad CH.C_{10}H_6.NH_2}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben β-Naphtoakridin $C_{21}H_{13}N$, aus Methylal, Aceton, β-Naphtylamin und HCl (REED, *J. pr.* [2] 35, 317). — *Darstellung.* Siehe β-Naphtoakridin. Das Filtrat von Naphtoakridinpikrat liefert, beim Eindampfen, das Pikrat der Base $C_{24}H_{20}N_2$, das man durch NaOH zerlegt. — Kurze, gekreuzte Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 202—203°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in Aether. — Nitrit $C_{24}H_{20}N_2.N_2O_3$. Unlöslicher Niederschlag, gebildet durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung der Base mit $NaNO_2$. Zersetzt sich gegen 238°. — Pikrat $C_{24}H_{20}N_2.2C_6H_3N_3O_7$. Kurze, gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol oder Aceton.

Jodäthylat $C_{24}H_{20}N_2.2C_2H_5J$. *Bildung.* Aus der Base $C_{24}H_{20}N_2$, gelöst in $CHCl_3$, und C_2H_5J bei längerem Stehen (REED). — Nadeln.

2. **Naphtyläthenyldiphenylamidin** s. S. 1042.

3. **Oxyphenyldibenzylmiazin** $C_{23}H_{24}N_2O$ s. Kyanbenzylin $C_{24}H_{21}N_3$.

6. Basen $C_{25}H_{22}N_2$.



1. **Benzylidenmethylketol** $C_6H_5.CH\langle{C.C_6H_4 \atop C.C_6H_4}$ (mit $CH_3.C.NH$ oben und $CH_3.C.NH$ unten). *Bildung.* Aus (2 Mol.) Methylketol und (1 Mol.) Benzaldehyd bei 100° (E. FISCHER, *A.* 242, 373). $C_7H_6O + 2C_9H_9N = C_{25}H_{22}N_2 + H_2O$. Beim Versetzen einer warmen, alkoholischen Lösung von Dimethylrosindol $C_{25}H_{20}N_2$ mit Zinkstaub und NH_3 (FISCHER, WAGNER, *B.* 20, 817). — Feine Blättchen (aus Aceton). Schmilzt bei 246—247° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether, leichter in heifsem Eisessig. Das aus der Acetonlösung, durch Wasser, gefällte Benzylidenmethylketol ist amorph, leicht löslich in Alkohol und Aether, wandelt sich aber nach einiger Zeit in die krystallisirte Modifikation um. Wird, in eisessigsaurer Lösung, von $FeCl_3$ zu Dimethylrosindol oxydirt.

m-Nitrobenzylidenmethylketol $C_{25}H_{21}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH(C_9H_8N)_2$. *Bildung.* Aus 1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd und 2 Mol. Methylketol bei 100° (FISCHER, *A.* 242, 374). Man wäscht das Produkt mit warmem Alkohol und krystallisirt es aus Aceton um. — Kleine Krystalle (aus Aceton). Bräunt sich bei 250° und schmilzt bei 263°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

m-Amidobenzylidenmethylketol $C_{25}H_{23}N_3 = NH_2.C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$. *Bildung.* Man trägt allmählich die Lösung von 12 g m-Nitrobenzylidenmethylketol in Aceton in 1 l Alkohol (von 60%), der mit NH_3 gesättigt und mit 60 g Zinkstaub vermischt ist, ein (E. FISCHER, *A.* 242, 375). Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, wird das Gemisch verdunstet, der Rückstand mit Wasser gewaschen und dann mit absolutem Alkohol ausgekocht. — Wird aus der sauren Lösung durch NH_3 in Flocken gefällt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

2. **Benzylidenmethylindol.** *Bildung.* Bei 1—2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Paraldehyd mit 2 Thln. Methylindol und sehr wenig $ZnCl_2$

(E. FISCHER, *A.* 242, 377). — Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 197°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Aceton und Eisessig. Die mit HCl versetzte alkoholische Lösung färbt einen Fichtenspahn roth.

3. **Benzenyldicinnylendiamin** s. S. 142.

Q. Basen $C_nH_{2n-30}N_2$.

1. **Dimethylrosindol** $C_{25}H_{20}N_2 = C_6H_5.C(C_9H_8N).C_9H_7N$ (?). *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Methylketol mit 1 Thl. Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ (E. FISCHER, WAGNER, *B.* 20, 815). $2C_9H_9N + C_7H_5OCl = C_{25}H_{20}N_2.HCl + H_2O$. Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen, kocht den Rückstand mit Wasser aus und fällt die Lösung durch NaOH. Entsteht auch beim Kochen von Benzylidenmethylketol $C_{25}H_{22}N_2$ mit Eisenchlorid und Eisessig (F., W.). — Kleine, gelbrothe Prismen (aus Alkohol) Schmilzt gegen 270° zu einer dunklen Flüssigkeit. Frisch gefällt ist die Base hellgelb und amorph, sehr leicht löslich in Alkohol oder Aether. Durch längeres Kochen mit Wasser oder Stehen der alkoholischen Lösung wird sie feurigroth, krystallinisch und löst sich sehr schwer in Aether. Unlöslich in wässeriger Natronlauge. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von NaOH oder HCl fuchsinroth; Wasser zerstört diese Färbung, indem Dimethylrosindol ausfällt. Wird von Zinkstaub und NH_3 zu Benzylidenmethylketol $C_{25}H_{22}N_2$ reducirt. — Die Salze färben Seide und Wolle roth. — $C_{25}H_{20}N_2$. HCl. Kleine kantharidengrüne, fuchsinähnliche Krystalle. Ziemlich schwer löslich in heifem Wasser.

2. **Base** $C_{26}H_{22}N_2$ s. Bd. III, S. 14.

3. **Hydrocinnamid** $C_{27}H_{24}N_2$ s. S. 33.

4. **Basen** $C_{28}H_{26}N_2$.

1. **Base** $N(C_6H_5)_2.CH.CH.N(C_6H_5)_2$ / $CH_2.CH_2$ (?). *Bildung.* Bei der (trocknen) Destillation von schleimsaurem Kalium mit (1 Mol.) Diphenylamin (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 2095). — Krystallinisch. Schmelzp.: 50°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol u. s. w. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Löst sich in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,13) mit hellgrüner Farbe. Beim Eintragen von Brom in eine Ligroïnlösung der Base entsteht ein krystallinisches **Tetrabromderivat** $C_{28}H_{22}Br_4N_2$.

2. **Base** s. S. 15.

R. Basen $C_nH_{2n-32}N_2$.

1. **Diphenylnaphtochinoxalin** $C_{24}H_{16}N_2$ s. 1,2-Naphtylendiamin (s. S. 1021).

2. **Basen** $C_{26}H_{20}N_2$.

1. **Dinaphtyl-m-Phenylendiamin** s. S. 896.

2. **Isochinolinroth** $C_{26}H_{19}ClN_2 = C_6H_5.CCl(C_9H_6N).CH_2.C_9H_6N$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Mol. Isochinolin mit 1 Mol. Chinaldin, Benzotrichlorid und ZnCl auf 120° (HOFMANN, *B.* 20, 9). $C_9H_7N + C_{10}H_9N + C_7H_5Cl_3 = C_{26}H_{19}ClN_2 + 2HCl$. — Rothbraune, monokline (FOCK, *B.* 20, 10) Prismen mit grünlichgelber Metallspiegelung. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol; die Lösungen sind im durchfallenden Lichte carmoisinroth und zeigen im reflektirten Lichte eine starke, gelbrothe Fluorescenz. Unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol, löslich in Eisessig und Phenol. Absorptionsspektrum: VOGEL, *B.* 20, 11. Wird aus der wässerigen Lösung durch Säuren, Natronlauge und Salze (NaCl, NH_4Cl) unverändert gefällt. Beim Erhitzen mit HCl auf 220° wird Benzaldehyd abgespalten. Auch mit $KMnO_4$ oder Chromsäuregemisch wird Bittermandelöl gebildet. Beim Glühen mit Zinkstaub tritt eine Base $C_{17}H_{15}N$ auf. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium auf 200°, in die Base $C_{19}H_{14}N_2$ und Benzylmercaptan $C_6H_5.CH_2.SH$. — Färbt Seide und Wolle leuchtend rosa. — $(C_{26}H_{19}ClN_2)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Karminrother, kaum krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure.

3. **Base** $C_{27}H_{22}N_2$.

Tetramethyldiamido-Di-α-Naphtylphenylmethan $C_{31}H_{30}N_2 = C_6H_5.CH[C_{10}H_6.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 110—120° von (1 Mol.) Benzaldehyd mit (2 Mol.) Dimethyl-α-Naphtylamin und wasserfreier Oxalsäure (FRIEDLÄNDER,

Welmans, *B.* 21, 3129). — Glänzende Krystalle (aus Benzol + Aether). Schmelzp.: 188–189°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, CS_2 und Benzol.

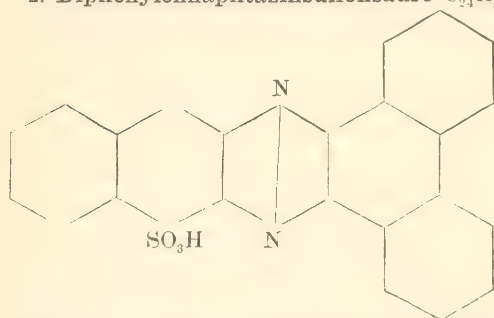
4. **Base** $C_{28}H_{23}ClN_2$ s. Bd. III, S. 6.
Benzoïnam $C_{28}H_{24}N_2O$ s. S. 111.

Dicarbonsäure der Basen $C_nH_{2n-32}N_2$.

m-Phenylen-a-Dimethyldiphenyldipyrrol-β-Dicarbonsäure $C_{30}H_{24}N_2O_4$ = $\left.\begin{matrix}CO_2H.C:C(CH_3)\\ \dot{C}H:C(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle N.C\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\ CH\end{matrix}\right.$ $\geqslant CHC(CH_3):C.CO_2H$ / $.\ C-N<C(C_6H_5):\dot{C}H$. **Diäthylester** $C_{34}H_{32}N_2O_4$ = $C_{30}H_{22}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen der Lösung von 1 Mol. m-Phenylendiamin und 2 Mol. Acetophenonacetessigester in Eisessig (Paal, Schneider, *B.* 19, 3161). $C_6H_4(NH_2)_2 + 2C_{12}H_{11}O_4.C_2H_5 = C_{34}H_{32}N_2O_4 + 4H_2O$. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 185°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

S. Basen $C_nH_{2n-34}N_2$.

1. **Basen** $C_{24}H_{14}N_2$.
   1. **Phenanthrennaphtochinoxalin** s. S. 1022.
   2. **Diphenylennaphtazinsulfonsäure** $C_{24}H_{14}N_2SO_3$ =



. *Bildung.* Durch Vermischen der heifsen Lösungen von Phenanthrenchinon (in $NaHSO_3 + Na.C_2H_3O_2$) und Diamidonaphtalinsulfonsäure (dargestellt durch Behandeln von Congoroth mit Zinkstaub und NH_3) (Witt, *B.* 19, 1720). — Feine, citronengelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in absolut reinem, siedendem Wasser mit graugrüner Fluorescenz. Wird durch Spuren von Salzen u. s. w. fast völlig aus der wässerigen Lösung gefällt. Löslich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit KOH entsteht das Phenol $C_{24}H_{14}N_2O$. — $Na.C_{24}H_{13}N_2SO_3$ (bei 120°). Feine, citronengelbe Nadeln.

Phenol $C_{24}H_{14}N_2O = C_{24}H_{13}N_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Diphenylennaphtazinsulfonsäure mit Kali, bis das Gemisch zinnoberroth wird (Witt, *B.* 19, 2791). Man zerlegt das Produkt durch Essigsäure. — Gelbe, feine, seideglänzende Nadeln. Sublimirt nicht unzersetzt. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Vitriolöl mit tiefblauer Farbe, die durch wenig Wasser in karminroth übergeht. — Verbindet sich mit Säuren. Das Hydrochlorid ist ein zinnoberrothes Pulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aber unzersetzt löslich in siedendem Phenol.

2. **Chrysotoluazin** $C_{25}H_{16}N_2$. *Bildung.* Man vermischt die filtrirte Lösung von je 2,5 g Chrysochinon in 10 ccm käuflichem $NaHSO_3$, 50 ccm siedendem Wasser und 50 ccm Alkohol mit der Lösung von 2 g salzsaurem o-Toluylendiamin und 2 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig (Liebermann, Witt, *B.* 20, 2443). Das Gemisch wird auf dem Wasserbade erwärmt und die ausgeschiedene Verbindung aus Benzol umkrystallisrt. — Goldgelbe, schimmernde Nadeln. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung. Sehr wenig löslich in kaltem Benzol, leicht in heifsem. Löst sich in Vitriolöl mit schwärzlich-violetter Farbe.

T. Basen $C_nH_{2n-36}N_2$.

Basen $C_{28}H_{20}N_2$.

1. **Diamidodianthryl** $C_{28}H_{16}(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrodianthryl mit Zinn und Eisessig (Gimbel, *B.* 20, 2433). Man erwärmt schliefslich mit rauchender

HCl und zerlegt das ausgefällte Zinndoppelsalz durch Kochen mit Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser gefällt. — Gelbe, glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 307—309° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Die verdünnte Lösung in Benzol fluorescirt gelbgrün. Wird durch Kochen mit CrO_3 und Eisessig in Anthrachinon umgewandelt. Sehr schwache Base. — **Pikrat** $C_{28}H_{20}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Bräunliche, glänzende Blättchen. Verliert, beim Erwärmen mit Benzol oder Essigsäure, die Pikrinsäure.

Diacetylderivat $C_{32}H_{24}N_2O_2 = C_{28}H_{16}(NH.C_2H_3O)_2$. Kleine, kanariengelbe Blättchen (aus Eisessig) (GIMBEL, *B.* 20, 2435). Wenig löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

2. **Tetraphenylaldin** $N\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5).C(C_6H_5)\\C(C_6H_5):C(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle N$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von β-Diphenylglyoxim $C_6H_5.C(N.OH).C(N.OH).C_6H_5$ mit Natriumamalgam und Essigsäure (POLONOWSKA, *B.* 21, 489). Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Benziloxim $C_6H_5.C(N.OH).CO.C_6H_5$ mit Natriumamalgam (BRAUN, V. MEYER, *B.* 21, 1269). — Glänzende Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 240—241° (P.); 245 isb 246° (B., M.). Wenig löslich in heifsem Alkohol und Aether, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit orangerother Farbe.

Tetranitrotetraphenylaldin $C_{28}H_{16}N_6O_8 = C_{28}H_{16}(NO_2)_4N_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Tetraphenylaldin in rauchende Salpetersäure (BRAUN, MEYER), — Schmelzp.: 130—140°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Schwer löslich in Eisessig. Löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

U. Base $C_nH_{2n-38}N_2$.

Methenyldianthraminamidin $C_{29}H_{20}N_2$ s. d.

V. Basen $C_nH_{2n-40}N_2$.

1. **Chrysonaphtazin** $C_{28}H_{16}N_2$. *Bildung.* Aus essigsaurem o-Naphtylendiamin und Chrysochinon, wie bei Chrysotoluazin $C_{25}H_{16}N_2$ (LIEBERMANN, WITT, *B.* 20, 2443). — Gelbes Krystallpulver.

2. **Base** $C_{30}H_{20}N_2O$ s. S. 245 (Phenanthrenchinon).

3. **Verbindung** $C_{34}H_{28}N_2 = \begin{matrix}C_{10}H_6.NH.C_6H_4.CH_3\\ \vdots \\ C_{10}H_6.NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$ oder $C_{17}H_{13}N = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}C_6H_3.CH_3\\NH\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von 10 g p-Tolyl-β-Naphtylamin mit 4 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin und der Lösung von 10 g $ZnCl_2$ in 100 ccm Eisessig (WITT, *B.* 21, 727). Entsteht auch bei kurzem Kochen von p-Tolyl-β-Naphtylamin mit Eisenchlorid und Eisessig (WITT). — Farblose Krystalle (aus Xylol). Schmelzp.: 224—225°. Destillirt nicht unzersetzt. Schwer löslich in Lösungsmitteln; die Lösungen fluoresciren blau. Die Lösung in reinem Vitriolöl wird durch eine Spur salpetriger Säure grasgrün. Rauchende Salzsäure wirkt erst bei 220° ein und spaltet in p-Toluidin u. s. w.

Dicarbonsäure der Basen $C_nH_{2n-40}N_2$.

p-Diphenylen-α-Dimethyldiphenyldipyrrol-β-Dicarbonsäure $C_{36}H_{28}N_2O_4 = \left.\begin{matrix}CO_2H.C:C(CH_3)\\ \dot{C}H:C(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_4.C_6H_4.N\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):C\,.\,CO_2H\\C(C_6H_5):\dot{C}H\end{matrix}\right.$. **Diäthylester** $C_{40}H_{36}N_2O_4 = C_{36}H_{26}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen einer Eisessiglösung von (1 Mol.) Benzidin und (2 Mol.) Acetophenonacetessigester (PAAL, SCHNEIDER, *B.* 19, 3161). $C_{12}H_8(NH_2)_2 + 2\,C_{12}H_{11}O_4.C_2H_5 = C_{36}H_{28}N_2O_4 + 4\,H_2O$. — Haarförmige Nadeln. Schmelzp.: 178—179°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig.

W. Base $C_nH_{2n-42}N_2$.

Trinaphtylendiamin $C_{30}H_{18}N_2$ s. S. 1024.

XXVIII. Basen mit drei Atomen Stickstoff.

A. Basen $C_nH_{2n-3}N_3$.

Triamidobasen $C_nH_{2n-3}N_3$ entstehen: 1. durch Zerlegen von Triamidoderivaten der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ in der Hitze; 2. durch Reduktion von Dinitroderivaten des Anilins und seiner Homologen oder von Mononitroderivaten der Phenylendiamine und ihrer Homologen. Alkylderivate der Triamide entstehen durch starkes Erhitzen von dreiatomigen Phenolen mit Basen. $C_6H_3(OH)_3 + 3C_6H_5.NH_2 = C_6H_3(NH.C_6H_5)_3 + 3H_2O$.
Isomere Basen s. Bd. I, S. 934.

1. Basen $C_6H_9N_3$.

1. **v-Triamidobenzol** $C_6H_3(NH_2)_3(NH_2:NH_2:NH_2 = 1:2:3)$. *Bildung.* Bei der Destillation von v-Triamidobenzoësäure (Salkowski, *A.* 163, 23). — Krystallinisch; meist gefärbt, in reinem Zustande farblos. Erweicht beim Erhitzen und schmilzt völlig bei 103°. Siedet unzersetzt bei 330° (= 336° kor.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Reagirt stark alkalisch. Giebt mit Eisenchlorid anfangs einen violetten, dann braunen Niederschlag. Reducirt Silberlösung, schon in der Kälte. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure, welcher eine Spur Salpetersäure zugesetzt ist, mit dunkelblauer Farbe. — $C_6H_9N_3.2HCl$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $C_6H_9N_3.H_2SO_4 + 2H_2O$. Grofse Blätter.

Aethenylamidophenylenamidin $C_8H_9N_3 = NH_2.C_6H_3\langle{NH \atop N}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen v-Triamidobenzol mit Eisessig entsteht Acetylamidoäthenylphenylenamidin. Bei der Reduktion von (v-)m-Dinitracetanilid mit Zinn und Salzsäure (?) (Salkowski, *B.* 10, 1692). — $C_8H_9N_3.2HCl + 1^1/_2H_2O$. Entsteht auch beim Behandeln des Acetylderivates (s. u.) mit Salzsäure. — Trikline (?) Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{10}H_{11}N_3O + 2H_2O = C_2H_3.N_2H.C_6H_3(NH.C_2H_3O) + 2H_2O$. Prismatische Krystalle (Salkowski). Aeufserst wenig löslich in kaltem Wasser, ungemein leicht in heifsem Wasser.

Aethenylnitrotriamidobenzol $C_8H_8N_4O_2 = NH_2.C_6H_2(NO_2)\langle{N \atop NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diacetyldinitro-p-Phenylendiamin $C_6H_2(NO_2)_2.NH(CO.CH_3)_2$ mit alkoholischem NH_3 auf 150° (Biedermann, Ledoux, *B.* 7, 1532; Nietzki, Hagenbach, *B.* 20, 331). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 295°. Löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, schwer in Aether. — $(C_8H_8N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$.

2. **a-Triamidobenzol** $C_6H_3(NH_2)_3(NH_2:NH_2:NH_2 = 1:2:4)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von op-Dinitranilin mit Zinn und Salzsäure (Salkowski, *A.* 174, 265). Bei der Reduktion dieses Dinitranilins mit Essigsäure und Eisen tritt Spaltung in NH_3 und Phenylendiamin ein (Hofmann). — *Darstellung.* Man behandelt op-Dinitranilin mit Zinn und Salzsäure (2 Vol. koncentrirter Säure, 1 Vol. H_2O), dampft die Lösung bis zur Krystallbildung ein und fällt mit etwas konc. HCl und dem gleichen Volum Alkohol. Der gebildete Niederschlag wird abgesogen, mit koncentrirter Kalilauge übergossen und die noch warme Lösung mit einem Gemisch aus Aether und $CHCl_3$ ausgeschüttelt (Hinsberg, *B.* 19, 1253). Beim Behandeln von Chrysoïdinsulfonsäure mit Sn und HCl (Griess, *B.* 15, 2196). $(NH_2)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_4.SO_3H + H_4 = C_6H_3(NH_2)_3 + NH_2.C_6H_4.SO_3H$. — Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter 100°. Siedet gegen 340°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in $CHCl_3$, sehr schwer in Aether. Bräunt sich sehr rasch an der Luft. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt. Liefert mit Phenanthrenchinon die Base $C_{20}H_{13}N_3$. Wird von Sauerstoff zu Triamidophenazin $C_{12}H_{11}N_5$ oxydirt. — $C_6H_9N_3.2HCl$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und in koncentrirter Salzsäure (Hinsberg). — $C_6H_9N_3.H_2SO_4$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als ein undeutlich-krystallinisches, hellgraues Pulver gefällt (S.). Schwer löslich in kaltem Wasser (Griess).

Aethenylamidophenylenamidin $C_8H_9N_3 = NH_2.C_6H_3\langle{NH \atop N}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Acetyl-m-Phenylendiamin wird nitrirt und das Produkt mit Zinn und Salzsäure behandelt (Hobrecker, *B.* 5, 923). — Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich; das Nitrat bildet schwerer lösliche Nadeln.

Benzenylamidophenylenamidin $C_{13}H_{11}N_3 = NH_2.C_6H_3\langle{NH \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.*

Aus Benzenylnitro-o-Phenylendiamin $C_6H_5.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_3(NO_2)$ mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 208, 309). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 240°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{13}H_{11}N_3.2HCl$. Blättchen, in Wasser sehr löslich. — $C_{13}H_{11}N_3.(HNO_3)_2$. Feine Nädelchen, leicht löslich in Wasser. — $C_{13}H_{11}N_3.H_2SO_4 + 2H_2O$. Breite Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Benzoylbenzenylamidophenylenamidin $C_{20}H_{15}N_3O + H_2O = C_6H_5.C.N_2H.C_6H_3.NH(C_7H_5O) + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen einer essigsauren Lösung von Dibenzoylnitro-m-Phenylendiamin mit Zinn und Salzsäure (RUHEMANN, *B.* 14, 2653). — Blättchen (aus Weingeist). Beginnt bei 125° zu erweichen, ist aber erst bei 214° völlig geschmolzen. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Benzoësäure, NH_3 und o-(?)-Phenylendiamin. — $C_{20}H_{15}N_3O.HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Triamidophenazin $C_{12}H_{11}N_5 = NH_2.C_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Man leitet 2—3 Stunden lang Sauerstoff durch eine Lösung von 10 g salzsaurem a-Triamidobenzol und 18 g Natriumacetat in 200 g Wasser (E. MÜLLER, *B.* 22, 857). Das ausgeschiedene Acetat wird durch verdünnte Natronlauge zerlegt. — Lange, braune Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Zersetzt sich oberhalb 100° unter Austritt von Stickstoff. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol und Wasser; die Lösungen fluoresciren gelb. — Die Salze lösen sich in Wasser und Alkohol mit fuchsinrother Farbe und gelber Fluorescenz. — $C_{12}H_{11}N_5.2HNO_3 + 2H_2O$. Lange, glänzende Nadeln, erhalten durch Versetzen des Acetates mit verdünnter HNO_3.

Triacetylderivat $C_{18}H_{17}N_5O_3 = C_{12}H_5N_2(NH.C_2H_3O)_3$. *Bildung.* Aus der Base und Essigsäureanhydrid (MÜLLER). — Krystalle (aus Alkohol).

3. s-**Triamidobenzol** $C_6H_3(NH_2)_3(NH_2 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 5)$. *Bildung.* Nicht im freien Zustande bekannt. Das Zinnchlorürdoppelsalz entsteht beim Behandeln von s-Trinitrobenzol mit Sn und HCl (HEPP, *A.* 215, 348). — Das salzsaure Salz $C_6H_9N_3.3HCl$ erhält man durch Zerlegen des Zinnchlorürdoppelsalzes mit H_2S und Verdunsten der Lösung im Vakuum über H_2SO_4. Das Salz ist krystallinisch, in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Eisenchlorid nicht blau gefärbt. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung zersetzt es sich unter Abscheidung von NH_4Cl. — $C_6H_9N_3.3HCl.SnCl_2$. Glänzende Krystallkörner.

Trinitrotriamidobenzol $C_6H_6N_6O_6 = (NH_2)_3.C_6(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von s-Tribromtrinitrobenzol mit alkoholischem NH_3 (JACKSON, WING, *Am.* 10, 287). — Hellgelbe, schmale Tafeln (aus Anilin). Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Löslich in Nitrobenzol und Anilin. Wird von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid nicht angegriffen.

Trinitrotrianilidobenzol $C_{24}H_{18}N_6O_6 = (NH.C_6H_5)_3.C_6(NO_2)_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol. s-Tribromtrinitrobenzol mit 6 Mol. Anilin (JACKSON, WING, *Am.* 10, 290). — Feine, rothe Nadeln (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 238°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Bromdinitrotriphenylamidobenzol $C_{24}H_{18}BrN_5O_4 = C_6Br(NO_2)_2(NH.C_6H_5)_3$ (Br. NH.NO_2.NH.NO_2.NH). *Bildung.* Beim Erwärmen von Tetrabromdinitrobenzol mit Anilin auf dem Wasserbade (JACKSON, BANCROFT, *B.* 22, 604). — Rothe, mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 175—176°.

Dimethyltriamidobenzol $C_8H_{13}N_3 = (NH_2)_2C_6H_3.N(CH_3)_2$ $(NH_2 : NH_2 : N = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Aus Dinitrodimethylanilin oder aus Nitrodimethyl-p-Phenylendiaminoxamethan $N(CH_3)_2.C_6H_3(NO_2).(NH.C_2O_2.OC_2H_5)$ mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, SENDTNER, *B.* 12, 1806). — Asbestähnliche Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 42—44°; Siedep.: 298°. Färbt sich an der Luft sehr bald dunkelblau. Sehr leicht löslich in Wasser. Färbt sich durch Oxydationsmittel roth.

Acetylderivat $C_{10}H_{15}N_3O + H_2O = C_8H_{12}N_3(C_2H_3O) + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid (WURSTER, SENDTNER). — Blättchen oder dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 82° und wasserfrei bei 153°.

Trimethyltriamidobenzol $C_9H_{15}N_3 = C_6H_3[N(CH_3)_2].(N.CH_3.H).NH_2$. *Bildung.* Aus Nitronitrosotrimethyl-p-Phenylendiamin $N(CH_3)_2.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)(NO)$ mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, SCHOBIG, *B.* 12, 1813). — Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90°; Siedep.: 294°. Löslich in Wasser. Giebt mit $NaNO_2$, in essigsaurer Lösung, eine tiefblaue Färbung. — $C_9H_{15}N_3.2HCl.SnCl_2$. Krystalle.

Diacetylderivat $C_{13}H_{19}N_3O_2 = N(CH_3)_2.C_6H_3(N.CH_3,C_2H_3O)(NH.C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus der Base und Essigsäureanhydrid (WURSTER, SCHOBIG). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 184°.

Amidophenylenharnstoff $C_7H_7N_3O = NH_2.C_6H_3\langle{NH \atop NH}\rangle CO$. a. p-Amido-o-Imidophenylenharnstoff (NH:NH:NH$_2$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Behandeln von o-p-Dinitrocarbanilsäureester mit Zinn und Salzsäure (HAGER, *B.* 17, 2631). $[NH.C_6H_3(NO_2)_2].CO_2.C_2H_5 + 12H = C_7H_7N_3O + CO_2 + C_2H_5.OH + 4H_2O$. — $C_7H_7N_3O.2HCl$. Kleine, warzenförmig vereinigte Nadeln. Ungemein löslich in Wasser. — $C_7H_7N_3O.2HCl.ZnCl_2$. Lange, graphitähnliche Nadeln. — Pikrat $C_7H_7N_3O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Grüngelbe Nadeln.

b. Verbindung (NH$_2$: NH : NH = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Eintragen von 100 g Chrysoïdinharnstoff $C_6H_5.N_2.C_6H_3\langle{NH \atop NH}\rangle CO$ in ein erwärmtes Gemisch aus 50 g Sn und 250 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) (JENTZSCH, *J. pr.* [2] 38, 130). Man erhitzt schliefslich einige Zeit, verdunstet dann die Lösung zur Trockne und entfernt aus dem Rückstande, durch absoluten Alkohol, das salzsaure Anilin. Den salzsauren Amidophenylenharnstoff zerlegt man durch Soda. — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 200°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. — $C_7H_7N_3O.HCl$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_7H_7N_3O)_2.H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Oxalat $(C_7H_7N_3O)_2.C_2H_2O_4$. Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser.

Triacetylderivat $C_{13}H_{13}N_3O_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_3\langle{N(C_2H_3O) \atop N(C_2H_3O)}\rangle CO$. *Bildung.* Aus Amidophenylenharnstoff mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (JENTZSCH, *J. pr.* [2] 38, 134). Feine, seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 248°.

Dicarbonyltriamidobenzol $C_8H_5N_3O_2 = C_6H_3\langle{NH>CO \atop N<CO \atop NH>CO}$. *Bildung.* Aus Amidophenylenharnstoff (NH$_2$:NH:NH = 1 : 2 : 4) und $COCl_2$ bei 120° (JENTZSCH, *J. pr.* [2] 38, 135). Man verjagt das $COCl_2$ und wäscht den Rückstand mit Wasser. — Blättchen. Unlöslich in Wasser, Säuren, Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt.

Triphenyltriamidobenzol $C_{24}H_{21}N_3 = C_6H_3(NH.C_6H_5)_3$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 210° von 1 Thl. Phloroglucin mit 4 Thln. Anilin (MINUNNI, *B.* 21, 1988). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in Aether. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen violettroth. — $C_{24}H_{21}N_3.HCl$. Gelbes Pulver, das unter 100° schmilzt. — $(C_{24}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt gegen 250° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether und Benzol.

Triacetylderivat $C_{30}H_{27}N_3O_3 = C_6H_3(N.C_2H_3O,C_6H_5)_3$. *Bildung.* Aus Triphenyltriamidobenzol und Essigsäureanhydrid (MINUNNI, *B.* 21, 1990). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172–173°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Tribenzoylderivat $C_{45}H_{33}N_3O_3 = C_6H_3(N.C_7H_5O,C_6H_5)_3$. Mikroskopische Nadeln. Schmilzt oberhalb 300° (MINUNNI). Wenig löslich in heifsem Alkohol.

p-Tritolyltriamidobenzol $C_{27}H_{27}N_3 = C_6H_3(NH.C_6H_4.CH_3)_3$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 200—210° von 1 Thl. Phloroglucin mit 5 Thln. p-Toluidin (MINUNNI, *B.* 21, 1985). Man verjagt das freie Toluidin durch Wasserdampf, krystallisirt den Rückstand aus Benzol um, löst ihn dann wieder in Benzol und fällt durch Ligroïn. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187°. Zersetzt sich bei der Destillation unter Abgabe von p-Toluidin. Sehr wenig löslich in kaltem Weingeist. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich, beim Erwärmen, intensiv blaugrün. — $C_{27}H_{27}N_3.2HCl$ entsteht durch Verdunsten der salzsauren Lösung über Kalk und krystallisirt in Nadeln. Durch Einleiten von HCl in die Benzollösung der Base fällt das Salz $C_{27}H_{27}N_3.HCl$ in Flocken aus. $(C_{27}H_{27}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer, unlöslicher Niederschlag.

Triacetylderivat $C_{33}H_{33}N_3O_3 = C_6H_3(N.C_2H_3O,C_7H_7)_3$. Mikroskopische Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 192—193° (MINUNNI, *B.* 21, 1987). Wenig löslich in Aether, leicht in warmem Alkohol oder Benzol.

Tribenzoylderivat $C_{48}H_{39}N_3O_3 = C_6H_3(N.C_7H_5O,C_7H_7)_3$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 281—282° (MINUNNI). Unlöslich in Aether, schwer löslich in warmem Alkohol und Benzol.

2. **Triamidotoluole** $C_7H_{11}N_3 = (NH_2)_3.C_6H_2.CH_3$.

1. **Triamidotoluol** (CH$_3$: NH$_2$: NH$_2$: NH$_2$ = 1 : 3 : 4 : 5). **Methyltriamidotoluol** $C_8H_{13}N_3 = (NH_2)_2.C_6H_2(CH_3).NH.CH_3$ (CH$_3$: NH.CH$_3$: NH$_2$: NH$_2$ = 1 : 4 : 3 : 5). *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitro-p-Kresylmethylnitramin $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3).NO_2$ mit Zinn und Salzsäure (ROMBURGH, *R.* 3, 407). Man übersättigt die Lösung mit

Natron und schüttelt mit Aether aus. — Krystalle. Schmelzp.: 92°. $C_8H_{13}N_3.2HCl$. Seideglänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol).

Aethyltriamidotoluol $C_9H_{15}N_3 = (NH_2)_2.C_6H_2(CH_3).NH.C_2H_5$ ($CH_3 : NH.C_2H_5 : NH_2 : NH_2 = 1:4:3:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitro-p-Kresyl-Aethylnitramin $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(C_2H_5)(NO_2)$ mit Zinn und Salzsäure (ROMBURGH, *R.* 3, 411). — $C_9H_{15}N_3.2HCl$. Seideglänzende Nadeln.

Diamido-p-Acettoluid $C_9H_{13}N_3O + H_2O = (NH_2)_2C_6H_2(CH_3).NH.C_2H_3O + H_2O$



oder **Aethenyloxytriamidotoluid** $C_9H_{11}N_3O + H_2O = CH_3.C\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_2(NH_2).CH_3$ (O) $+ H_2O$ ($CH_3 : NH_2 : NH : NH_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 3 Thln. Zinn in ein Gemisch aus 1 Thl. Dinitro-p-Acettoluid und 8 Thln. konz. HCl (NIEMENTOWSKI, *B.* 19, 717). — Perlmutterglänzende Stäbchen (aus Alkohol). Wird bei 140° wasserfrei und schmilzt unter Zersetzung bei 258—260° (B.). Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, schwer löslich in siedendem Aceton. Geht durch Erhitzen mit HCl in Aethenyltriamidotoluol über. Mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetyläthenyltriamidotoluol. — $C_9H_{11}N_3O.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Dicke Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Aceton und Benzol.

Nach BANKIEWICZ (*B.* 21, 2406) entsteht bei der Reduktion von Dinitroacettoluid oder von Aethenylnitrooxytoluylendiamin (s. S. 913) zunächst Diamidoacettoluid, das sich aber äufserst leicht zu Aethenyloxytriamidotoluid $C_9H_{11}N_3O$ oxydirt. Dieses wird durch Kochen mit Sn und HCl nicht verändert.

Aethenyltriamidotoluol $C_9H_{11}N_3 + H_2O = CH_3.C\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_2(CH_3).NH_2 + H_2O$ ($CH_3 : NH : N : NH_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Man trägt 5 Thle. Sn in ein Gemisch aus 1 Thl. Dinitro-p-Acettoluid und 10 Thln. konc. HCl ein und kocht dann noch 5 Stunden lang (NIEMENTOWSKI, *B.* 19, 719). — Kleine, monokline (HAUSHOFER, *B.* 19, 720) Tafeln (aus Wasser). Schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 100°, dabei das Krystallwasser verlierend. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol.

Acetylderivat $C_{11}H_{13}N_3O = C_2H_3.N_2H.C_7H_5.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Aethenyltriamidotoluol oder Diamido-p-Acettoluid und Essigsäureanhydrid (NIEMENTOWSKI, *B.* 19, 721). — Atlasglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 166°. Liefert, bei längerem Kochen mit konc. HCl., Aethenyltriamidotoluol.

Benzoyltriamidotoluol $C_{14}H_{15}N_3O = NH(C_7H_5O).C_6H_2(NH_2)_2.CH_3$ ($CH_3:NH_2:NH:NH_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoyldinitro-p-Toluid mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 208, 318). — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{15}N_3O.2HCl$. Blättchen, leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{15}N_3O.H_2SO_4$. Undeutliche Krystalle.

Benzenylamidotoluylenamidin $C_{14}H_{13}N_3 + H_2O = C_6H_5.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_2(NH_2).CH_3 + H_2O$ ($CH_3 : NH_2 : N : NH = 1:3:5:4$). *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzoyldinitro-p-Toluid $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH(C_7H_5O)$ mit Zinn und Salzsäure (KELBE, *B.* 8, 877). — Krystallisirt schlecht in grauen, undurchsichtigen Nadeln. Schmelzp.: 182—183°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{13}N_3.HCl$. Blättchen. — $C_{14}H_{13}N_3.H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol.

2. **Triamidotoluol** ($CH_3 : NH_2 : NH_2 : NH_2 = 1:2:3$ [oder 5] $:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von Nitro-m-Toluylendiamin mit Zinn und Salzsäure (RUHEMANN, *B.* 14, 2657). — Die freie Base ist sehr unbeständig und oxydirt sich äufserst leicht. — $C_7H_{11}N_3.3HCl$. Krystallinisch. Färbt sich, im feuchten Zustande, bald roth. Reducirt, schon in der Kälte, Silberlösung. — $(C_7H_{11}N_3)_2.3H_2SO_4$. Krystallinisch.

3. **Triamidotuol** ($CH_3 : NH_2 : NH_2.NH_2 = 1:2:3:5$). **Methylderivat** $C_8H_{13}N_3 = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.NH.CH_3$ ($CH_3 : NH.CH_3 = 1:2$). *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitro-o-Kresylmethylnitramin $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3$ mit Zinn und Salzsäure (ROMBURGH, *R.* 3, 399). — Sehr leicht oxydirbar. Die Lösung des Hydrochlorids wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. — $C_8H_{13}N_3.2HCl + H_2O$. Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

4. **Triamidotoluol** ($CH_3 : NH_2 : NH_2 : NH_2 = 1:2:4:5$) (?). **Benzoylbenzenylamidotoluylenamidin** $C_{21}H_{17}N_3O + H_2O = C_6H_5.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6H_2(NH.C_7H_5O).CH_3 + H_2O$ ($CH_3 : NH.C_7H_5O : N : NH = 1:2:4:5$) (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Dibenzoylnitrom-Toluylendiamin mit Zinn und Salzsäure (RUHEMANN, *B.* 14, 2656). — Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 195° erweichen und bei 218° völlig schmelzen. — $C_{21}H_{17}N_3O.HCl$.

3. Basen $C_8H_{13}N_3$.

1. **Triamido-x-Xylol** $(CH_3)_2.C_6H(NH_2)_3$ ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Durch Behandeln von Trinitro-m-Xylol mit salzsaurem Zinnchlorür (GREVINGK, *B.* 17, 2427). — Sublimirt in Nadeln. Zersetzt sich bei 140—150°. Bräunt sich rasch an der Luft.

2. **Kyanmethäthin** s. Bd. I, S. 1161.

4. Triamidocumol $C_9H_{15}N_3$.

Amidopseudocumylenäthenylamidin $C_{11}H_{15}N_3 + 2H_2O = CH_3.C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_6(CH_3)_3.NH_2 + 2H_2O[C_6(CH_3.CH_3.NH_2.CH_3.N.NH]$. *Bildung.* Beim Behandeln von Acetdinitropseudocumidid mit Sn und HCl (AUWERS, *B.* 18, 2663). — Prismen oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 215—218°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. — $C_{11}H_{15}N_3.HCl + 2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{11}H_{15}N_3.2HCl + H_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{15}N_3.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Wird als gelbes Krystallpulver gefällt. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

B. Basen $C_nH_{2n-5}N_3$.

1. Phenylguanidin $C_7H_9N_3$ s. Bd. II, S. 259.

2. Basen $C_8H_{11}N_3$.

1. **Diazobenzoldimethylamin, Diazobenzoläthylamin** s. d.

2. **Aethenylphenylazidin** $CH_3.CH(NH).NH.NHC_6H_5$. *Bildung.* Das salzsaure Salz dieser Base entsteht bei mehrwöchentlichem Stehen einer Lösung von salzsaurem Acetimidoäther mit Phenylhydrazin (PINNER, *B.* 17, 2003). $CH_3.CH(NH).OC_2H_5.HCl + N_2H_3(C_6H_5) = C_8H_{11}N_3.HCl + C_2H_6O$. — Das Salz $C_8H_{11}N_3.HCl$ krystallisirt aus warmem Alkohol mit $^1/_2 H_2O$ und aus kaltem Alkohol mit $1^1/_2 H_2O$ in Prismen. Unlöslich in Aether und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol.

3. Phenäthylguanidin $C_9H_{13}N_3$.

Di-p-Phenäthylguanidin $C_{17}H_{21}N_3 = NH:C(NH.C_6H_4.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Di-p-Phenäthylthioharnstoff mit alkoholischem Ammoniak und PbO (PAUKSCH, *B.* 17, 2804). — Große Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 137—138°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2. — $(C_{17}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Breite, glänzende Blätter (aus sehr verdünntem Alkohol).

4. Tetrahydro-1,5-Amidonaphtylhydrazin $C_{10}H_{15}N_3 = NH_2.NH.C_6H_3\langle{}^{CH(NH_2).CH_2}_{CH_2 — CH_2}$. *Bildung.* Beim allmählichen Zufügen, unter Kühlen, von 14 g Zinnsalz (gelöst in konc. HCl) zu dem Diazochlorid, bereitet aus 6 g salzsaurem 1,5-Tetrahydronaphtylendiamin (BAMBERGER, BAMMANN, *B.* 22, 962). Das gefällte Hydrochlorid wird durch Natron zerlegt und die freie Base in Aether aufgenommen. — Flüssig. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Glasglänzende Prismen. Schmilzt bei 268° unter Bräunung.

C. Basen $C_nH_{2n-7}N_3$.

Hierher gehören die Azimidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} s. S. 879.

1. Amidoazophenylen $C_6H_5N_3$ s. S. 892.

o-Phenylazimidobenzol $C_{12}H_9N_3 = C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle N.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Amidoazobenzol, beim Erwärmen von Diazoamidobenzol mit Anilin (GATTERMANN, WICHMANN, *B.* 21, 1633). Das Filtrat vom Amidoazobenzol wird mit Natronlauge destillirt, wobei erst Anilin und dann Phenylazimidobenzol übergeht. Salzsäure entzieht dem Gemenge das Anilin. Das Ungelöste behandelt man mit wenig kochendem Eisessig und fällt die Eisessiglösung durch Wasser. — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 109°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien. Sehr beständig. Wird durch Alkohol und Natrium in Anilin und o-Phenylendiamin zerlegt.

Nitrophenylazimidobenzol $C_{12}H_8(NO_2)N_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Phenylazimidobenzol in 5 Thle. koncentrirter Salpetersäure (GATTERMANN, WICHMANN, *B.* 21, 1636). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 275°. Ziemlich leicht löslich in Aether und Benzol, weniger in Alkohol und Eisessig.

2. **Amidoazotoluylen** $C_7H_7N_3$ s. S. 920.

3. **Aethenylamidophenylenamidine** $C_8H_9N_3$ s. S. 1088.

4. **Aethenyltriamidotoluol** $C_9H_{11}N_3$ s. S. 1091.

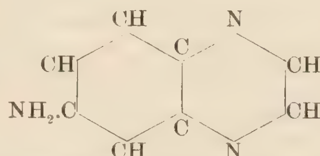
5. **Amidocumenyläthenylamidin** $C_{11}H_{15}N_3$ s. S. 1092.

6. **Aethylallylphenylguanidin** $C_{12}H_{17}N_3$ s. Bd. II, S. 259.

7. **Base** $C_{16}H_{25}N_3$ s. S. 993.

D. Basen $C_nH_{2n-9}N_3$.

1. **Basen** $C_8H_7N_3$.

1. **Amidochinoxalin** 

. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurem a-Triamidobenzol mit Magnesia, erwärmt gelinde und trägt die Natriumdisulfitverbindung des Glyoxals, in geringem Ueberschuss, ein (HINSBERG, *A.* 237, 345). $C_6H_3(NH_2)_3 + C_2H_2O_2 = C_8H_7N_3 + 2H_2O$. Man übersättigt mit NaOH und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. — Gelbe Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 158—159°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, weniger in Aether und Benzol. Die ätherische Lösung fluorescirt gelbgrün. Sublimirt fast unzersetzt. Löst sich in koncentrirten Mineralsäuren mit intensiv violetter Farbe, die, beim Verdünnen mit Wasser, in braunroth übergeht. — $C_8H_7N_3.HCl$. Braunrothe, grün schimmernde Blättchen. Zersetzt sich bei 215°. — $(C_8H_7N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Ziegelrothe, schwer lösliche Nädelchen. — $(C_8H_7N_3)_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Ziegelrothes Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2. **Benzglykocyamidin** $C_8H_7N_3O$ s. Bd. II, S. 799.

2. **Basen** $C_9H_9N_3$.

1. **Diamidochinolin** s. S. 753.

2. **Methylphenyltriazol** s. S. 975.

3. **Basen** $C_{10}H_{11}N_3$.

1. **Triamidonaphtalin** $C_{10}H_5(NH_2)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Trinitronaphtalin mit Jodphosphor und Wasser (AGUIAR, LAUTEMANN, *Bl.* 3, 263). — Die freie Base ist sehr unbeständig, oxydirt sich rasch und reducirt die Lösungen der edlen Metalle. — $C_{10}H_{11}N_3.3HJ$. Glänzende Nadeln. Geht bei 70—80° über in das Salz $C_{10}H_{11}N_3.2HJ$. — $C_{10}H_{11}N_3.2H_2SO_4$. Krystalle.

Benzoyltriamidonaphtalin $C_{17}H_{15}N_3O = (NH_2)_2.C_{10}H_5.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoyldinitronaphtalid (s. Bd. II, S. 746) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 208, 331). — Wird aus der Lösung der Salze, durch Soda, als farbiger Niederschlag erhalten, der sich an der Luft leicht bläut. $C_{17}H_{15}N_3O.HCl$. Nadeln, schwer löslich in Wasser. — $C_{17}H_{15}N_3O.H_2SO_4$. Nadeln.

2. **Diamidochinaldin** s. S. 779.

Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-9}N_3$.

Methylphenyltriazolcarbonsäure $C_{10}H_9N_3O_2$ s. Phenylhydrazin S. 975.

E. Basen $C_nH_{2n-11}N_3$.

1. **Methylphenylamidopyrimidin** $C_{11}H_{11}N_3$ s. S. 1035.

2. **Basen** $C_{12}H_{13}N_3$.

1. **Diamidodiphenylamin** $NH(C_6H_4.NH_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Phenylendiamin, beim Kochen von Anilinschwarz mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasser-

stoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor (NIETZKI, *B.* 11, 1097). Man übersättigt die Lösung mit Alkali, schüttelt mit Aether aus und bindet die Basen an Schwefelsäure. Erst krystallisirt schwer lösliches Diamidodiphenylaminsulfat. Entsteht auch bei der Reduktion von gelbem p-Dinitrodiphenylamin mit Essigsäure und Zinkstaub (NIETZKI, WITT, *B.* 12, 1402; HAGER, *B.* 18, 2576). Beim Versetzen eines Gemisches von salzsaurem p-Phenylendiamin und salzsaurem Anilin, in eiskalter Lösung, mit $K_2Cr_2O_7$ entsteht ein blaues Oxydationsprodukt, welches von Zinkstaub und Salzsäure zu Diamidodiphenylamin reducirt wird (NIETZKI, *B.* 16, 474). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 158° (N., W.). Nicht unzersetzt flüchtig. Giebt bei der Oxydation Chinon. Wird durch Aethylnitrit in Diphenylamin übergeführt. Die wässerige Lösung der Base wird durch Eisenchlorid, Chromsäure u. s. w. intensiv dunkelgrün gefärbt. — $C_{12}H_{13}N_3.2HCl.PtCl_4$. $C_{12}H_{13}N_3.H_2SO_4$ (bei 120°). Lange, dünne Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich.

Tetramethyldiamidiphenylamin (Leukodimethylphenylengrün) $C_{16}H_{21}N_3$ = $NH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln (des Zinkdoppelsalzes) des Dimethylphenylengrüns $C_{16}H_{19}N_3$ (S. 1096) (aus Dimethyl-p-Phenylendiamin und Dimethylanilin) mit stark saurer Zinnchlorürlösung (NIETZKI, *B.* 16, 473; BINDSCHEDLER, *B.* 16, 866). — Grofse, quadratische Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 119° (B.). Wird durch Oxydationsmittel leicht in Dimethylphenylengrün $C_{16}H_{19}N_3$ zurückverwandelt. — $C_{16}H_{23}N_3Cl_2.ZnCl_2$. Farblose, lange Nadeln.

Diacetyldiamidodiphenylamin $C_{16}H_{17}N_3O_2$ = $NH.(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Diamidodiphenylamin und Essigsäureanhydrid (NIETZKI). — Nadeln. Schmelzp.: 239°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Dibenzoyl-p-Diamidodiphenylurethan $C_{29}H_{25}N_3O_4$ = $[NH(C_7H_5O).C_6H_4]_2.N.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Diamidodiphenylurethan $(NH_2.C_6H_4)_2.N.CO_2.C_2H_5$ in alkoholhaltigem Benzol mit Benzoylchlorid (HAGER, *B.* 18, 2577). — Amorph. Schmelzp.: 235°. Sehr leicht löslich in Eisessig, etwas schwerer in Alkohol.

Diazoderivat $C_{12}H_9N_5Cl_2.PtCl_4 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von, in Wasser suspendirtem, Sulfat $C_{12}H_{13}N_3.H_2SO_4$ mit salpetriger Säure entsteht das Diazosulfat (NIETZKI). Es liefert, beim Fällen mit HCl und $PtCl_4$, das Salz $C_{12}H_9N_5Cl_2.PtCl_4 + H_2O$. — Goldgelbe, haarförmige Nadeln. — Das Diazosulfat $C_{12}H_9N_5.SO_4$ wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol und Aether gefällt. Es bildet leicht lösliche Krystalle, die, beim Kochen mit Alkohol, in Diphenylamin übergehen.

2. **o-Diamidodiphenylamin** $NH(C_6H_4.NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von rothem Dinitrodiphenylamin mit Essigsäure und Zinkstaub (NIETZKI, WITT, *B.* 12, 1402). — Flüssig. Die Salze sind leicht löslich und schwierig umzukrystallisiren. — $C_{12}H_{13}N_3.2HCl$. Glasglänzende Prismen (BERNTHSEN, *B.* 19, 424). — $C_{12}H_{23}N_3.(HCl)_2.PtCl_4$.

Diacetylderivat $C_{16}H_{17}N_3O_2$ = $C_{12}H_{11}(C_2H_3O)_2N_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid (N., W.). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 203°.

2. Base $C_{13}H_{15}N_3$.

Leukauramin $C_{17}H_{23}N_3$ = $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2CH.NH_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine alkoholische Lösung von Auramin $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2C:NH$ (S. 1095) (GRAEBE, *B.* 20, 3265). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Wird beim Uebergiefsen mit Salzsäure grünlich und löst sich dann zur farblosen Lösung. Kaum löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Löst sich in Eisessig mit intensiv blauer Farbe.

3. Sekundäres Amidobenzylamin $C_{14}H_{17}N_3$ s. S. 929.

F. Basen $C_nH_{2n-13}N_3$.

1. Basen $C_{12}H_{11}N_3$.

1. **Aethenyltriamidonaphtalin** $NH_2.C_{10}H_5\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.CH_3$ (NH_2 : N : NH — 1 : 3 : 4) (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitro-α-Acetnaphtalid mit Sn und HCl (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 51, 692). — Aeufserst leicht löslich in Wasser. Oxydirt sich rasch an der Luft. — $C_{12}H_{11}N_3.2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Dicke Nadeln. Krystallisirt auch mit $\frac{1}{2}H_2O$ in Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{12}H_{11}N_3.2HCl)_2 + ZnCl_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. $(C_{12}H_{11}N_3.2HCl)_2.PtCl_4$ (?). Krystallinischer Niederschlag. — $C_{12}H_{11}N_3.H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

2. **Leukoamidophenazin** s. S. 1112.

3. **Diazoamidobenzol** s. d.

4. **Amidoazobenzol** s. d.

2. Basen $C_{13}H_{13}N_3$.

1. **Base** $NH:C(C_6H_4.NH_2)_2$. **Auramin** $C_{17}H_{21}N_3 = NH:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Bei $1^1/_2$—2stündigem Erwärmen auf 150—160° gleicher Thle. Tetramethyldiamidobenzophenon, NH_4Cl und $ZnCl_2$ (FEHRMANN, *B.* 20, 2847; GRAEBE, *B.* 20, 3263). $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + NH_4Cl = C_{17}H_{21}N_3.HCl + H_2O$. Man wäscht das Produkt mit etwas kaltem, salzsäurehaltigem Wasser, krystallisirt es aus Wasser bei 60—70° um und zerlegt das Hydrochlorid bei 0° durch NH_3. — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser und Aether, mäßsig löslich in Alkohol. Absorptionsspektrum der wässerigen Lösung: GRAEBE, *B.* 20, 3265. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser und sofort beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, in NH_3 und Tetramethyldiamidobenzophenon. Ebenso wirkt H_2S schon bei 60° unter Bildung von NH_3 und Tetramethyldiamidothiobenzophenon. CS_2 bewirkt Bildung von HSCN und Tetramethyldiamidothiobenzophenon. Wird von Natriumamalgam zu Leukauramin $C_{17}H_{23}N_3$ reducirt. Basen wirken leicht ein unter Ersatz des Wasserstoffes in der NH-Gruppe; so entsteht mit Anilin: $N(C_6H_5):C[C_6H_4N.C(CH_3)_2]_2$. — $C_{17}H_{21}N_3.HCl + H_2O$. Gelbe, goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 267° (GR.). Schwer löslich in kaltem Wasser, bedeutend leichter in Alkohol. Färbt, mit Tannin gebeizte, Baumwolle rein gelb. — $(C_{17}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Entsteht nur beim Vermischen der wässerigen Lösungen von $C_{17}H_{21}N_3.HCl$ und $PtCl_4$. · $C_{17}H_{21}N_3.HJ$. Niederschlag, aus mikroskopischen Säulen bestehend. Schmelzp.: 267 bis 268° (GR.). — Rhodanat $C_{17}H_{21}N_3.CNSH$. Gelber Niederschlag. Schmelzp.: 200 bis 210° (GR.). — Oxalat $(C_{17}H_{21}N_3)_2.C_2H_2O_4$. Kleine, orangegelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 193—194°. Wenig löslich in Wasser. — Pikrat $C_{17}H_{21}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 230–236°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Phenylauramin $C_{23}H_{25}N_3 = N(C_6H_5):C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Auramin mit Anilin auf 130°; beim Erhitzen von Tetramethyldiamidobenzophenon mit salzsaurem Anilin (FEHRMANN, *B.* 20, 2850). — Graugelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171° (BAITHER, *B.* 20, 3296). Unlöslich in Wasser und Aether, mäßsig löslich in Alkohol. Wird von H_2S bei 60° in Anilin und Tetramethyldiamidothiobenzophenon zerlegt. CS_2 bewirkt eine analoge Spaltung, sehr viel langsamer und vollständig erst bei 150°. — $C_{23}H_{25}N_3.HCl$. Roth. Mäßsig löslich in Wasser, reichlicher in Alkohol. Wird durch verdünnte HCl, schon in der Kälte, rasch zersetzt in Anilin und Tetramethyldiamidobenzophenon. — $(C_{23}H_{25}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Purpurrother, flockiger Niederschlag. Wenig löslich in Wasser, mäßsig in Alkohol. — Pikrat $C_{23}H_{25}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Tief orangerothe Flocken. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol.

p-Tolylauramin $C_{24}H_{27}N_3 = CH_3.C_6H_4N:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen auf 160° von salzsaurem Auramin mit p-Toluidin (FEHRMANN, *B.* 20, 2853). — $(C_{24}H_{27}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Flocken. Kaum löslich in Wasser, wenig in Aether, ziemlich leicht in warmem Alkohol.

Aethylenauramin $C_{19}H_{26}N_4 = C_2H_4\langle{NH \atop NH}\rangle C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Auramin mit Aethylendiamin auf 110° (FEHRMANN, *B.* 20, 2855). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, mäßsig löslich in warmem Alkohol. — $C_{19}H_{26}N_4.2HCl.PtCl_4$. Orangerothe Flocken. Unlöslich in Wasser und Aether, ziemlich löslich in warmem Alkohol. — Pikrat $C_{19}H_{26}N_4.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber, flockiger Niederschlag. Kaum löslich in Wasser; ziemlich löslich in Alkohol.

o-Toluylenauramin $C_{24}H_{28}N_4 = CH_3.C_6H_3\langle{NH \atop NH}\rangle C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Auramin und mp-Toluylendiamin bei 180° (FEHRMANN, *B.* 20, 2853). — — Kleine, braune Blättchen (aus Alkohol). Wird durch Erwärmen mit Säuren, in Toluylendiamin und Tetramethyldiamidobenzophenon zerlegt. — $C_{24}H_{28}N_4.2HCl.PtCl_4$. Ziegelrother, sehr feinkörniger Niederschlag. Kaum löslich in Wasser und Aether, mäßsig in warmem Alkohol. — Pikrat $C_{24}H_{28}N_4.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangefarbene Flocken. Fast unlöslich in Wasser, mäßsig löslich in warmem Alkohol.

2. **Diphenylguanidin** s. Bd. II, S. 260.

3. **Amidobenzolazotoluol** s. d.

3. Basen $C_{14}H_{15}N_3$. 1. **Amidoazotoluol** s. d.

2. **Diazoamidotoluol** s. d.

3. **Amidotolylbenzenylamidin** s. S. 1005.

4. Basen $C_{15}H_{17}N_3$. 1. **Ditolylguanidine** s. Bd. II, S. 321, 338.

2. **Dibenzylguanidin** s. Bd. II, S. 356.

5. Basen $C_{16}H_{19}N_3$.

1. **Dimethylphenylengrün** $C_{16}H_{19}N_3$ oder $C_{16}H_{21}N_3O$ = $N(CH_3)_2.C_6H_4.N\langle^{C_6H_4}_{N(CH_3)_2.OH}$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation eines Gemenges von salzsaurem Dimethyl-p-Phenylendiamin und salzsaurem Dimethylanilin mit einer wässerigen Lösung von $K_2Cr_2O_7$, in der Kälte (BINDSCHEDLER, *B.* 13, 208; 16, 865; NIETZKI, *B.* 16, 473). $N(CH_3)_2.C_6H_4.NH_2 + C_6H_5.N(CH_3)_2 + O_2 = C_{16}H_{19}N_3 + 2H_2O$. Nimmt man die Oxydation in Gegenwart von $ZnCl_2$ vor, so bildet sich das Chlorzinkdoppelsalz der Base $C_{16}H_{19}N_3$. — Wird von Zinnchlorür in Tetramethyldiamidodiphenylamin $N(CH_3)_2.C_6H_4.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ übergeführt. Oxydirt man ein Gemenge von Dimethylphenylengrün und Anilinacetat mit $K_2Cr_2O_7$, so entsteht Tetramethylphenylensafranin $C_{22}H_{22}N_4$. Geht durch Behandeln mit H_2S und $FeCl_3$ in Methylenweifs $C_{16}H_{21}N_3S$ und Methylenblau $C_{16}H_{19}N_3S$ über (?). Liefert mit Natronlauge Dimethylamin (MÖHLAU, *B.* 16, 2855) und Phenolblau. Wird von Säuren sehr leicht zersetzt unter Bildung von Chinon und Dimethylanilin (NIETZKI, *B.* 17, 224). — $(C_{16}H_{19}N_3.HCl)_2.ZnCl_2$. Kupferglänzende Krystalle. Unlöslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Wasser mit grüner Farbe (B., *B.* 16, 865). — $(C_{16}H_{19}N_3.HCl)_2.HgCl_2$. Krystalle (B.). — $C_{16}H_{19}N_3.2HCl.PtCl_4$ (N.). — $C_{16}H_{19}N_3.HJ$. Grüne Nadeln. Ziemlich leicht löslich in reinem Wasser, schwer in Jodkaliumlösung (N.).

2. **Base** $C_{16}H_{19}N_3$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Dimethylanilin und Nitrosodimethylanilin mit konc. HCl (MÖHLAU, *B.* 16, 2729). — Prismen. Schmelzp.: 215°. Wird von Reduktionsmittel in Dimethylanilin und Dimethyl-p-Phenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ zerlegt. Liefert, bei der Reduktion mit Zinkstaub und darauf folgender Oxydation, Dimethylphenylengrün. Wird durch Behandeln, in verdünnter salzsaurer Lösung, erst mit H_2S und dann mit $FeCl_3$ in Methylenblau $C_{16}H_{19}N_3S$ umgewandelt.

3. **Amidoazoxylol** s. d.

6. Basen $C_{17}H_{21}N_3$.

1. **Dixylylguanidin** s. Bd. II, S. 362.
2. **Di-p-Phenäthylguanidin** s. S. 1092.

7. Diphenpropylguanidin $C_{19}H_{25}N_3$ s. Bd. II, S. 366.

8. Diphenisobutylguanidin $C_{21}H_{19}N_3$ s. Bd. II, S. 371.

G. Basen $C_nH_{2n-15}N_3$.

1. Basen $C_{12}H_9N_3$. 1. **Phenylazimidobenzol** s. S. 1092.

2. **Amidophenazin** s. S. 1113.

2. Basen $C_{13}H_{11}N$.

1. **Amidomethylphenazin** $\begin{matrix}CH.CH:C.N.C.CH:C.CH_3\\NH_2.C.CH:C.N.C.CH:CH\end{matrix}$. **Dimethylamidomethylphenazin** $C_{15}H_{15}N_3 = N(CH_3)_2.C_{13}H_9N_2$. *Bildung.* Die Lösung von 50 g Toluylenroth $N(CH_3)_2.C_{13}H_{10}N_3$ (S. 927) in 1 l Alkohol wird mit soviel Vitriolöl versetzt, dass die Lösung sich violett zu färben beginnt und dann, bei 0°, eine koncentrirte Lösung von 30 g $NaNO_2$ eingetragen. Man lässt einige Zeit stehen, erwärmt dann langsam auf dem Wasserbade, verjagt den meisten Alkohol, versetzt den Rückstand mit Wasser und fällt die filtrirte Lösung durch NH_3. Der Niederschlag wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (BERNTHSEN, SCHWEITZER, *A.* 236, 340). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Im durchfallenden Lichte granatroth, im auffallenden braun, bronzegrünglänzend. Schmelzp.: 170—171°. Sublimirt leicht und theilweise unzersetzt in rothen Nädelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol (mit rothbrauner Farbe und gelbrother Fluorescenz), in $CHCl_3$ (mit grüner Fluorescenz), viel weniger in Aether; die sehr verdünnte ätherische Lösung ist gelb und fluorescirt goldgelb. Löst sich in verdünnter HCl mit violetter, in konc. HCl mit dunkelgrüner Farbe. Wird von salzsaurem Zinnchlorür allmählich reducirt.

2. **Benzenylamidophenylenamidin** s. S. 1088.

3. Basen $C_{14}H_{13}N_3$. 1. **Amidobenzenyltoluylenamidin** s. S. 917.

2. **Benzenylamidotoluylendiamin** s. S. 1091.

3. **Dibenzimidin** s. S. 1003.

4. **p-Ditolenylimidin** $C_{16}H_{17}N_3 = NH[C(NH).C_6H_4.CH_3]_2$. *Bildung.* Beim Kochen von 10 g salzsaurem p-Tolenylamidin mit 25 g Essigsäureanhydrid und 6 g Natriumacetat (GLOCK, *B.* 21, 2657). $2CH_3.C_6H_4.C(NH).NH_2 = C_{16}H_{17}N_3 + NH_3$. Man kocht das Produkt mit wässerigem Alkohol aus. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

H. Basen $C_nH_{2n-19}N_3$.

Die Triamidoderivate $(NH_2.C_nH_{2n-8})_3.CH$ der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} können durch Reduktion der Nitroderivate $(NH_2.C_nH_{2n-8})_2.CH(C_nC_{2n-8}.NO_2)$ dargestellt werden, oder einfacher durch Behandeln der Carbinole $(NH_2.C_nH_{2n-8})_3.C(OH)$ mit Schwefelammonium. $(NH_2.C_6H_4)_3.C(OH) + H_2S = (NH_2.C_6H_4)_3.CH + H_2O + S$. Diese Körper sind farblose Basen (Leukobasen), welche durch Oxydationsmittel sehr leicht (schon durch Erhitzen mit Chloranil $C_6Cl_4O_2$) in die Triamidocarbinole $(NH_2.C_nH_{2n-8})_3.C(OH)$ zurückverwandelt werden.

1. **Toluindazin** (Isatylentoluchinoxalin) $C_{15}H_{11}N_3$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Isatin und mp-Toluylendiamin (HINSBERG, *B.* 237, 344). — Gelbe Nädelchen (aus alkoholhaltigem Eisessig). Schmilzt oberhalb 290°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, ziemlich löslich in Aether und $CHCl_3$. Die Lösung in koncentrirten Mineralsäuren wird durch Wasser gefällt.

2. **Basen** $C_{16}H_{13}N_3$. 1. **Benzolazonaphtylamin** s. d.

2. **Hydrazoindol** s. S. 726.

3. **Methyldiphenyltricyanid** $C_6H_5.C\langle{}^{N.C(CH_3)}_{N:C(C_6H_5)}\rangle N$. *Bildung.* Beim Eintragen von 2 Thln. $AlCl_3$ in ein, auf 0° abgekühltes, Gemisch aus 2 Thln. Acetylchlorid und 5 Thln. Benzonitril (KRAFFT, HANSEN, *B.* 22, 803). Man erwärmt 6 Stunden lang ganz allmählich auf 40—50° und dann ½ Tag lang auf 70°, gieſst in Eiswasser und behandelt den gebildeten Niederschlag mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt. — Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°; Siedep.: 227° bei 15 mm. Sehr beständig gegen Kalilauge. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in NH_3, Essigsäure und Benzoësäure. Schwache Base; die Salze werden durch Wasser zersetzt. — $(C_{16}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbrothe Krystalle; schwer löslich in Alkohol.

3. **Basen** $C_{17}H_{15}N_3$.

1. **Toluolazonaphtylamin** s. d.

2. **Methylphenylpyrimidinanilid** s. S. 1035.

3. **Base** $C_{17}H_{15}N_3$. *Bildung.* Bei 2—3tägigem Erhitzen auf 150—160° von 2 Mol. salzsaurem p-Amidoazobenzol mit 1 Mol. Aceton (ENGLER, SCHESTOPAL, *B.* 20, 480). $C_{12}H_{11}N_3 + 2CO(CH_3)_2 = C_{17}H_{15}N_3 + CH_4 + 2H_2O$. — Hellgelbe Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 204—205°. Destillirt im Vakuum. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung der Salze fluorescirt blau. — $C_{17}H_{15}N_3.2HCl.PtCl_4$. Goldgelbe, flache Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{17}H_{15}N_3.H_2SO_4$ (bei 110°). Kleine, monokline Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schwer löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser. — $C_{17}H_{15}N_3.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln.

4. **Amidomethyldiphenylmiazin** (Kyandiphenyläthin) $C_6H_5.C\langle{}^{N.C(C_6H_5)}_{N:C(NH_2)}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 150° von 1 Thl. Natriumcyanäthyl mit (1 Thl.) Benzonitril (E. MEYER, *J. pr.* [2] 39, 195). $2C_6H_5.CN + C_2H_5.CN = C_{17}H_{18}N_3$. — Kleine Krystalle (aus Weingeist). Schmelzp.: 172—173°. Kaum löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Wird von HCl bei 170° in NH_3 und Oxymethyldiphenylmiazin $C_{17}H_{14}N_2O$ zerlegt. — $C_{17}H_{15}N_3.HCl$. Kurze Prismen. Schmilzt bei 238° unter Zersetzung.

Oxymethyldiphenylmiazin $C_{17}H_{14}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N.C(C_6H_5)}_{N:C(OH)}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Amidomethyldiphenylmiazin mit starker Salzsäure auf 170° (MEYER, *J. pr.* [2] 39, 197). $C_{17}H_{15}N_3 + H_2O = C_{17}H_{14}N_2O + NH_3$. Entsteht auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Amidomethyldiphenylmiazin (M.). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 256°. Kaum löslich in kaltem Alkohol.

Methyläther $C_{18}H_{16}N_2O = C_{17}H_{13}N_2O.CH_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121—122° (MEYER). Leicht löslich in kaltem Alkohol.

5. **Aethyldiphenyltricyanid** $C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}N.C(C_2H_5)\\N:C(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle N$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 2,5 Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 5 Thln. Benzonitril und 2,5 Thln. Propionylchlorid (KRAFFT, HANSEN, *B.* 22, 806). — Schmelzp.: 67°; Siedep.: 233—234°. — $(C_{17}H_{15}N_3.HCl)_2PtCl_4$.

6. **Methylphenylpyrimidinanilid** s. S. 1035.

4. **Propyldiphenyltricyanid** $C_{18}H_{17}N_3 = C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}N.C(C_3H_7)\\N.C(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle N$. *Bildung.* Aus Benzonitril, Butyrylchlorid und $AlCl_3$ (KRAFFT, HANSEN, *B.* 22, 807). — Krystalle (aus Weingeist). Schmelzp.: 78,5°; Siedep.: 239° bei 15 mm. — $(C_{18}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbrothe Nadeln.

5. Basen $C_{19}H_{19}N_3$.

1. o-**Leukanilin** $CH(C_6H_4.NH_2)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrodiamidotriphenylmethan mit Zinkstaub und Salzsäure (RENOUF, *B.* 16, 1305). — Kleine, bräunliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Die alkoholische Lösung färbt sich, beim Kochen mit etwas Essigsäure und Chloranil, schwach gelblichbraun. Liefert, beim Erhitzen mit Arsensäure auf 150°, Chrysanilin $C_{19}H_{15}N_3$ — $C_{19}H_{19}N_3.3HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure, sehr schwer in Alkohol; unlöslich in Aether.

Tetramethylleukanilin $C_{23}H_{27}N_3 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan mit Zinkstaub und Salzsäure (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 17, 1891). — Benzolhaltige Krystalle (aus Benzol + Ligroïn) Schmelzp.: 134—135°. Giebt, bei der Oxydation mit H_3AsO_4, einen rothbraunen Farbstoff und mit Chloranil einen blauen Farbstoff.

Hexamethylleukanilinmethyljodid $C_{28}H_{40}N_3J_3 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2].3CH_3J$. Amorphe, gelbrothe Masse, sehr leicht löslich in Alkohol (RENOUF, *B.* 16, 1306). — $(C_{28}H_{40}N_3Cl_3)_2.3PtCl_4$. Hellgelbe Flocken. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Acetylderivat $C_{25}H_{29}N_3O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man kocht Tetramethylleukanilin 2 Stunden lang mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid, fällt dann mit verdünnter Natronlauge und schüttelt mit Benzol aus. Die stark koncentrirte Benzollösung versetzt man mit etwas Ligroïn (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 17, 1892). — Diamantglänzende Krystalle. Schmelzp.: 186°. Liefert, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, einen grünen Farbstoff, der aber beim Erwärmen rasch zerfällt in Essigsäure und Tetramethyltriamidotriphenylcarbinol.

Teträthylleukanilin $C_{27}H_{35}N_3 = [N(C_2H_5)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion o-Nitroteträthyldiamidotriphenylmethan (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 17, 1894). Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 136°.

2. **Pseudoleukanilin** $CH(C_6H_4.NH_2)_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von m-Nitrodiamidotriphenylmethan mit Zinkstaub und koncentrirter Salzsäure (O. FISCHER, ZIEGLER, *B.* 13, 672). — Linsengrofse, diamantglänzende Rosetten (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 150°. Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 in Nadeln, die bei 145° schmelzen. Die benzolfreie Base löst sich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und schwer in Ligroïn. Giebt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150°, einen rein violetten Farbstoff, der sich leicht in Wasser und Alkohol löst (Unterschied von p-Leukanilin). — $(C_{19}H_{19}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol und noch schwerer in Aether.

Tetramethylpseudoleukanilin $C_{23}H_{27}N_3 = NH_2.C_6H_4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan oder von m-Nitrobittermandelölgrün mit Zinkstaub und Salzsäure (E. u. O. FISCHER, *B.* 12, 802). — Kugelig vereinigte Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 130°. Liefert, bei der Oxydation, einen grünen Farbstoff (O. FISCHER, *B.* 15, 683).

Jodmethylat $C_{28}H_{40}N_3J_3 = C_{19}H_{13}[N(CH_3)_2]_3.(CH_3J)_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Tetramethylpseudoleukanilin $C_{23}H_{27}N_3$ mit Methyljodid und Holzgeist auf 115—120° (O. u. E. FISCHER, *B.* 12, 802). Aus Pseudoleukanilin mit Methyljodid und Holzgeist (E. u. O. FISCHER, *B.* 13, 673). — Krystallisirt sehr schwer. In Wasser sehr leicht löslich. Verliert bei längerem Erhitzen auf 200° Methyljodid und liefert eine Base, die bei der Oxydation einen grünen Farbstoff erzeugt. — $(C_{28}H_{40}N_3Cl_3)_2.3PtCl_4$. Braungelbes Krystallpulver; schwer löslich in Wasser.

3. p-**Leukanilin** $CH(C_6H_4.NH_2)_3$ ($CH:NH_2:NH_2:NH_2 = 1:4:4':4''$). *Vorkommen.* In der rohen Fuchsinschmelze (GRAEBE, *B.* 12, 2241). *Bildung.* Bei der Reduktion von

Trinitrotriphenylmethan mit Zinkstaub und Eisessig (O. u. E. FISCHER, *A*. 194, 272) oder von p-Rosanilin mit Zink oder mit Schwefelammonium (HOFMANN, *J*. 1862, 349; E. u. O. FISCHER, *A*. 194, 268). Bei der Reduktion von p-Nitrodiamidotriphenylmethan mit Zink und HCl (O. FISCHER, GREIFF, *B*. 13, 670; O. FISCHER, *B*. 15, 678). — *Darstellung*. Man behandelt p-Nitrodiamidotriphenylmethan so lange mit Zink und Salzsäure, bis durch Alkali aus der Lösung rein weiße Flocken gefällt werden (O. FISCHER, *B*. 15, 678). Durch überschüssige koncentrirte Salzsäure wird dann das salzsaure Salz der Base gefällt und die aus diesem Salze abgeschiedene, freie Base aus Benzol umkrystallisirt (RENOUF, *B*. 16, 1301). — Blätter. Schmilzt bei 148° zu einer röthlichen Flüssigkeit. Wird von Oxydationsmitteln (Erhitzen mit $HgCl_2$; Erhitzen mit Salzsäure auf 150°; am leichtesten durch Versetzen der heißen alkoholischen Lösung mit Chloranil — Vorlesungsversuch) in p-Rosanilin übergeführt. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol, Triphenylmethan — $C_{19}H_{19}N_3.3HCl + H_2O$. Kurze, hellglänzende Prismen (aus heißer, verdünnter Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Aether und in koncentrirter Salzsäure (F., *B*. 15, 678).

Die Konstitution des p-Leukanilins ergiebt sich daraus, dass aus Leukanilin und CH_3J dasselbe Methylderivat entsteht wie aus p-Nitrobittermandelölgrün $C_6H_4(NO_2).C(OH)[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, durch Reduktion desselben und behandeln des gebildeten Tetramethyltriamidotriphenylmethans $C_6H_4(NH_2)p.CH[C_6H_4.N.(CH_3)_2]_2$ mit CH_3J. Auch entsteht das Leukanilin selbst durch Reduktion von p-Nitrodiamidotriphenylmethan $C_6H_4(NO_2)p.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. Das p-Nitrobittermandelölgrün entsteht aus p-Nitrobenzoylchlorid und Dimethylanilin. Das analog gebildete Bittermandelölgrün (aus Benzoylchlorid und Dimethylanilin) $C_6H_5.C(OH)[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ wird, durch Reduktion, in ein Tetramethyldiamidotriphenylmethan $C_6H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ umgewandelt, das auch beim Behandeln von Diamidotriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$ mit Methyljodid entsteht. Dieses Diamidotriphenylmethan wird aber durch HNO_2 in Dioxytriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$ umgewandelt, das durch Reduktion von Dioxytriphenylcarbinol $C_6H_5.C(OH)(C_6H_4.OH)_2$ gebildet werden kann. Dieses liefert aber, beim Schmelzen mit Kali, Benzol und p-Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$. p-Dioxybenzophenon entsteht aus p-Oxybenzoësäure und Phenol und auch bei der Oxydation von Dioxydiphenylmethan $CH_2(C_6H_4.OH)_2$, das, beim Schmelzen mit Kali, in p-Oxybenzoësäure und Phenol zerfällt.

Tetramethylleukanilin $C_{23}H_{27}N_3 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung*. Beim Behandeln von p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan mit Zinkstaub und Salzsäure; bei der Reduktion von p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylcarbinol (O. FISCHER, *B*. 14, 2529). — Kleine, diamantglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 151—152°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Liefert bei der Oxydation, in schwach saurer Lösung, mit MnO_2 oder PbO_2 einen violettrothen Farbstoff. Bildet mit Holzgeist und HCl Pentamethylleukanilin, aber kein Hexamethylleukanilin (O. FISCHER, GERMAN, *B*. 16, 709).

Acetylderivat $C_{25}H_{29}N_3O = C_{23}H_{26}N_3(C_2H_3O)$. *Darstellung*. Man kocht Tetramethyl-p-Leukanilin mit Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, GERMAN, *B*. 16, 708). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 108°. Liefert, beim Behandeln mit stark verdünnter Schwefelsäure und MnO_2, einen grünen Farbstoff.

Pentamethylleukanilin $C_{24}H_{29}N_3 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.NH.CH_3$. *Bildung*. Beim Kochen des zugehörigen Acetylderivates (s. u.) mit konc. HCl (O. FISCHER, G. KÖRNER, *B*. 16, 2907). — Warzenförmig vereinigte Nadeln (aus verdünntem Alkohol); Spieße (aus Benzol). Schmelzp.: 115—116°. Liefert mit CH_3J das bei 185° schmelzendes Derivat $C_{19}H_{13}[N(CH_3)_2]_3.3CH_3J$ des Hexamethylleukanilins.

Acetylderivat $C_{26}H_{31}N_3O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH[C_6H_4.N(CH_3,C_2H_3O)]$. *Bildung*. Beim Behandeln von Pentamethylacetyl-p-Rosanilinacetat mit Zinkstaub und Essigsäure (FISCHER, KÖRNER). — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 142—143°. Krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 128° schmelzen, nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol aber wieder bei 142—143° schmelzen.

Hexamethylleukanilin $C_{25}H_{31}N_3 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_3.CH$. a. α-Derivat. *Bildung*. Beim Erhitzen von Pentamethyl-p-Rosanilin (?) mit alkoholischem Schwefelammonium, im Rohr, auf 100° (HOFMANN, *B*. 6, 361; E. und O. FISCHER, *B*. 12, 799). Beim Behandeln des aus Chloranil und Dimethylanilin entstehenden violetten Farbstoffes mit Zinn und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (WICHELHAUS, *B*. 14, 1952; 16, 2007). Beim Erwärmen eines Gemenges aus Dimethylanilin, o-Ameisenäther und $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade (O. FISCHER, G. KÖRNER, *B*. 17, 99). $3C_6H_5.N(CH_3)_2 + CH(OC_2H_5)_3 = C_{25}H_{31}N_3 + 3C_2H_5.OH$. Beim Erhitzen des entsprechenden Chlorderivates $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_3CCl$ mit wässerigem Schwefelammonium auf 100° (HOFMANN, *B*. 18, 769). Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus p-Dimethylamidobenzaldehyd $(CH_3)_2N.C_6H_4.CHO$ und Dimethylanilin (BÖSSNECK, *B*. 19, 367). Entsteht, neben $C_2H_5.C_6H_4.N(CH_3)_2$, aus Glykol, Dimethylanilin und $ZnCl_2$ bei 100° (HEUMANN, WIERNIK, *B*. 20, 2421). — Silber-

glänzende Blättchen. Schmelzp.: 173°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die Salze sind meist amorph, nur das Hydrochlorid bildet zerfließliche Krystalle. Wird von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid selbst bei 120—130° nicht verändert (O. FISCHER, GERMAN, *B.* 16, 707). — $(C_{25}H_{31}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Feine Nadeln (WICHELHAUS).

Jodmethylat $C_{25}H_{31}N_3.3CH_3J$. Krystalle (WICHELHAUS, *B.* 14, 1953). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Kali. Wird von Kali nicht verändert. Giebt mit Ag_2O die freie, stark alkalisch reagirende Base. — $(C_{25}H_{31}N_3.3CH_3Cl)_2.3PtCl_4$.

b. **β-Derivat.** *Darstellung.* In ein, im Wasserbade erwärmtes, Gemenge von 4 Thln. Chloral und 10 Thln. Dimethylanilin trägt man allmählich 2 Thle. festes Chlorzink ein, säuert die Lösung mit H_2SO_4 an, versetzt mit überschüssigem Ammoniak und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt, aus dem Rückstande die flüchtigen Basen durch Wasserdampf abgetrieben und derselbe dann mit absolutem Alkohol ausgekocht. Hierbei bleibt Hexamethylleukanilin ungelöst (E. u. O. FISCHER, *B.* 11, 2097). — Kleine Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 250°. Geht, beim Schütteln mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, quantitativ in Pentamethylrosanilin (Methylviolett) und Ameisenaldehyd über.

Jodmethylat $C_{28}H_{40}N_3J_3 = C_{19}H_{13}N_3(CH_3)_6.(CH_3J)_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Leukanilin mit 2 Thln. Holzgeist und 2½ Thln. Methyljodid auf 100° (HOFMANN, GIRARD, *B.* 2, 448). Aus p-Nitrobittermandelölgrün durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure und Erhitzen des gebildeten Reduktionsproduktes (Tetramethyltriamidotriphenylmethan) mit Methyljodid und Holzgeist (E. u. O. FISCHER, *B.* 12, 2344). — $(C_{28}H_{40}N_3Cl_3)_2.3PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag (H., G.). — $C_{28}H_{40}N_3J_3 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Oxydirt sich leicht (H., G.). Schmilzt bei 185° unter starker Gasentwickelung zur dunkelblauvioletten Flüssigkeit (FISCHER). Fast unlöslich in heißem Alkohol. Verliert beim Erhitzen an der Luft Methyljodid und geht zum Theil in Methylviolett über.

Teträthylleukanilin $C_{27}H_{35}N_3 = NH_2.C_6H_4.CH[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Teträthyldiamidodiphenyl-p-Nitrophenylmethan mit Zinkstaub und verdünnter HCl (KÄSWURM, *B.* 19, 747). — Krystallwarzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°.

Chlorhexaphenylleukanilin $CCl[C_6H_4.N(C_6H_5)_2]_3$ s. Hexaphenylrosanilin Bd. II, S. 696.

Triacetylleukanilin $C_{25}H_{25}N_3O_3 = C_{19}H_{16}N_3(C_2H_3O)_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von p-Leukanilin mit Essigsäureanhydrid (RENOUF, *B.* 16, 1302). — Dünne Tafeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 177°.

Benzoylleukanilin. *Bildung.* Aus p-Leukanilin und Benzoylchlorid (RENOUF, *B.* 16, 1302). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol.

6. Basen $C_{20}H_{21}N_3$.

1. **p-Amidophenyl-m-Dichlortetramethyldiamidodiphenylmethan** $C_{23}H_{25}Cl_2N_3 = NH_2.C_6H_4.CH[C_6H_3Cl.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln der Base $C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3Cl.N(CH_3)_2]_2$ (aus Dimethyl-m-Chloranilin $C_6H_4Cl.N(CH_3)_2$ und p-Nitrobenzaldehyd) mit Zinkstaub und Essigsäure (KOCK, *B.* 20, 1565). — Schmelzp.: 181°.

Tetramethyldiamidotriphenylmethansulfonsäure $C_{23}H_{23}N_2(HSO_3)$. *Darstellung.* Man trägt die Base $C_{23}H_{26}N_2O$ (siehe Triphenylcarbinol) in überschüssige, rauchende Schwefelsäure ein und erwärmt gelinde. Die freie Säure wird dann an Natron gebunden (DOEBNER, *B.* 13, 2226). — Grüne Nadeln mit rothbraunem Reflex; sehr leicht löslich in heißem Wasser mit grüner Farbe, weniger in kaltem. Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser. — Das Natriumsalz bildet silberglänzende Blättchen; es löst sich leicht in heißem Wasser, schwieriger in kaltem. Färbt sich an der Luft bald grün. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Farblose Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Triamidodiphenyltolylmethan (Leukanilin) $(NH_2.C_6H_4)_2.CH.C_6H_3(NH_2).CH_3$. *Bildung.* Durch Digeriren eines Rosanilinsalzes mit Schwefelammonium (HOFMANN, *J.* 1862, 349; ROSENSTIEHL, GERBER, *A. ch.* [6] 2, 341). [HOFMANN wandte bei seinen Versuchen käufliches Rosanilin an, dessen Hauptmenge allerdings aus der Verbindung $C_{20}H_{21}N_3O$ (gebildet aus Anilin und o-Toluidin) besteht. Daneben kommt aber in demselben ein isomeres Rosanilin und p-Rosanilin $C_{19}H_{19}N_3O$ vor. Es ist daher zweifelhaft, ob sich die nachfolgenden Angaben auf ein völlig homogenes Leukanilin beziehen]. — Wird aus den Salzen, durch NH_3, als flockiger Niederschlag gefällt; kleine Krystalle (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 100° (H.). Schwer löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Wird von Oxydationsmitteln (Erhitzen mit Arsensäure u. s. w.) in Rosanilin übergeführt. — $C_{20}H_{21}N_3.3HCl + H_2O$ (H.).

100 Thle. Wasser lösen 0,264 Thle. Salz (R., G.) — $(C_{20}H_{21}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, wird durch heifses zersetzt. — $C_{20}H_{21}N_3.3HNO_3$. Nadeln, zersetzt sich bei 100°.

Triphenylleukanilin $C_{38}H_{33}N_3 = C_{20}H_{18}(C_6H_5)_3N_3$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von käuflichem Triphenylrosanilin mit Zn und HCl (HOFMANN, *J.* 1863, 418). — Sprödes Harz. Löslich in Alkohol und Aether. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Triphenylrosanilin übergeführt. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Triacetylleukanilin $C_{26}H_{28}N_3O_3 = C_{20}H_{19}N_3(C_2H_3O)_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Leukanilin mit Essigsäureanhydrid (RENOUF, *B.* 16, 1303). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 168°. Wird von $K_2Cr_2O_7$ (und Eisessig) leicht zu Tetracetylrosanilin $C_{20}H_{17}N_3(C_2H_3O)_3.C_2H_3O_2$ oxydirt.

2. **Hexamethyltriamidotriphenyläthan** $C_{26}H_{33}N_3 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei zweitägigem Erhitzen auf 110—120° von 80 g Chloräthylenchlorid $CH_2Cl.CHCl_2$ mit 220 g Dimethylanilin und 100 g $ZnCl_2$ (HEUMANN, WIERNICK, *B.* 20, 2424). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem, leicht in Aether, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol.

7. Basen $C_{21}H_{23}N_3$.

1. **p-Leukotoluidin.** *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Isoazotoluol mit Sn + HCl (KLINGER, PITSCHKE, *B.* 17, 2442). $C_{28}H_{28}N_4 + H_4 = C_{21}H_{23}N_3 + C_7H_9N$ (p-Toluidin). — Feine Blättchen. Schmelzp.: 150°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, löslich in heifsem Wasser und in heifser Natronlauge. Liefert, bei der Oxydation, p-Rostoluidin $C_{23}H_{23}NO$.

p-Rostoluidin $C_{23}H_{23}NO$. *Bildung.* Beim Einleiten von Luft in Lösungen von p-Leukotoluidin oder besser durch Behandeln dieser Base mit rothem Blutlaugensalz und Natron (KLINGER, PITSCHKE, *B.* 17, 2443). — Rothbraune Blättchen mit grünem Reflex (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150°. Zersetzt sich in höherer Temperatur in NH_3 und p-Toluidin. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.; löst sich in Vitriolöl mit purpurrother Farbe.

2. **Triamidophenylditolylmethan** (Di-Ortholeukanilin) $[NH_2.C_6H_3(CH_3)]_2.CH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenyldiamido-di-o-Tolylmethan $C_6H_4(NO_2).CH.[C_6H_3(NH_2).CH_3]_2$ mit Sn und HCl (O. FISCHER, *B.* 15, 679). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

3. **m-Amidophenyl-Di-p-Amidotolylmethan** $NH_2.C_6H_4.CH[C_6H_3(CH_3).NH_2]_2$. *Bildung.* Aus β-m-Nitrophenyl-Di-p-Amidotolylmethan $C_6H_4(NO_2).CH[C_6H_3(CH_3).NH_2]_2$ mit $SnCl_2$ und HCl (BISCHLER, *B.* 21, 3211). — $C_{21}H_{23}N_3.3HCl$. Blättchen. Reichlich löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{21}H_{23}N_3)_2.(2HCl.PtCl_4)_3$ (bei 100°). Gelbe Blättchen. Wenig löslich in heifsem Alkohol.

p-Amidophenyltetramethyldiamidoditolylmethan $C_{25}H_{31}N_3 = NH_2.C_6H_4.CH.[C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrophenyl-m-Tetramethyldiamidoditolylmethan mit $SnCl_2$ (KOCK, *B.* 20, 1564). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°.

4. **Hexyldiphenyltricyanid** $C_6H_5.C\langle{N.C(C_6H_{13}) \atop N:C(C_6H_5)}\rangle N$. *Bildung.* Aus Benzonitril, Oenanthylchlorid und $AlCl_3$ (KRAFFT, HANSEN, *B.* 22, 808). — Schmelzp.: 44°; Siedep.: 265° bei 15 mm. — $(C_{21}H_{23}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

8. Triamidotritolylmethan $C_{22}H_{25}N_3 = CH[C_6H_3(CH_3).NH_2]_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von Triamidotritolylcarbinol mit Sn + HCl (ROSENSTIEHL, GERBER, *A. ch.* [5] 2, 352). — In Alkohol, Aether u. s. w. leichter löslich als Leukanilin.

9. Pentadekyldiphenyltricyanid $C_{30}H_{41}N_3 = C_6H_5.C\langle{N.C(C_{15}H_{31}) \atop N:C(C_6H_5)}\rangle N$. *Bildung.* Aus Benzonitril, Palmitylchlorid und $AlCl_3$ (KRAFFT, HANSEN, *B.* 22, 809). — Blätter (aus Isobutylalkohol). Schmelzp.: 64°; Siedep.: 327—328° bei 13 mm.

I. Basen $C_nH_{2n-21}N_3$.

1. Basen $C_{16}H_{11}N_3$.

1. **Amidonaphtophenazin** $C_{10}H_6\langle{N \atop N}\rangle C_6H_3.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen (auf dem Wasserbade) von 1 Mol. (1 Thl.) β-Naphtylamin, gelöst in 5—6 Thln. Weingeist, mit

(1 Mol.) Chinondichlorimid (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1599). $C_{10}H_7.NH_2 + C_6H_4Cl_2N_2 = C_{16}H_{11}N_3 + 2HCl$. Man fällt die Lösung durch Wasser. — Dunkelgelbe Nadeln (aus Benzol). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Anilin. Die alkoholische Lösung fluorescirt. Löst sich in HCl mit fuchsinrother Farbe und wird daraus durch Wasser gefällt. Wird durch Aethylnitrit in Naphtophenazin $C_{16}H_{10}N_2$ (Schmelzp.: 142°) umgewandelt.

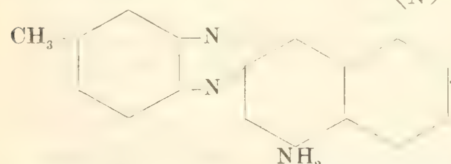
Dimethylnaphteurhodin $C_{18}H_{15}N_3 = C_{10}H_6\langle{N \atop N}\rangle C_6H_3.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 20 g Nitrosodimethylanilinhydrochlorid mit 10 g β-Naphtylamin und 50 ccm Eisessig (WITT, *B.* 21, 721). Man kocht das Produkt mit salzsäurehaltigem Wasser aus und fällt die filtrirte Lösung durch Natriumacetat. Den Niederschlag löst man in salzsäurehaltigem Alkohol, verdunstet die Lösung, fällt den Rückstand durch rauchende Salzsäure und zerlegt das Hydrochlorid durch NH_3. — Rhombische Tafeln (aus Toluol), die im auffallenden Lichte grün oder roth, im durchfallenden Lichte roth sind. Schmelzp.: 205°. Sublimirt leicht in wolligen Flocken. Die Lösung in Alkohol, Aether oder Toluol fluorescirt gelb. Die Lösung in Eisessig ist rothviolett.

Phenylamidonaphtophenazin $C_{22}H_{15}N_3 = C_{16}H_8N_2(C_6H_5).NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Phenyl-β-Naphtylamin mit (1 Mol.) Chinondichlorimid (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1601). Man fällt die Lösung durch $ZnCl_2$, krystallisirt das gefällte Zinksalz aus Wasser um, löst es dann in Wasser und fällt durch HNO_3 das Nitrat. — Die freie Base, aus dem Nitrat durch NaOH abgeschieden, ist ein blauvioletter Niederschlag, löslich in Alkohol und Aether mit violetter Farbe. Die Lösung in Vitriolöl ist schwärzlich violett. — $C_{22}H_{15}N_3.HNO_3$. Feine Nadeln, die sich beim Trocknen in kupferglänzende Krystalle umwandeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in HNO_3.

Verbindung $C_{25}H_{22}N_3Cl = C_{10}H_6\langle{N \atop N(C_7H_7)Cl}\rangle C_6H_3.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 3 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit 2 Mol. p-Tolyl-β-Naphtylamin und Eisessig (WITT, *B.* 21, 724). — Haarfeine, sehr lange, violettglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol mit blauvioletter Farbe. Sehr schwer löslich in verdünnter HCl. Wird durch NH_3 nicht verändert. Natronlauge scheidet die freie Base ab, welche sicht leicht in Alkohol löst; diese Lösung ist roth und fluorescirt orangeroth. — Das Nitrat ist ganz unlöslich (charakteristisch). — $(C_{25}H_{22}N_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelatinöser, unlöslicher Niederschlag, der, nach kurzem Erwärmen, sich in schwarze, glänzende Nädelchen umwandelt.

2. **Benzolazimidonaphtalin** s. d.

2. Eurhodin $C_{17}H_{13}N_3 = CH_3.C_6H_3\langle{N \atop N}\rangle C_6H(NH_2).C_4H_4 =$



. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle von p-Amido-p-Azotoluol (Schmelzp.: 118,5°) und salzsaurem α-Naphtylamin mit Phenol auf 130° (WITT, *B.* 19, 442). Ist die Masse scharlachroth geworden, so fällt man mit Toluol, wäscht den Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn aus salzsäurehaltigem Wasser um. Das erhaltene Hydrochlorid zerlegt man durch NH_3, krystallisirt die freie Base aus Anilin um, löst sie dann in Phenol und fällt sie mit Alkohol aus. — Goldglänzende Kryställchen. Sublimirt sehr leicht. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in Anilin. Die Lösung in Alkohol oder Aether fluorescirt grün (W., *B.* 18, 1119). Die Lösung in Vitriolöl ist roth und wird, auf allmählichen Zusatz von Wasser, nacheinander schwarz, grün und schliefslich roth. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirten Säuren auf 180°, in NH_3 und Eurhodol $C_{17}H_{12}N_2O$. Beim Erwärmen mit Aethylnitrit entsteht der Aethyläther $C_{17}H_{11}N_2O.C_2H_5$. — $C_{17}H_{13}N_3.HCl + H_2O$. Granatrothe Nadeln.

Eurhodol $C_{17}H_{12}N_2O = C_{17}H_{11}N_2.OH$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen von Eurhodin mit mäfsig verdünnter HCl oder H_2SO_4 auf 180° (WITT, *B.* 19, 443). $C_{17}H_{13}N_3 + H_2O = C_{17}H_{12}N_2O + NH_3$. Man zerlegt das gebildete Hydrochlorid durch Natriumacetat. — Gelbe Krystalle (aus Anilin), mennigrothe Krystalle (aus rasch abgekühlter Phenollösung). Sublimirt in eigelben, wolligen Aggregaten. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aufser in Anilin und Phenol. Verbindet sich mit Säuren. Löst sich in Natronlauge. Färbt die thierische Faser orange.

Aethyläther $C_{19}H_{16}N_2O = C_{17}H_{11}N_2O.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von salzsaurem Eurhodin mit Alkohol und Aethylnitrit auf 100° (WITT, *B.* 19, 916). Man verdunstet die abfiltrirte Lösung. — Lange, glänzende, blasscitronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 195°. Löst sich in Vitrioöl mit karminrother Farbe.

3. Basen $C_{18}H_{15}N_3$.

1. **Azodiphenylblau** $C_{12}H_{10}(C_6H_5)N_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Theile von Amidoazobenzol und salzsaurem Anilin mit der doppelten Menge Alkohol auf 160° (HOFMANN, GEYGER. *B.* 5, 472). $C_{12}H_{11}N_3 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_{18}H_{15}.N_3.HCl + NH_3$. Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Nitrobenzol auf 210° und mit Azoxybenzol auf 230° (DECHEND, WICHELHAUS, *B.* 8, 1613). $2C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NO_2 = C_{18}H_{15}N_2 + 2H_2O$; — $C_{12}H_{10}N_2O + C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{15}N_3 + H_2O$. — Dunkelbraunes Pulzer, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether mit rothbrauner Farbe. Einsäurige Base. Die Salze sind blau. Das salzsaure Salz zerfällt bei 215° in Salmiak und Triphenylendiamin $C_{18}H_{12}N_2$ (W., D.). — $C_{18}H_{15}N_3.HCl$. Dunkelblau, schwach krystallinisch, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether. $C_{18}H_{15}N_3.HJ$. — Pikrat $C_{18}H_{15}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Blaues Pulver, unlöslich in Wasser und Aether.

Violanilin entsteht bei der Oxydation von reinem Anilin (LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1867, 19). — Ist möglicherweise identisch mit Azodiphenylblau.

4. Basen $C_{19}H_{17}N_3$. 1. **Triphenylguanidin** s. Bd. II, S. 261.
2. **Diphenylamidobenzenylamidin** s. S. 1005.
3. **Mauvanilin** s. S. 430.

5. Basen $C_{20}H_{19}N_3$. 1. **Acetylentriphenyltriamin** s. Bd. II, S. 259.
2. **Diphenyltolylguanidin** s. Bd. II, S. 338.

6. Basen $C_{21}H_{21}N_3$. 1. **Tritoluylentriamin** s. d.
2. **Chrysotoluidin.** *Bildung.* Bei der Oxydation von reinem (p-?) Toluidin (LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1867, 19). — Gelbfärbende Krystalle.
3. **Phenylditolylguanidin** s. Bd. II, S. 338.

7. Tritolylguanidine $C_{22}H_{23}N_3$ s. Bd. II, S. 338.
Phenyldiphenpropylguanidin $C_{25}H_{29}N_3$ s. Bd. II, S. 366.

8. Triäthylentritolyltriamin $C_{27}H_{33}N_3$ s. Bd. II, S. 337.

9. Triphenpropylguanidin $C_{28}H_{35}N_3$ s. Bd. II, S. 366.

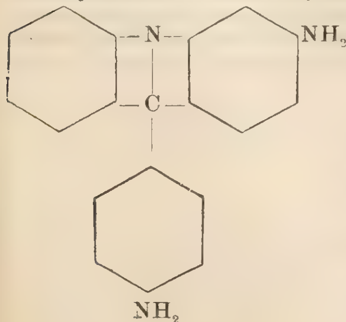
10. Triphenisobutylguanidin $C_{31}H_{41}N_3$ s. Bd. II. S. 371.

K. Basen $C_nH_{2n-23}N_3$.

1. Base $C_{18}H_{13}N_3$. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Phenosafranin $C_{18}H_{14}N_4$ mit H_2SO_4 bis die Lösung eben violett gefärbt wird, fügt die koncentrirte, wässerige Lösung von (etwas mehr als 1 Mol.) $NaNO_2$ hinzu und kocht (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1590). — Die Salze färben Seide und Wolle blaulich roth. — $(C_{18}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{18}H_{13}N_3.HNO_3$. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{18}H_{13}N_3.H_2SO_4$.

Acetylderivat $C_{20}H_{15}N_3O = C_{18}H_{12}N_3.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Salzes der Base mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1590). — Violett. Die Salze sind gelb und schwer löslich.

2. Chrysanilin (Diamidophenylakridin) $C_{19}H_{15}N_3 + 2H_2O =$



. *Bildung.* Nebenprodukt der Fuchsinbereitung

(HOFMANN, *J.* 1862, 346). Beim Erhitzen von salzsaurem o-Di-p-Triamidotriphenylmethan mit Arsensäure auf 150—180° (O. FISCHER, G. KÖRNER, *A.* 226, 188). $CH(C_6H_4.NH_2)_3 + O_2 = C_{19}H_{15}N_3 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Fuchsindarstellung wird mit NaCl und Kalk gefällt, der Niederschlag in HNO_3 gelöst und durch mehr Salpetersäure Chrysanilinnitrat gefällt. Durch zu viel HNO_3 wird auch Leukanilinnitrat gefällt (DIEHL, *B.* 12, 2241). In die kalte, wässerige Lösung des Nitrates trägt man verdünnte Natronlauge ein und krystallisirt die gefällte Base wiederholt aus Benzol um. Die erhaltene Benzolverbindung kocht man mit verdünnter H_2SO_4, fällt mit NaOH und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol (von 50%) um (O. FISCHER, G. KÖRNER, *A.* 226, 178). — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol mit $2H_2O$ in langen, goldgelben Nadeln oder in flachen Spiefsen. Krystallisirt (wasserfrei) aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in goldgelben Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 267—270°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Kaum löslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180°, in NH_3 und Chrysophenol $C_{19}H_{14}N_2O$. Liefert, mit salpetriger Säure, ein Diazoderivat, aus welchem, durch Kochen mit Alkohol, Phenylakridin $C_{19}H_{13}N$ entsteht. Wird von $KMnO_4$ zu Oxalsäure oxydirt. Mit Chromsäuregemisch entstehen kleine Mengen von Akridin u. a. Basen (ANSCHÜTZ, *B.* 17, 436). Färbt Seide und Wolle goldgelb; das Nitrat kommt als „Phosphin" im Handel vor.

Salze: HOFMANN. — $C_{19}H_{15}N_3.2HCl$. Schuppiger Niederschlag; krystallisirt auch mit $1H_2O$. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Wandelt sich bei 160—180° in das Salz $C_{19}H_{15}N_3.HCl$ um, ein gelbes Krystallpulver, das in Wasser etwas weniger löslich ist als das zweifachsaure Salz. — $C_{19}H_{15}N_3.HNO_3$. Rubinrothe Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{15}N_3.2HNO_3$. Gleicht dem rothen Blutlaugensalz; wird durch Wasser zersetzt. — Pikrat $C_{19}H_{15}N_3.2C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O$ (bei 100°). Rubinrothe Nadeln (aus Alkohol) (HOFMANN, *B.* 2, 379).

Trimethylchrysanilin $C_{22}H_{21}N_3 = C_{19}H_{12}(CH_3)_3N_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chrysanilin mit CH_3J und Holzgeist entsteht das Salz $C_{19}H_{12}(CH_3)_3N_3.2HJ$ (bei 100°) (HOFMANN, *B.* 2, 378). — Es krystallisirt aus Wasser in rothen Nadeln. Mit NH_3 liefert es das in gelben Nadeln krystallisirende Salz $C_{19}H_{12}(CH_3)_3N_3.HJ$. Die freie Base, aus dem Jodür durch Ag_2O abgeschieden, ist ein amorphes, braungelbes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Das Nitrat und Pikrat sind schwer löslich. — $C_{22}H_{21}N_3.2HCl.PtCl_4$. Nadeln.

Triäthylchrysanilin $C_{25}H_{27}N_3 = C_{19}H_{12}(C_2H_5)_3N_3$. *Darstellung.* Wie Trimethylchrysanilin (HOFMANN). — $C_{25}H_{27}N_3.2HCl.PtCl_4$. Nadeln, wenig löslich in Wasser. — $C_{25}H_{27}N_3.2HJ + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle.

Diacetylchrysanilin $C_{23}H_{19}N_3O_2 = C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Chrysanilin mit 1½ Thln. Essigsäureanhydrid, im Rohr, 8—12 Stunden lang auf 140—160°, giefst das Produkt in Wasser und kocht den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus. Die wässerige Lösung wird durch HCl gefällt, der Niederschlag durch Natron zerlegt und das freie Diacetylchrysanilin, durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser, gereinigt (ANSCHÜTZ, *B.* 17, 433). — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz. Verbindet sich mit Säuren. — $C_{23}H_{19}N_3O_2.HCl$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in verdünnter Salzsäure. Wird durch Kochen mit verdünnter HCl leicht verseift. — $C_{23}H_{19}N_3O_2.HNO_3$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Chrysophenol $C_{19}H_{14}N_2O + 2H_2O$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Thl. Chrysanilin mit 8 Thln. konc. HCl auf 180° (O. FISCHER, G. KÖRNER, *A.* 226, 181). Man trägt das Rohprodukt in verdünnte Natronlauge ein und neutralisirt die filtrirte Lösung genau mit HCl. — Kleine, gelbrothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in Wasser, Aether und Benzol, sehr leicht in Alkohol. Leicht löslich in Natron, unlöslich in Soda. Das Dihydrochlorid und Sulfat krystallisiren und lösen sich schwer in Wasser. Das in rothen Nadeln krystallisirende Dihydrochlorid geht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser in hellgelbe Warzen des Monohydrochlorides über.

3. **Base** $C_{20}H_{17}N_3O$ s. Bd. II, S. 297.

4. **Base** $C_{28}H_{22}N_8$ s. S. 6.

5. **Valerylidenrosanilin** $C_{25}H_{27}N_3$ s. Bd. II, S. 696.

6. **Oenanthylidenrosanilin** $C_{27}H_{31}N_3$ s. Bd. II, S. 696.

L. Basen $C_nH_{2n-25}N_3$.

1. **Amidoazonaphtalin** $C_{20}H_{15}N_3$ s. d.

2. **Dinaphtylguanidin** $C_{21}H_{17}N_3$ s. Bd. II, S. 399.

M. Basen $C_nH_{2n-27}N_3$.

1. **Amidophenophenanthrazin** $C_{20}H_{13}N_3$. *Bildung.* Aus a-Triamidobenzol und Phenanthrenchinon (WITT, *B.* 19, 445). Beim Erhitzen von Nitrophenophenanthrazin $C_{20}H_{11}(NO_2)N_2$ (s. S. 1083) mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ auf 170° (HEIM, *B.* 21, 2306). — *Darstellung.* Man reducirt die Lösung von 2 g Chrysoïdin in 50 g Eisessig mit Zinkstaub, gießt die abgekühlte farblose Flüssigkeit in die Lösung von 1 g Phenanthrenchinon in 50 g Eisessig und fällt mit Wasser. — Braunes Krystallpulver (aus Phenol + Alkohol). Schmelzp.: 279° (H.). Sublimirt in wolligen Aggregraten. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die Salze sind äufserst schwer löslich. Die Lösung in Aether ist gelb und fluorescirt grün. Die Lösung in Vitriolöl ist karminroth und wird, auf Zusatz von Wasser, gelbgrün und dann wieder roth.

2. **Amidotriphenylmiazin** (Kyandiphenylbenzylin) $C_{22}H_{17}N_3 = C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}N.C(C_6H_5)\\N:C(NH_2)\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 170—180° von rohem Natriumdibenzylcyanid (dargestellt durch Erwärmen, bei Luftabschluss, von 5 g Benzylcyanid, gelöst in 15 g Aether, mit 2 g Natrium) mit Benzonitril (WACHE, *J. pr.* [2] 39, 253). Man digerirt das Produkt mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. — Feine, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 175°. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl auf 180°, in NH_3 und Oxytriphenylmiazin $C_{22}H_{16}N_2O$. — Kräftige Base. — $C_{22}H_{17}N_3.HCl$.

Oxytriphenylmiazin $C_{22}H_{16}N_2O = C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}N.C(C_6H_5)\\N:C(OH)\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 170° von Amidotriphenylmiazin mit konc. HCl (WACHE, *J. pr.* [2] 39, 255). $C_{22}H_{17}N_3 + H_2O = C_{22}H_{16}N_2O + NH_3$. Man zerlegt das gebildete Hydrochlorid durch NH_3. — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt oberhalb 340°. Schwer löslich in absolutem Alkohol. Löslich in Säuren, leichter in Alkalien.

3. **Diphenylnaphtylguanidin** $C_{23}H_{19}N_3$ s. Bd. II, S. 399.

4. **Basen** $C_{24}H_{21}N_3$.

1. **Kyanbenzylin** $C_6H_5.CH_2.C\left\langle\begin{matrix}N.C(CH_2.C_6H_5)\\N:C(NH_2)\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 180° von rohem Natriumdibenzylcyanid mit Benzylcyanid (WACHE, *J. pr.* [2] 39, 256). Entsteht leichter bei mehrstündigem Erhitzen auf 170—180° von 2 Thln. Benzylcyanid mit 1 Thl. festem Natriumäthylat (WACHE). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 106°. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180°, in NH_3 und Oxyphenyldibenzylmiazin. — $(C_{24}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelbe Prismen.

Oxyphenyldibenzylmiazin $C_{24}H_{20}N_2O = C_6H_5.CH_2.C\left\langle\begin{matrix}N.C(CH_2.C_6H_5)\\N:C(OH)\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Kyanbenzylin mit konc. HCl auf 170—180° (WACHE, *J. pr.* [2] 39, 258). $C_{24}H_{21}N_3 + H_2O = C_{24}H_{20}N_2O + NH_3$. Entsteht auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Kyanbenzylin (WACHE). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Löslich in Säuren und Alkalien.

Acetylderivat $C_{26}H_{22}N_2O_2 = C_2H_3O.C_{24}H_{19}N_2O$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 84—85° (WACHE).

2. **Phenyltolylnaphtylguanidin** s. Bd. II, S. 399.

5. **m-Amidobenzylidenmethylketol** $C_{25}H_{23}N_3$ s. S. 1084.

N. Basen $C_nH_{2n-29}N_3$.

1. **Tetraphenylguanidin** $C_{25}H_{21}N_3$ s. Bd. II, S. 263.

2. **Tolyltritroluylentriamin** $C_{28}H_{27}N_3$ s. d.

O. Base $C_nH_{2n-31}N_3$.

Base $C_{27}H_{23}N_3$.

Hexamethyltriamido-Di-α-Naphtylphenylmethan $C_{33}H_{35}N_3 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CH[C_{10}H_6.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen auf 110—120° von 1 Mol. p-Dimethylamidobenzaldehyd mit (2 Mol.) Dimethyl-α-Naphtylamin und etwas $ZnCl_2$ (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* 21, 3129). — Nadeln. Schmelzp.: 178—179°.

P. Base $C_nH_{2n-35}N_3$.

Tolylamidoazonaphtalin $C_{27}H_{21}N_3$ s. d.

Q. Base $C_nH_{2n-39}N_3$.

Rosindulin $C_{28}H_{19}N_3 = N(C_6H_5).C_{10}H_5\langle{N.C_6H_4 \atop N.C_6H_5}\rangle$. *Bildung.* Man trägt 1 Thl. salzsaures Nitrosoäthyl-α-Naphtylamin (oder salzsaures Nitrosophenyl-α-Naphtylamin) in eine 90° warme Lösung von 1 Thl. Anilin in 4 Thln. Eisessig ein und erhitzt das Gemisch längere Zeit (O. Fischer, Hepp, *B.* 21, 2621). Man wäscht das Produkt mit Wasser, dann mit verdünnter HCl und kocht es hierauf mit Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit NH_3 gefällt. — Granatrothe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 235°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Bei längerem Kochen mit Sn (oder Zn) und HCl wird Naphtalin abgespalten. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und etwas Phosphor auf 150° entsteht eine Base $C_{22}H_{18}N_2$. — Die neutralen Salze sind roth, die sauren grün. Das Hydrochlorid färbt Zeuge ähnlich wie Fuchsin. — $C_{28}H_{19}N_3.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Dicke, rothbraune, goldglänzende Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $(C_{28}H_{19}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Zwillingskrystalle. — $C_{28}H_{19}N_3.HNO_3$. Bronzeglänzende Nadeln oder Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 231°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{28}H_{19}N_3.H_2SO_4 + H_2O$. Bronzeglänzende Prismen. — Pikrat $C_{28}H_{19}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldbronzeglänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in absolutem Alkohol.

XXIX. Basen mit vier Atomen Stickstoff.

A. Basen $C_nH_{2n}N_4$.

1. Oiazothiol $C_2H_4N_4S$. **Dianilidooiazothiol** $C_{14}H_{12}N_4S = C_6H_5.NH.\overset{N}{C}.S.\overset{N}{C}.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 40—50 g Wasserstoffsuperoxydlösung (von 3%) in die, mit wenig HCl versetzte, Lösung von 5 g Phenylthioharnstoff in kochendem Alkohol (von 45%) (Hector, *B.* 22, 1177). $2NH_2.CS.NH.C_6H_5 + 2H_2O_2 = C_{14}H_{12}N_4S + S + 4H_2O$. Die abfiltrirte Lösung wird noch warm mit Kali neutralisirt und der erhaltene Niederschlag aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Säuren. — $(C_{14}H_{12}N_4S.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{12}N_4S.HNO_3$. — $C_{14}H_{12}N_4S + AgNO_3 + H_2O$. Kleine, sehr schwer lösliche Krystalle.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{11}N_5SO = C_6H_5.N(NO).C_2N_2S.NH.C_6H_5$. Grüner Niederschlag, der beim Trocknen gelb wird (Hector). — Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Acetylderivat $C_{16}H_{14}N_4SO = C_6H_5.N(C_2H_3O).C_8H_6N_3S$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 233° (Hector, *B.* 22, 1179).

Benzoylderivat $C_{21}H_{16}N_4SO = C_{14}H_{11}N_4S.C_7H_5O$. Blättchen. Schmelzp.: 238° (Hector).

Cyanid $C_{16}H_{12}N_6S = C_6H_5.N.\overset{N—N}{C.S.C}.N.C_6H_5$ (mit $NH:C$ —— $C:NH$). *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine warme, alkoholische Lösung von Dianilidooiazothiol (Hector, *B.* 22, 1180). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich löslich in heifsem Alkohol. Wird durch Kochen mit HCl nicht verändert.

2. Dipiperyltetrazon $C_{10}H_{20}N_4$ s. S. 626.

B. Basen $C_nH_{2n-2}N_4$.

1. **Tetramidobenzol** $C_6H_{10}N_4 = C_6H_2(NH_2)_4$.

1. **v-Tetramidobenzol** $(NH_2:NH_2:NH_2:NH_2 = 1:2:3:4)$ (?). *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von Dichinoyltetroxim $C_6H_2(N.OH)_4$ in salzsaures Zinnchlorür

(NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 22, 1648). Man fügt schliefslich verdünnte H_2SO_4 hinzu und fällt, durch Alkohol, das Sulfat. Die freie Base oxydirt sich rasch an der Luft. — $C_6H_{10}N_4.H_2SO_4$. Blättchen. Kaum löslich in kaltem Wasser.

Acetylderivat $C_{14}H_{18}N_4O_4 = (NH.C_2H_3O)_2.C_6H_2\langle{N.C_2H_3O \atop N:C.CH_3}$ $+ H_2O$. *Bildung.* Aus schwefelsaurem Tetramidobenzol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 22, 1650). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 260°. Löst sich leicht in verdünnten Säuren, dabei in Essigsäure und den Körper $C_{12}H_{14}N_4O_2$ zerfallend. Beim Abdampfen mit verdünnter H_2SO_4 entsteht der Körper $C_{10}H_{10}N_4$.

Verbindung $C_{12}H_{14}N_4O_2 = (NH.C_2H_3O)_2.C_6H_2\langle{NH \atop N}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Auflösen des Acetylderivates $C_{14}H_{18}N_4O_4$ in verdünnter HCl (NIETZKI, SCHMIDT). Man fällt die Lösung durch NH_3. — Nadeln. Schmelzp.: 176°. Geht durch Abdampfen mit verdünntem H_2SO_4 in den Körper $C_{10}H_{10}N_4$ über. Verbindet sich mit Essigsäureanhydrid zu dem Acetylderivat $C_{14}H_{18}N_4O_4$. Pikrat $C_{12}H_{14}N_4O_2.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln.

Diäthenyltetramidobenzol $C_{10}H_{10}N_4 = C_6H_2(N_2H:C.CH_3)_2$. *Bildung.* Das Sulfat dieses Körpers scheidet sich aus beim Verdampfen des Acetylderivates $C_{14}H_{18}N_4O_4$ oder der Verbindung $C_{12}H_{14}N_4O_2$ mit verdünnter H_2SO_4 (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 22, 1652). — Nadeln. Schmelzp.: 145°. — $C_{10}H_{10}N_4.2HCl.PtCl_4$ (bei 130°). — Pikrat $C_{10}H_{10}N_4.2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln.

Aethenyltriamidobenzol $C_8H_{10}N_4 = (NH_2)_2.C_6H_2\langle{N \atop NH}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Aethenylnitrotriamidobenzol mit Sn und HCl (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 20, 333). — Oxydirt sich sofort an der Luft. — $C_8H_{10}N_4.2HCl$. Blätter.

Diäthenyltetramidobenzol $C_{10}H_{10}N_4 + H_2O$ (bei 100°) $= C_6H_2\left(\langle{N \atop NH}\rangle C.CH_3\right)_2$ $+ H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diacetyldinitro-p-Phenylendiamin $C_6H_2(NO_2)_2(NH.CO.CH_3)_2$ mit Sn und HCl (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 20, 329). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 210°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und noch leichter in Alkohol. Unlöslich in Aether. Sehr beständig; wird von konc. HCl bei 300° nicht verändert. — $C_{10}H_{10}N_4.2HCl + H_2O$. — $C_{10}H_{10}N_4.2HCl.PtCl_4 + H_2O$ (bei 130°). Lange, goldgelbe Nadeln. — $C_{10}H_{10}N_4.H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{10}N_4.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln.

Nitroäthenyltetramidobenzol $C_{10}H_9N_5O_2 + \frac{1}{2}H_2O = C_6H(NO_2)\left(\langle{N \atop NH}\rangle C.CH_3\right)_2$ $+ \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Aethenyltetramidobenzol in 5 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 20, 331). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 276°. Wird durch Reduktion in Aethenyltetramidobenzol übergeführt. $C_{10}H_9N_5O_2.2HCl.PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, goldgelbe Nadeln.

Derivat des Diacetyls $C_{14}H_{14}N_4 = C_6H_2\left({N.C.CH_3 \atop N.C.CH_3}\right)_2$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von schwefelsaurem Tetramidobenzol mit Diacetyl (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 22, 1649). — Feine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 318°.

2. **s-Tetramidobenzol** ($NH_2 : NH_2 : NH_2 : NH_2 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitro-m-Phenylendiamin mit Sn und HCl (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 20, 334). — Die freie Base oxydirt sich äufserst leicht an der Luft zu Tetramidodiphenazin $C_{12}H_{12}N_6$. Wird von Eisenchlorid in ein Diimidoderivat $C_6H_6N_4$ umgewandelt. — $C_6H_{10}N_4.4HCl$. Kleine Prismen. Aeufserst löslich in Wasser, schwer löslich in konc. HCl. — $C_6H_{10}N_4.H_2SO_4$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln. — $(C_6H_{10}N_4)_2.3H_2SO_4$. Schwer lösliche Blättchen.

Verbindung mit Phenanthrenchinon $C_{20}H_{14}N_4 = C_{14}H_8.N_2.C_6H_2(NH_2)_2$. Orangegelbe Nadeln. Fast unlöslich in Eisessig (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 20, 338).

Diamidodiimidobenzol $C_6H_8N_2 = (NH_2)_2.C_6H_2\langle{NH \atop NH}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von salzsaurem s-Tetramidobenzol mit Eisenchlorid scheidet sich das Hydrochlorid aus (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 20, 335). — Die freie Base bildet kleine braune Nadeln. Wird durch Reduktionsmittel in Tetramidobenzol zurück verwandelt. — $C_6H_8N_4.2HCl$. Braunschillernde Nadeln. Schwer löslich in Wasser mit blauvioletter Farbe. — $C_6H_8N_4.2HNO_3$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. salzsaurem Tetramidobenzol in 15 Thln. Wasser mit 2 Thln. gewöhnlicher Salpetersäure und dann mit überschüssigem Eisenchlorid (NIETZKI, *B.* 20, 2115). — Kleine, grüne Nadeln. Liefert mit Vitriolöl Dinitrodiamidochinon $C_6H_4N_4O_6$.

Diäthenyltetramidobenzol $C_{10}H_{10}N_4 = C_6H_2\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}\!>C.CH_3\right)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diacetyldinitro-m-Phenylendiamin $C_6H_2(NO_2)_2(NH.CO.CH_3)_2$ mit Sn und HCl (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 20, 337). — Nadeln. Schmilzt oberhalb 360°. — $C_{10}H_{10}N_4.2HCl.PtCl_4$ (bei 120°). Gelbe Nadeln, die beim Trocknen, unter Wasserverlust, orangeroth werden. — $C_{10}H_{10}N_4.H_2SO_4$ (bei 120°). Nadeln.

Tetracetylderivat $C_{14}H_{18}N_4O_4 = C_6H_2(NH.C_2H_3O)_4$. *Bildung.* Aus salzsaurem Tetramidobenzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, MÜLLER, *B.* 22, 440).

Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 285°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heifsem Eisessig. Beim Kochen mit Kalilauge werden nur drei Acetylgruppen abgespalten.

Dicarbonyltetramidobenzol $C_8H_6N_4O_2 = C_6H_2\left(<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>CO\right)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine koncentrirte, wässerige Lösung von salzsaurem Tetramidobenzol (NIETZKI, MÜLLER). — Flockiger Niederschlag. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln, löslich in verdünnter Kalilauge.

Dithiodicarbonyltetramidobenzol $C_8H_6N_4S_2 = C_6H_2\left(<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>CS\right)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Tetramidobenzol, CS_2, Natriumacetat und Alkohol (NIETZKI, MÜLLER). Pulver. Nur in Alkalien löslich.

Dimethyldioxydichinoxalin $C_{12}H_{10}N_4O_2 = C_6H_2\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C.CH_3}{N.C.OH}\right)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem s-Tetramidobenzol mit Natriumacetat und überschüssiger Brenztraubensäure (NIETZKI, MÜLLER, *B.* 22, 445). — Gelber Niederschlag, unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln. Die Lösung in verdünnter Natronlauge fluorescirt gelbgrün.

Dimethyldiamidochinoxalin $C_{10}H_{12}N_4 + H_2O$ (bei 100°) $= (NH_2)_2.C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C.CH_3}{N.C.CH_3}$ $+ H_2O$. *Bildung.* Beim Vermischen der kalten Lösungen von salzsaurem s-Tetramidobenzol, Natriumacetat und Diacetyl (NIETZKI, MÜLLER, *B.* 22, 443). — Lange, orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O in gelben Blättchen, die bei 100° den Alkohol nicht verlieren. Sublimirt bei 130—140° unter theilweiser Zersetzung und ohne vorher zu schmelzen. Liefert mit Essigsäureanhydrid den Körper $C_{14}H_{16}N_4O_2$.

Acetylderivat $C_{14}H_{16}N_4O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_3O.N}{CH_3.C:N}>C_6H_2(N:C.CH_3)_2 + H_2O$. *Bildung.* Aus Dimethyldiamidochinoxalin und Essigsäureanhydrid (NIETZKI, MÜLLER). Nadeln (aus Alkohol).

Tetramethyldichinoxalin $C_{14}H_{14}N_4 = C_6H_2\left(<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C.CH_3}{N.C.CH_3}\right)_2$. *Bildung.* Aus s-Tetramidobenzol und überschüssigem Diacetyl (NIETZKI, MÜLLER, *B.* 22, 444). — Blättchen (aus Anilin). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt in Blättchen. Spurenweise löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Eisessig und in heifsem Anilin.

Diamidodiphenylchinoxalin $C_{20}H_{16}N_4 = (NH_2)_2.C_6H_2\left(<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C.C_6H_5}{N.C.C_6H_5}\right)$. *Bildung.* Entsteht, neben Tetraphenyldichinoxalin, beim Erwärmen einer Lösung von salzsaurem s-Tetramidobenzol mit Natriumacetat und einer alkoholischen Benzillösung (NIETZKI, MÜLLER, *B.* 22, 445). Man erhitzt den gebildeten Niederschlag mit Weingeist von 50%, der nur Diamidodiphenylchinoxalin löst. — Gelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 245°. Verbindet sich mit Säuren.

Tetraphenyldichinoxalin $C_{34}H_{22}N_4 = C_6H_2\left(<\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C.C_6H_5}{N.C.C_6H_5}\right)_2$. *Bildung.* Siehe Diamidodiphenylchinoxalin (NIETZKI, MÜLLER). Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 289°. Löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Tetramidodiphenazin $C_{12}H_{12}N_6 = (NH_2)_2.C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>C_6H_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Das Acetat dieser Base scheidet sich aus, wenn man durch eine siedende Lösung von 10 g salzsaurem s-Tetramidobenzol und 20 g Natriumacetat in 200 ccm Wasser 2—3 Stunden lang Luft durchleitet (NIETZKI, MÜLLER, *B.* 22, 447). $2C_6H_{10}N_4 + O = C_{12}H_{12}N_6 + 2NH_3 + H_2O$. Man zerlegt das Acetat durch Natron und krystallisirt die freie Base aus heifsem Anilin um. — Krystallisirt, aus Anilin, in anilinhaltigen gelben Nadeln, die, beim Waschen mit Alkohol, das Anilin verlieren und braun werden. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser oder Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Anilin. Die Lösungen in Alkohol, Aether und Anilin fluoresciren gelbgrün. — Schwache Base. Die Salze lösen sich wenig in

Wasser mit fuchsinrother Farbe und gelber Fluorescenz. — $C_{12}H_{12}N_6.2HNO_3 + 2H_2O$. Feine, grünglänzende Nadeln. Verliert bei 50° Salpetersäure.

Tetracetylderivat $C_{20}H_{20}N_6O_4 = C_{12}H_8N_6(C_2H_3O)_4$. Orangegelbes, unlösliches Pulver (NIETZKI, MÜLLER).

2. Base $C_8H_{14}N_4$ s. S. 979.

C. Basen $C_nH_{2n-6}N_4$.

1. Basen $C_8H_{10}N_4$.

1. **Isophtalamidin** $C_6H_4\left(C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH}{\diagdown NH_2}\right)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von salzsaurem Isophtalimido-Diäthyläther in die 10fache Menge alkoholischen Ammoniaks (LUCKENBACH, *B.* 17, 1432). $C_6H_4\left(C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH}{\diagdown OC_2H_5}\right)_2.2HCl + 2NH_3 = C_8H_{10}N_4.2HCl + 2C_2H_5(OH)$. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich das salzsaure Isophtalamidin aus. — Die freie Base, aus dem Hydrochlorid durch höchst koncentrirte Natronlauge abgeschieden, krystallisirt in kleinen Nadeln. Unlöslich in Aether und Benzol. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, doch zersetzen sich diese Lösungen bald unter Entwickelung von NH_3. Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{15}N_5O_2$ (s. u.). — $C_8H_8N_4.Ag_2$. Amorpher Niederschlag erhalten durch Fällen eines Gemisches des Nitrates (1 Mol.) und (2 Mol.) $AgNO_3$ mit (3 Mol.) KOH. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in NH_3 und HNO_3. — $C_8H_{10}N_4.2HCl$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol. — $C_8H_{10}N_4.2HCl.PtCl_4$. Rothe, glänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{10}N_4.2HNO_3$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{10}N_4.H_2SO_4$. Glasglänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_{16}H_{15}N_5O_2 = NH[C(NH).C_6H_4.CO.NH_2]_2$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem Isophtalamidin mit Natriumacetat und 5 Thln. Essigsäureanhydrid (LUCKENBACH, *B.* 17, 1434). $2C_8H_{10}N_4 + (C_2H_3O)_2O + C_2H_3O.OH = C_{16}H_{15}N_5O_2 + 3C_2H_3O.NH_2$. — Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

2. **Terephtalamidin** $C_6H_4\left(C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH}{\diagdown NH_2}\right)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von salzsaurem Terephtalimidodiäthyläther $C_6H_4\left(C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH}{\diagdown OC_2H_5}\right)_2.2HCl$ (dargestellt aus Terephtalsäurenitril, Alkohol, Essigäther und HCl) mit alkoholischem Ammoniak (LUCKENBACH, *B.* 17, 1436). — $C_8H_{10}N_4.2HCl$. Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in absolutem Alkohol (Unterschied von salzsaurem Isophtalamidin). — $C_8H_{10}N_4.2HCl.PtCl_4$. Kleine, gelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser.

2. Phenylen-p-Diacetamidin $C_{10}H_{14}N_4 = C_6H_4[CH_2.C(NH).NH_2]_2$. *Bildung.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Phenylen-p-Diacetimidoäthyläther $C_6H_4[CH_2.C(NH).OC_2H_5]_2.2HCl$ und alkoholischem NH_3 (GLOCK, *B.* 21, 2660). Man zerlegt das Hydrochlorid durch Natronlauge. — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zieht begierig CO_2 an. — $C_{10}H_{14}N_4.2HCl$. Glasglänzende Prismen. Schmilzt nicht bei 240°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. Hefenalkaloïd $C_{13}H_{20}N_4$ s. S. 543.

D. Basen $C_nH_{2n-8}N_4$.

1. Phenyltetrazol $C_7H_6N_4$ s. Phenylhydrazin S. 975.

2. Basen $C_{10}H_{12}N_4$.

1. **Tetramidonaphtalin** $C_{10}H_{12}N_4 = C_{10}H_4(NH_2)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Tetranitronaphtalin mit Jodphosphor und Wasser (AGUIAR, LAUTEMANN, *Bl.* 3, 267). — $C_{10}H_{12}N_4.4HJ$. Gelbliche Blätter, löslich in Wasser und Alkohol.

2. **Dimethyldiamidochinoxalin** s. S. 1108.

Carbonsäure der Basen $C_nH_{2n-8}N_4$.

Phenyltetrazolcarbonsäure $C_8H_6N_4O_2$ s. Phenylhydrazin S. 974.

E. Basen $C_nH_{2n-10}N_4$.

1. Diamidomethylphenyloxypyrimidin $C_{11}H_{12}N_4O$ s. S. 1035.

2. Basen $C_{12}H_{14}N_4$.

1. **Diamidobenzidin** (Tetraamidodiphenyl) $(NH_2)_2.C_6H_3.C_6H_3(NH_2)_2$ ($NH_2:NH_2:NH_2:NH_2$ = 3:4—3':4'). *Bildung.* Beim Erwärmen von Dinitrobenzidin mit salzsaurem Zinnchlorür (BRUNNER, WITT, *B.* 20, 1025). — Silberglänzende Blättchen, die sich schon beim Abfiltriren schwärzen. Löslich in heifsem Wasser. Verhält sich gegen Benzaldehyd und gegen o-Diketone wie ein o-Diamidoderivat. — $C_{12}H_{14}N_4.4HCl + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser; wird daraus durch HCl gefällt. — $C_{12}H_{14}N_4.H_2SO_4$ (bei 120°). Feine Nädelchen, erhalten durch Fällen des Hydrochlorids mit verdünnter H_2SO_4. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

2. **Diphenylendihydrazin** $NH_2.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.NH_2$. *Bildung.* Man vermischt 100 g salzsaures Benzidin mit 80 g Salzsäure (von 37%) und 1 l Wasser, giefst, unter guter Kühlung, 2 Mol. $NaNO_2$ hinzu und trägt die erhaltene Lösung, unter guter Kühlung, in die salzsaure Lösung von 500 g käuflichem Zinnchlorür ein. Man erhitzt hierauf 2 Stunden lang auf dem Wasserbade, giebt das gleiche Volumen Wasser hinzu, kocht auf und filtrirt. Das ausgeschiedene Hydrochlorid zerlegt man durch Natriumacetat (ARHEIDT, *A.* 239, 208). — Glänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 165—167°. Merklich löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leichter in Eisessig und Aceton.

Dinitrosoderivat $C_{12}H_{12}N_4O_2 = NH_2.N(NO).C_6H_4.C_6H_4.N(NO).NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Diphenylendihydrazin und 2 Mol. $NaNO_2$ (ARHEIDT). — Schmilzt unter Zersetzung bei 112—113°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn, leichter in Aceton, $CHCl_3$ und Eisessig.

Diphenyldisemicarbazid $C_{14}H_{16}N_6O_2 = [NH_2.CO.NH.NH.C_6H_4-]_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Diphenylendihydrazin und KCNO (ARHEIDT, *A.* 239, 209). — Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 306—308°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leichter in Eisessig. Verbindet sich mit Säuren.

Diphenylendihydrazinzbrentraubensäure $C_{18}H_{18}N_4O_4 = [CO_2H.C(CH_3).N_2H.C_6H_4-]_2$. *Bildung.* Beim Eingiefsen wässeriger Brenztraubensäure in eine wässerige Lösung von salzsaurem Diphenylendihydrazin (ARHEIDT, *A.* 239, 211). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 197—198°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leichter in Aceton.

Diphenylendiacetonhydrazin $C_{18}H_{22}N_4 = [(CH_3)_2.C:N_2H.C_6H_4-]_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Diphenylendihydrazin in Aceton (ARHEIDT, *A.* 239, 211). — Schmilzt unter Zersetzung bei 197—199°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Aether, Benzol und Ligroïn. Sehr leicht zersetzbar. Zerfällt, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, unter Bildung von Diphendimethylindol $C_{18}H_{16}N_2$ und Diphenyl.

E. FISCHER (*B.* 9, 891) hat diphenyldihydrazinsulfonsaures Kalium $C_{12}H_8(N_2H_2.SO_3K)_2 + 2H_2O$ und daraus das salzsaure Salz $C_{12}H_8(N_2H_3.HCl)_2$ dargestellt.

3. **Diamidohydrazobenzol und Hydrazoanilin** s. d.

3. Tetramidodiphenylmethan $C_{13}H_{16}N_4 = C_{13}H_8(NH_2)_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetranitrodiphenylmethan mit (überschüssigem) Zinn und Salzsäure (STÄDEL, *A.* 218, 341). — Nadeln (aus überhitzter Benzollösung). Schmelzp.: 161°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, schwer in Benzol. — Die Salze sind in Wasser ungemein leicht löslich.

Tetracetylderivat $C_{21}H_{24}N_4O_4 = C_{13}H_8(NH.C_2H_3O)_4$. Krystallinische Masse (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (STÄDEL).

4. Basen $C_{14}H_{18}N_4$. 1. **Aethylendiphenylendiamin** s. S. 896.

2. **Tetramidoditolyl.** **Diäthenyldinitrotetramidoditolyl** $C_{18}H_{16}N_6O_4$ =

$$CH_3.C\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\!\!>\overset{CH_3}{C_6}H(NO_2).\overset{CH_3}{C_6}H(NO_2)\!<\!\!\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}C.CH_3$$

Bildung. Beim Behandeln von Dinitro-p-Acettoluid mit einer ungenügenden Menge alkoholischen Schwefelammoniums entsteht, neben anderen Körpern, Hydrazodinitroacettoluid, das man, durch Versetzen des Produktes mit Soda, ausfällt. Dasselbe wird mit verdünnter HCl behandelt (BANKIEWICZ, *B.* 21, 2407). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 242°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Aether. — $C_{18}H_{16}N_6O_4.2HCl$. Platte Nadeln. — $C_{18}H_{16}N_6O_4.2HNO_3$. Lange, dicke Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 213—214°.

5. Leukotoluylenblau $C_{15}H_{20}N_4 = N(CH_3)_2.C_{13}H_{14}N_3$ s. S. 927.

6. Basen $C_{16}H_{22}N_4$. 1. **Diamidotetramethylbenzidin** s. S. 1038.
2. **Aethylenditoluylendiamin** s. S. 912.

F. Basen $C_nH_{2n-12}N_4$.

1. Diamidoazobenzol $C_{12}H_{12}N_4$ s. d.

2. Basen $C_{13}H_{14}N_4$.

1. **Methenyldiphenylazidin** $N_2H_2(C_6H_5).CH:N_2H(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen einer Lösung von salzsaurem Formimidoäther in absolutem Alkohol mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Phenylhydrazin (PINNER, *B.* 17, 2002). Man behandelt den gebildeten Niederschlag mit warmem Benzol und fällt die Benzollösung durch Ligroïn. — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Färbt sich, beim Uebergiefsen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, roth.

2. **Amidomethylindamin** $NH_2.C_6H_4.\overline{N.C_6H_2}(CH_3)(NH_2).\overline{NH}$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 53 g salzsaurem p-Phenylendiamin und 58,2 g m-Toluylendiamin in 18 l Wasser mit 650 g Natriumacetat und giefst dann allmählich 750 g (der officinellen) Eisenchloridlösung hinzu (BERNTHSEN, SCHWEITZER, *A.* 236, 343). Es fällt salzsaures Amidomethylindamin in schwarzen Blättchen, mit grünem Oberflächenglanze, aus. Es löst sich leicht in Wasser mit blauvioletter Farbe, beim Kochen färbt sich die Lösung roth, indem, durch Oxydation an der Luft, Diamidomethylphenazin $C_{13}H_{12}N_4$ entsteht.

3. **Azobenzotoluylendiamin** $C_{13}H_{14}N_4$ s. d.

3. Diamidoazotoluol $C_{14}H_{16}N_4$ s. d.

4. Toluylenblau $C_{15}H_{18}N_4 = N(CH_3)_2.C_{13}H_{10}N_2.NH_2$ s. S. 927.

5. Basen $C_{16}H_{20}N_4$. 1. **Diäthylendiphenylentetramin** s. S. 905.
2. **Dimethylanilinazylin** s. d.

6. Diäthylanilinazylin $C_{20}H_{28}N_4$ s. d.

7. Dipropylanilinazylin $C_{24}H_{36}N_4$ s. d.

8. Diisobutylanilinazylin $C_{28}H_{44}N_4$ s. d.

9. Diisoamylanilinazylin $C_{32}H_{52}N_4$ s. d.

G. Basen $C_nH_{2n-14}N_4$.

1. Diamidophenazin $C_{12}H_{10}N_4$ s. S. 1058.
Dimethyldioxydichinoxalin $C_{12}H_{10}N_4O_2$ s. S. 1108.

2. Basen $C_{13}H_{12}N_4$.

1. **Diamidomethylphenazin** $NH_2.C_6H_3\langle{N \atop N}\rangle C_6H_2(CH_3).NH_2$. *Bildung.* Bei eintägigem Einleiten von Luft durch eine etwas salzsäurehaltige Lösung von salzsaurem Amidomethylindamin $C_{13}H_{14}N_4$ (s. o.) in viel Wasser (BERNTHSEN, SCHWEITZER, *A.* 236, 344). Man filtrirt heifs, lässt erkalten und fällt das Hydrochlorid durch NaCl. — Das freie Diamidomethylphenazin ist in heifsem Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus in grünglänzenden Krusten aus. Die alkoholische Lösung ist roth und fluorescirt stark gelbgrün. Liefert, mit salpetriger Säure und Alkohol, Methylphenazin $C_{13}H_{10}N_2$. — $C_{13}H_{12}N_4.HCl$. Kleine, rothe Nadeln oder Prismen. Die Lösung in konc. HCl ist königsblau und wird, auf Wasserzusatz, violett und dann roth.

2. **Toluylenroth** $N(CH_3)_2.C_{13}H_8N_2.NH_2$ s. S. 927.
3. **Base** $C_{13}H_{12}N_4$ s. S. 890.

3. Basen $C_{14}H_{14}N_4$. 1. **Cyananilin** s. Bd. II, S. 299.
2. **Toluylenviolett** s. S. 928.
3. **Tetramethyldichinoxalin** s. S. 1108.
4. **Base** $C_{14}H_{14}N_4S_2 = C_6H_4(NH.C_4H_4NS)_2$. *Bildung.* Aus ms-Oxymethylthiazol und m-Phenylendiamin (HANTZSCH, WEBER, *B.* 20, 3130). $2CH_3.C\langle{N:C.OH \atop CH.S}\rangle + C_6H_4(NH_2)_2 = C_{14}H_{14}N_4S_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 152°.

4. **Toluylenroth** $C_{15}H_{16}N_4$ s. S. 927.

5. **Benzylamincyanid** und **Isomere** $C_{16}H_{18}N_4$ s. Bd. II, S. 326, 331, 350, 358.

6. **Diphenylendiacetonhydrazin** $C_{18}H_{22}N_4$ s. S. 1110.

7. **Cumidincyanid** $C_{20}H_{26}N_4$ s. Bd. II, S. 367.

H. Basen $C_nH_{2n-16}N_4$.

1. **Diphenyltetrazin** $C_{14}H_{12}N_4$. *Bildung.* Aus Phenylhydrazin, $CHCl_3$ und KHO (RUHEMANN, *Soc.* 55, 244). — Liefert ein Tribromderivat. Wird von salpetriger Säure und Acetylchlorid nicht angegriffen. Auch Sn(+ HCl), Natrium (+ Alkohol) wirken nicht ein. Tertiäre Base. — $C_{14}H_{12}N_4.HCl$. Lange Nadeln. Verliert bei 100° oder beim Kochen mit Wasser die Säure. — $(C_{14}H_{12}N_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelbe Tafeln. Zersetzt sich gegen 300°. Schwer löslich in Alkohol.

Jodmethylat $C_{14}H_{12}N_4.CH_3J$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 214° (RUHEMANN, *Soc.* 55, 245). Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. — $C_{14}H_{12}N_4.CH_3Cl$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 244°. — $(C_{14}H_{12}N_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelber, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Bromdiphenyltetrazin $C_{14}H_{11}BrN_4$. *Bildung.* Wie das Tribromderivat (RUHEMANN, *Soc.* 55, 246). — Schmelzp.: 219—220°.

Dibromdiphenyltetrazin $C_{14}H_{10}BrN_4$. a. α-Derivat. *Bildung.* Beim Bromiren von Diphenyltetrazin (R.). — Krystalle.

b. β-Derivat. Findet sich in der essigsauren Mutterlauge von der Darstellung des Tribromderivates (R.). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol.

Tribromdiphenyltetrazin $C_{14}H_9Br_3N_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Eisessiglösung von Diphenyltetrazin (RUHEMANN, *Soc.* 55, 246). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich gegen 224°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in kochendem Eisessig.

2. **Basen** $C_{15}H_{14}N_4$ s. S. 985.

3. **p-Ditolyltetrazin** $C_{16}H_{16}N_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Formyltolylhydrazin, beim allmählichen Eintragen von alkoholischem Kali in ein Gemisch aus p-Tolylhydrazin und $CHCl_3$ (RUHEMANN, *Soc.* 55, 247). Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter H_2SO_4 gewaschen und dann verdunstet. — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Eisessig.

I. Basen $C_nH_{2n-18}N_4$.

1. **Verbindung** $C_{15}H_{12}N_4$ s. S. 985.

2. **Triamidotriphenylamin** $C_{18}H_{18}N_4 = N(C_6H_4.NH_2)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitrotriphenylamin mit salzsaurem Zinnchlorür (HEYDRICH, *B.* 18, 2157; 19, 760). — Nadeln. Schmelzp.: 230°. Die Lösung des salzsauren Salzes wird durch Eisenchlorid blau gefärbt, durch Chloranil blaugrün. $K_2Cr_2O_7$ erzeugt einen blaugrünen Niederschlag. — $C_{18}H_{18}N_4.3HCl$. Kleine Nadeln. — $(C_{18}H_{18}N_4.3HCl)_2.3PtCl_4$. Kleine Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe (H., *B.* 19, 759). — Pikrat $C_{18}H_{18}N_4.3C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine, grünlichgelbe Nadeln (H., *B.* 19, 759).

Methylderivat $C_{27}H_{39}N_4Cl_3 = N[C_6H_4.N(CH_3)_2.CH_3Cl]_3$. *Bildung.* Aus salzsaurem Triamidotriphenylamin und überschüssigem Methylalkohol bei 180—200° (HEYDRICH, *B.* 19, 760). — $[C_{27}H_{39}N_4Cl_3]_2.3PtCl_4$. Grünliches Pulver.

Triacetylderivat $C_{24}H_{24}N_4O_3 = N(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_3$. Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 240° (HEYDRICH, *B.* 18, 2157).

3. **Xylylen-p-Dimethyloxypyrimidin** $C_{18}H_{18}N_4O_2 = C_6H_4\left[-CH_2.\overset{N.C(CH_3)}{C}.N:C(OH)\right\rangle CH\Big]_2$. *Bildung.* Man übergiefst 1 Mol. salzsauren Phenylen-p-Diacetimidoäther $C_6H_4[CH_2.C(NH).OC_2H_5]_2.2HCl$ mit 2 Mol. Acetessigsäureäthylester und giebt 2 Mol. Natron (in 10procentiger Lösung) hinzu (GLOCK, *B.* 21, 2661). — Krystallinisch. Schmilzt oberhalb 250°. Ganz unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

4. **Tertiäres Amidobenzylamin** $C_{21}H_{24}N_4$ s. S. 929.

K. Basen $C_nH_{2n-20}N_4$.

1. Diimidoisatin $C_{16}H_{12}N_4O_2$ s. Bd. II, S. 1036.

2. Benzenyldiphenylazidin $C_{19}H_{18}N_4 = C_6H_5.C\langle{N.NH(C_6H_5) \atop NH.NH(C_6H_5)}$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen der Lösung von (1 Mol.) salzsaurem Benzimidoäther und (2 Mol.) Phenylhydrazin in absolutem Alkohol (PINNER, *B.* 17, 183). $C_6H_5.C(NH).OC_2H_5.HCl + 2C_2H_5.NH.NH_2 = C_{19}H_{18}N_4 + C_2H_5.OH + NH_4Cl$. — Dunkelrothe, goldglänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Benzol.

3. Carbotoluylendiphenyltetramin $C_{20}H_{20}N_4$ s. S. 912.

L. Basen $C_nH_{2n-22}N_4$.

1. Basen $C_{18}H_{14}N_4$.

1. **Phenylensafranin.** *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von p-Phenylendiamin und Anilin mit $H_2Cr_2O_7$ (BINDSCHEDLER, *B.* 16, 871). $C_6H_4(NH_2)_2 + 2C_6H_5.NH_2 + O_2 = C_{18}H_{14}N_4 + 4H_2O$. — Metallglänzend. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Geht durch Reduktion in Leukophenylensafranin $C_{18}H_{18}N_4$ über. — $C_{18}H_{14}N_4.HCl$. Sehr hygroskopisch. — $(C_{18}H_{14}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag. — $C_{18}H_{14}N_4.HNO_3$. Grüne, mikroskopische, orthorhombische Blättchen.

Dimethylphenylensafranin $C_{20}H_{18}N_4$. *Bildung.* Bei der Oxydation eines Gemenges von (1 Mol.) Dimethyl-p-Phenylendiamin und (2 Mol.) Anilin mit $K_2Cr_2O_7$ (BINDSCHEDLER, *B.* 16, 869). $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2 + 2C_6H_5.NH_2 + O_4 = C_{20}H_{18}N_4 + 4H_2O$. — $C_{20}H_{18}N_4.HCl$. — $(C_{20}H_{18}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{20}H_{18}N_4.HNO_3$. Schwer löslich.

2. **Phenosafranin** $C_{18}H_{16}N_4O = C_{18}H_{14}N_4 + H_2O$. *Bildung.* Durch Erwärmen der neutralen Lösung eines Gemisches aus 1 Mol. p-Phenylendiamin und 2 Mol. Anilin oder von gleichen Molekülen Anilin und p-Diamidodiphenylamin $NH(C_6H_4.NH_2)_2$ mit $K_2Cr_2O_7$ (NIETZKI, *B.* 16, 466). Beim Erhitzen eines Gemisches von salzsaurem p-Amidoazobenzol, Nitrobenzol, Eisenfeilen und der theoretischen Menge HCl (BARBIER, VIGNON, *Bl.* 48, 772). $NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_5 + C_6H_5.NO_2 + H_2 + HCl = C_{18}H_{15}N_4Cl + 2H_2O$. — Die freie Base, aus dem Sulfat mit Baryt abgeschieden, besitzt (bei 100° getrocknet) die Formel $C_{18}H_{16}N_4O$, geht aber, bei wiederholtem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, in $C_{18}H_{14}N_4$ über (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1593). Sie löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Beim Behandeln mit Aethylnitrit entsteht die Base $C_{18}H_{13}N_3$. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in NH_3 und Safranol $C_{18}H_{12}N_2O_2$ (S. 1115). Wird von Zinkstaub und NH_3 in eine Base $C_{18}H_{19}N_3O$ (S. 1115) übergeführt. Wird von koncentrirter Schwefelsäure grün, von etwas verdünnter Säure oder von konc. HCl blau gefärbt. Liefert ein Diacetylderivat. Starke Base; die einsäurigen Salze werden durch Alkalien nicht zerlegt. — $C_{18}H_{15}N_4.Cl = {NH_2.C_6H_4 \atop NN_2.C_6H_3}\rangle{NCl.C_6H_4 \atop N}$ (WITT, *B.* 19, 3123). Kantharidengrüne, flache Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird aus der wässerigen Lösung, durch HCl, fast völlig ausgefällt. — $(C_{18}H_{16}N_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Rother, käsiger Niederschlag, der sich rasch in goldglänzende Blättchen umwandelt. — $C_{18}H_{15}N_4.NO_3$. Gleicht dem salzsauren Salze. Fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

Nach BARBIER und VIGNON (*Bl.* 48, 339) entsteht, bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und p-Phenylendiamin, zunächst ein blauer, sehr unbeständiger Körper, der sich bei 100° sofort in Phenosafranin umwandelt. $C_6H_4(NH_2)_2 + NH_2.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5.HCl = {NH(C_6H_5).NCl \atop NH_2.C_6H_3N}\rangle C_6H_4 = {NH_2.C_6H_4.NCl \atop NH_2.C_6H_3N}\rangle C_6H_4$. Durch Zn und HCl zerfällt dieser blaue Körper, bei niederer Temperatur, in Anilin und Leukoamidophenazin. ${NH(C_6H_5).NCl \atop NH_2.C_6H_3N}\rangle C_6H_4 + H_4 = C_6H_5.NH_2 + NH_2.C_6H_3\langle{NH \atop NH}\rangle C_6H_4 + HCl$. Leukoamidophenazin wird durch Luft langsam zu Amidophenazin $NH_2.C_6H_3\langle{N \atop N}\rangle C_6H_4$ oxydirt, dessen Hydrochlorid violettrothe Nadeln bildet und ein Platinsalz $(C_{12}H_9N_3.HCl)_2.PtCl_4$ liefert. Von Zn (und verdünnter HCl) wird Amidophenazin wieder in Leukoamidophenazin

umgewandelt. Oxydirt man ein Gemisch von Leukoamidophenazin und salzsaurem Anilin, bei niederer Temparatur, so resultirt wieder der blaue Körper $\begin{matrix} NH(C_6H_5).NCl \\ NH_2.C_6H_3.N \end{matrix} > C_6H_4$.

Dimethylphenosafranin $C_{20}H_{19}N_4Cl = C_6H_4 < \begin{matrix} N.C_6H_3.N(CH_3)_2 \\ NCl—C_6H_4.NH_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Entsteht, neben Tetramethyldiamidoazobenzol, beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin mit Anilin (BARBIER, VIGNON, *Bl.* 48, 637). $3C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.HCl + 2C_6H_5.NH_2 = C_{20}H_{19}N_4Cl + N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2 + 2HCl + 3H_2O$.

Aethylsafranine $C_{20}H_{18}N_4$. a. α-Derivat. *Bildung.* Man löst die salzsauren Salze aus 12,7 g Anilin und 10,4 g Aethyl-p-Phenylendiamin $NH(C_2H_5).C_6H_4.NH_2$ in 700 ccm H_2O, giebt etwas Eisessig hinzu, erhitzt zum Kochen und tröpfelt 400 ccm einer Lösung von 40 g $K_2Cr_2O_7$ in 1 l Wasser hinzu. Man übersättigt mit Kalkmilch, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus (SCHWEITZER, *B.* 19, 151). — Kantharidengrüne, amorphe Masse. — Das Nitrat ist amorph, bronzeglänzend. — $(C_{20}H_{18}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkle, metallglänzende Nädelchen. Schwer löslich.

b. β-Derivat. *Bildung.* Man löst die salzsauren Salze von 10,8 g p-Phenylendiamin, 7,7 g Anilin und 12,3 g Aethylanilin in 500 g H_2O, giebt etwas Eisessig hinzu, erhitzt zum Kochen und tröpfelt 340 ccm einer Lösung von 60 g $K_2Cr_2O_7$ in 1 l Wasser hinzu (SCHWEITZER, *B.* 19, 152). — Gleicht dem α-Aethylsafranin. — Das Nitrat ist eine dunkelgrüne, krystallinische Masse. $(C_{20}H_{18}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelviolettes, glänzendes Krystallpulver. Sehr schwer löslich.

Diäthylphenosafranin $C_{22}H_{24}N_4$ oder $C_{22}H_{23}N_4Cl = C_6H_5.N < \begin{matrix} C_6H_3.N.(C_2H_5)_2Cl \\ >N \\ C_6H_3.NH_2 \end{matrix}$ (?).
a. α-Derivat. *Bildung.* Bei der Oxydation eines Gemenges aus (a-)Diäthyl-p-Phenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$ und 2 Mol. Anilin mit $K_2Cr_2O_7$ (NIETZKI, *B.* 16, 470). Die alkoholische Lösung fluorescirt. Liefert ein Monoacetylderivat. $(C_{22}H_{24}N_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 190°). Grüne Nadeln.

b. β-Derivat. *Bildung.* Bei der Oxydation eines Gemenges von (1 Mol.) p-Phenylendiamin, 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Diäthylenanilin mit $K_2Cr_2O_7$ (NIETZKI). — Gleicht dem α-Derivat, nur ist das salzsaure Salz viel leichter löslich in salzsäurehaltigem Wasser, als das Salz des α-Derivates. — $(C_{22}H_{24}N_4.2HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Grüne Nadeln.

Tetraäthylphenosafranin $C_{26}H_{32}N_4$ oder $C_{26}H_{31}N_4Cl = C_6H_5.N < \begin{matrix} C_6H_3.N.(C_2H_5)_2Cl \\ >N \\ C_6H_3.N(C_2H_5) \end{matrix}$ (?).
Bildung. Bei der Oxydation eines Gemenges von Diäthyl-p-Phenylendiamin $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.NH_2$, Anilin und Diäthylanilin mit $K_2Cr_2O_7$ (NIETZKI). Wird leichter rein erhalten durch Erhitzen einer wässerigen Lösung des zunächst entstehenden grünen Oxydationsproduktes eines Gemenges von Diäthyl-p-Phenylendiamin und Diäthylanilin mit salzsaurem Anilin und etwas $K_2Cr_2O_7$. — Verhält sich gegen H_2SO_4 wie Phenosafranin. Wird von salpetriger Säure und Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. — $(C_{26}H_{32}N_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Diacetylphenosafranin $C_{22}H_{20}N_4O_2 = C_{18}H_{14}N_4(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Phenosafranin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (NIETZKI, *B.* 16, 468). — $C_{22}H_{20}N_4O_2.HCl$. Metallglänzende, braune Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in schwacher, alkoholischer Natronlauge mit violettrother Farbe. — $C_{22}H_{20}N_4O_2.HJ$.

α-Diäthylacetylphenosafranin $C_{24}H_{26}N_4O = C_{18}H_{13}N_4(C_2H_5)_2(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem α-Diäthylphenosafranin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (NIETZKI). — Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich und wird daraus, durch NaCl, in braunschillernden Nadeln gefällt. Die alkoholische Lösung fluorescirt nicht. Wird durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Essigsäure und Diäthylsafranin übergeführt. — $(C_{24}H_{26}N_4O.HCl)_2.PtCl_4$.

Diazophenosafraninchlorid $C_{18}H_{15}N_5Cl_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen, mit HCl angesäuerten, Lösung von Phenosafranin mit verdünnter Natriumnitritlösung (NIETZKI). — Giebt eine blaue Lösung. — $C_{18}H_{15}N_5Cl_2.2AuCl_3$. Feine, grünlichgraue Nadeln. Entwickelt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, zwei Atome Stickstoff.

Diazodiäthylphenosafraninchloride $C_{22}H_{23}N_5Cl_2$. a. α-Derivat. Eine Lösung von α-Diäthylphenosafranin in salzsäurehaltigem Wasser färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit, grünlichblau. Sie liefert mit $PtCl_4$ das in fast schwarzen Nadeln krystallisirende Salz $C_{22}H_{23}N_5Cl_2.PtCl_4$.

b. β-Derivat. *Bildung.* Aus salzsaurem β-Diäthylphenosafranin und $NaNO_2$ (NIETZKI). — $C_{22}H_{23}N_5Cl_2.PtCl_4$. Kupferschillernd.

Safranol $C_{18}H_{12}N_2O_2 = C_{18}H_{10}N_2(OH)_2$. *Bildung.* Bei dreitägigem Kochen von salzsaurem Phenosafranin mit überschüssigem, alkoholischem Kali (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1593). $C_{18}H_{15}N_4Cl + KHO + H_2O = KCl + 2NH_3 + C_{18}H_{12}N_2O$. Man verjagt den Alkohol durch Abdampfen mit Wasser und fällt den Rückstand durch Essigsäure. Wird aus der alkalischen Lösung, durch HCl, in messingfarbenen Nadeln gefällt. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Leicht löslich mit karminrother Farbe in Natronlauge und in konc. NH_3.

Diacetat $C_{22}H_{16}N_2O_4 = C_{18}H_{20}N_2(C_2H_3O_2)_2$. Gelbe, metallglänzende Blättchen (NIETZKI, OTTO). Unlöslich in NH_3.

Verbindung $C_{18}H_{19}N_3O$. *Bildung.* Bei dreitägigem Kochen von Phenosafraninsalz mit Zinkstaub und HCl (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1595). Man übersättigt mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Aether, Benzol und in heifsem Wasser. Wird von Aethylnitrit in die Verbindung $C_{18}H_{18}N_2O$ umgewandelt.

Acetylderivat $C_{20}H_{21}N_3O_2 = C_{18}H_{18}N_3O.C_2H_3O$. Breite Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 173° (NIETZKI, OTTO). — $(C_{20}H_{21}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelber Niederschlag.

Verbindung $C_{18}H_{18}N_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln der Verbindung mit $H_{18}H_{19}N_3O$ mit Aethylnitrit (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1596). — Breite Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 117°. Liefert kein Acetylderivat. — $(C_{18}H_{18}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Schwer lösliche Krystalle.

2. Basen $C_{20}H_{18}N_4$.

1. **Parasafranin.** *Bildung.* Beim Kochen von Mauveïn mit verdünnter Essigsäure und allmählich zugesetztem Bleisuperoxyd (PERKIN, *Soc.* 35, 728). Man fällt die Lösung mit überschüssigem Natron, kocht das Filtrat mit etwas Zinkpulver und Kreide, filtrirt und fällt das Filtrat mit Salzsäure und NaCl. Den Niederschlag löst man in Kalilauge und fällt die Lösung wieder mit HCl und NaCl. — $C_{20}H_{18}N_4.HCl$. Undeutliche, braunrothe Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_{20}H_{18}N_4.HJ$. In Alkohol weniger löslich als das salzsaure Salz. — $C_{20}H_{18}N_4.HNO_3$. Lange Nadeln mit dunkelgrünem Metallglanz (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und nicht sehr leicht in kaltem Alkohol.

2. **Tetramidoisodinaphtyl** $C_{20}H_{10}(NH_2)_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine Eisessiglösung von Tetranitroisodinaphtyl (STAUB, SMITH, *Soc.* 47, 106). — Gräuliches, amorphes Pulver (aus Toluol). Schmilzt unter Zersetzung bei 164—167°. Wenig löslich in Alkohol, etwas mehr in Toluol und Eisessig.

3. Basen $C_{21}H_{20}N_4$.

1. **Dibenzenyltoluylenamidin** $\left(C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown NH\end{smallmatrix}\right)_2.C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von einfach salzsaurem m-Toluylendiamin mit Benzonitril auf 180—190° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1759). — Scheidet sich aus den Lösungen ölig aus und erstarrt langsam amorph. Ungemein löslich in Alkohol. — Das salzsaure Salz krystallisirt nicht. Es löst sich wenig in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{20}N_4.2HCl.PtCl_4$.

2. **Safranin.** *Bildung.* Wird erhalten beim Behandeln von o-Toluidin mit salpetriger Säure und Oxydiren des gebildeten Azokörpers durch $K_2Cr_2O_7$ (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 527). Nach WITT (*B.* 10, 874) entsteht das Safranin durch die Spaltung von Amidoazo-o-Toluol, bewirkt durch eine kleine Menge salzsauren Toluidins. $2C_7H_7.N_2.C_7H_6(NH_2) = C_{21}H_{20}N_4 + CH_3.C_6H_3(NH_2)_2$ (p-Toluylendiamin). Ein Oxydationsmittel ist daher nicht gerade erforderlich. Das hierbei als Nebenprodukt erhaltene p-Toluylendiamin liefert, wenn man die heifsen Lösungen von 1 Mol. seines salzsauren Salzes und von 2 Mol. salzsauren o- oder p-Toluidins mit $K_2Cr_2O_7$ versetzt, viel Safranin (WITT, *B.* 12, 939; BINDSCHEDLER, *B.* 13, 207). — Die Handelswaare besteht aus salzsaurem Safranin, das man durch Umkrystallisiren aus siedendem, salzsäurehaltigem Wasser rein erhält. — Die freie Base bildet rothbraune Krystalle, die, nach dem Trocknen bei 100°, einen schwachen, ins Grüne spielenden Metallglanz annehmen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Uebergiefst man die Salze mit Vitriolöl, so entsteht eine blaue Lösung, die auf tropfenweisen Zusatz von Wasser erst grün und zuletzt violett wird (charakteristisch). — $C_{21}H_{20}N_4.HCl$. Feine, röthliche Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Salzlösungen. Die alkoholische Lösung ist rothgelb gefärbt und fluorescirt. Absorptionsspektrum der verschiedenen Saf-

raninlösungen (in H_2SO_4): LANDAUER, *B.* 11, 1772. — $(C_{21}H_{20}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothes, krystallinisches Pulver; fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_{21}H_{20}N_4.HNO_3$. Rothbraune Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — Pikrat $C_{21}H_{20}N_4.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braunrothe Nadeln; unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

4. **Tetramethylphenylensafranin** $C_{22}H_{22}N_4$ od. $C_{22}H_{22}N_4.HCl = C_6H_5.N\langle{}^{C_6H_3.N(CH_3)_2Cl}_{C_6H_3.N(CH_3)_2}\rangle N$. *Bildung.* Bei der Oxydation eines Gemenges von Dimethylphenylengrün $C_{16}H_{19}N_3$ und Anilinacetat mit $K_2Cr_2O_7$, bei Siedehitze (BINDSCHEDLER, *B.* 16, 867). $C_{16}H_{19}N_3 + C_6H_5.NH_2 + O_2 = C_{22}H_{22}N_4 + 2H_2O$. — $C_{22}H_{22}N_4.HCl$. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{22}H_{22}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser. — $C_{22}H_{22}N_4.HNO_3 + H_2O$. Lange, bräunlichviolette Krystalle.

M. Basen $C_nH_{2n-24}N_4$.

Basen $C_{20}H_{16}N_4$.

1. **Diamidoazonaphtalin** s. d. 2. **Diamidodiphenylchinoxalin** s. S. 1108.

N. Basen $C_nH_{2n-26}N_4$.

1. **Aribin** $C_{23}H_{20}N_4$ s. S. 477.

2. **Carbonitrotetraimidobenzol** $C_{25}H_{20}N_8O_8$ s. Bd. II, S. 263.

3. **Oktomethyltetramidotetraphenyläthan** $C_{34}H_{42}N_4 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Acetylentetrabromid mit Dimethylanilin (SCHOOP, *B.* 13, 2199). — Säulenförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°; Siedep.: 300°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Benzol, weniger leicht in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Liefert, bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Chromsäure u. s. w., Chinon. — $C_{34}H_{42}N_4.4HCl.2PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag; zersetzt sich bei 100°. — Pikrat $C_{34}H_{42}N_4.C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelbe, glänzende Schuppen. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

O. Basen $C_nH_{2n-28}N_4$.

1. **Pseudomauveïn** $C_{24}H_{20}N_4$ s. S. 430.

2. **Methyldiphenylaminazylin** $C_{26}H_{24}N_4$ s. d.

3. **Aethyldiphenylaminazylin** $C_{28}H_{28}N_4$ s. d.

P. Basen $C_nH_{2n-30}N_4$.

1. **Base** $C_{24}H_{18}N_4$ s. Hydrazophenylen Bd. II, S. 123.

2. **Mauveïn** $C_{27}H_{24}N_4$ s. S. 430.

3. **Base** $C_{29}H_{28}N_4$. *Bildung.* Das salzsaure Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von Acetanilid mit Succinylchlorid $C_4H_4O_2.Cl_2$ und Chloroform auf 100° (HÜBNER, *B.* 10, 2165). — Die freie Base bildet in Wasser wenig lösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 132—133°. — $C_{29}H_{28}N_4.2HCl$. Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{29}H_{28}N_4(HNO_3)_2$. In Wasser weniger löslich als das Hydrochlorid.

Q. Base $C_nH_{2n-32}N_4$.

Base $C_{28}H_{24}N_4$ s. Bd. II, S. 313.

R. Base $C_nH_{2n-36}N_4$.

Azophenin $C_{30}H_{24}N_4 = (NH.C_6H_5)_2.C_6H_2(N.C_6H_5)_2$ (N : NH : N : NH = 1 : 3 : 4 : 5) (?). *Bildung.* Entsteht, neben Oxyazobenzol und einem dritten Körper, beim Erwärmen von p-Nitrosophenol mit Anilinacetat auf 100° (KIMICH, *B.* 8, 1028). Wird in gröfserer Menge erhalten durch 24stündiges Erhitzen von p-Nitrosophenol mit salzsaurem Anilin auf 100° (WITT, THOMAS, *Soc.* 43, 115). Bei 24stündigem Erhitzen von 2 Thln. Amidoazobenzol mit 4 Thln. Anilin und 1 Thl. salzsaurem Anilin auf 80—90° (WITT, THOMAS; WITT, *B.* 20, 1539). Man fällt das gebildete Azophenin durch starken Alkohol, wäscht den

Niederschlag mit wässerigem Alkohol und krystallisirt ihn aus kochendem Anilin um. Entsteht ferner: beim Erhitzen von Nitrosodiphenylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 120—125° (WITT, *B.* 10, 1311). Beim Erhitzen von Chrysoïdin mit Anilin auf 100°; durch Erhitzen von Phenylamidoazobenzol mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 80—90°; beim Erwärmen von Nitrosodimethylanilin (oder Nitrosodiäthylanilin) mit Anilin und Eisessig auf 80° (WITT, *B.* 20, 1539). Entsteht, neben p-Amidodiphenylamin, beim Erhitzen von Nitrosomethylanilin oder Nitrosoäthylanilin mit salzsaurem Anilin und Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2480). Beim Erwärmen von 100 g p-Nitrosophenylanilin $C_6H_4(NO).NH.C_6H_5$ mit 100 g salzsaurem Anilin und 400 g Anilin auf 60—70° (IKUTA, *A.* 243, 285). Bei kurzem Schmelzen von Chinonanilid $(NH.C_6H_5)_2.C_6H_2.O_2$ mit Anilin und salzsaurem Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 683). Aus p-Nitrosoanilin $C_6H_4(NO).NH_2$ mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 80—100° (F., H., *B.* 21, 686). Entsteht, neben p-Diphenyldiphenylendiamin, beim Erwärmen von 1 Thl. Diphenyl-p-Azophenylen mit 15—20 Thln. Anilin auf 110° (BANDROWSKI, *M.* 9, 417). $3C_{18}H_{14}N_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{30}H_{24}N_4 + 2C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$. — *Darstellung.* Man erhitzt 8—10 Stunden lang auf dem Wasserbade 100 g p-Nitrosodiphenylamin mit 500 g Anilin und 100 g salzsaurem Anilin. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach einander mit Wasser, verdünntem Alkohol und absolutem Alkohol gewaschen und aus Toluol umkrystallisirt (FISCHER, HEPP). — Granatrothe Blättchen. Monokline Nadeln (aus Anilin) (LEHMANN, *J.* 1882, 369). Schmelzp.: 236—237° (W., TH.). Unlöslich in Alkohol, Aether und Alkalien; löslich in $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe, die bei 300° plötzlich himmelblau wird. Giebt kein Acetylderivat. Zerfällt bei 3stündigem Erhitzen auf 360° in Anilin, einen blauen Farbstoff Fluorindin u. s. w. Die Sulfonsäure des Azophenins liefert bei 300° Fluorindinsulfonsäure. Wird von alkoholischem $(NH_4)_2S$ bei 140° zu Hydroazophenin $C_{36}H_{31}N_5$ reducirt. Liefert, beim Erhitzen mit Sn und HCl, Anilin und p-Phenylendiamin. Wird, beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure, in Anilidooxychinonanilidäthyläther $C_2H_5O.C_6H_2(NH.C_6H_5)\langle^{O}_{N.C_6H_5}$ (s. Bd. III, S. 170) umgewandelt. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Alkohol und H_2SO_4, in Anilin und Dianilidochinon (s. Bd. III, S. 165).

Chlorazophenin $C_{30}H_{23}ClN_4$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erwärmen auf 70—80° von 2 Thln. p-Chlor-p-Nitrosodiphenylamin (Schmelzp.: 143°) mit 6 Thln. Anilin und 1,1 Thl. salzsaurem Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 481; IKUTA, *A.* 243, 289). — Glänzende, rothe Blättchen (aus Xylol). Schmelzp.: 230°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Toluol.

Trichlorazophenin $C_{30}H_{21}Cl_3N_4$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. Nitrosodiphenylamin in ein auf 70° erwärmtes Gemisch aus 1 Thl. salzsaurem p-Chloranilin und 5 Thln. p-Chloranilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 677). — Braunrothe Prismen. Schmelzp.: 246°.

Tetrachlorazophenin $C_{30}H_{20}Cl_4N_4$. *Bildung.* Aus p-Chloranilin und Nitrosophenol (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 678). — Rothe Prismen (aus Xylol). Schmelzp.: 265°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol.

Tetrabromazophenin $C_{30}H_{20}Br_4N_4$ (?). *Bildung.* Aus p-Bromanilin und salzsaurem Nitrosodiphenylamin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2481; 21, 682; IKUTA, *A.* 243, 85). — Schmelzp.: 243°.

Hydrazophenin $C_{30}H_{26}N_4$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 140° von 2—3 g Azophenin mit 20 ccm koncentrirtem, alkoholischem $(NH_4)_2S$ und 10 g Toluol (FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2483). — Nadeln. Schmelzp.: 173—174°. Fast unlöslich in HCl.

p-Azotoluin $C_{30}H_{36}N_4$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Phenolazotoluol, beim Erwärmen von p-Nitrosophenol mit p-Toluidinacetat (KIMICH, *B.* 8, 1031). Aus p-Nitrosodiphenylamin und p-Toluidin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2480; IKUTA, *A.* 243, 286). — Rothe Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 238° (I.).

S. Basen $C_nH_{2n-38}N_4$.

1. Phenylsafranin $C_{28}H_{18}N_4$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, durch 2stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade von 10 g Nitrosodiphenylamin mit 1 l Wasser und 12 g salzsaurem Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 2620). Man filtrirt heiſs, versetzt das heiſse Filtrat mit NH_3 und leitet CO_2 ein. Das gefällte Carbonat wird in heiſser verdünnter HCl gelöst und die filtrirte Lösung abermals mit NH_3 und CO_2 gefällt. — $C_{28}H_{18}N_4.HCl$ (bei 100°). Bronzeglänzende Nadeln. — $C_{28}H_{18}N_4.H_2CO_3 + H_2O$. Bronzeglänzende Prismen.

Identisch mit Pseudomauveïn $C_{24}H_{20}N_4$ (?) (S. 430).

2. **Tetraphenylglykosin** $C_{30}H_{22}N_4O$ s. Diketone S. 142.

T. Base $C_nH_{2n-40}N_4$.

Magdalaroth $C_{30}H_{20}N_4$ s. Azonaphtalin.

U. Base $C_nH_{2n-46}N_4$.

Tetraphenyldichinoxalin $C_{34}H_{22}N_4$ s. S. 1108.

V. Base $C_nH_{2n-48}N_4$.

Base $C_{42}H_{36}N_4$ s. Bd. II, S. 742.

W. Base $C_nH_{2n-54}N_4$.

Verbindung $C_{40}H_{26}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C:N \\ C_6H_5.C:N \end{matrix}\!\!>C_6H_3.C_6H_3\!<\!\begin{matrix} N.C.C_6H_5 \\ N.C.C_6H_5 \end{matrix}$ ($N_2 : C_6H_3 : C_6H_3 : N_2 = 3:4:1 : 1':3':4'$). *Bildung.* Beim Versetzen einer Eisessiglösung von (2 Mol.) Benzidin mit (1 Mol.) Diamidobenzidinacetat (BRUNNER, WITT, *B.* 20, 1026). — Krystalle (aus Phenol + Eisessig). Schmilzt nicht bei 270°; verkohlt in höherer Temperatur. Unlöslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Phenol. Löst sich in Vitriolöl mit fuchsinrother Farbe, auf Zusatz von Wasser wird die Lösung erst gelb, und dann fällt die Verbindung $C_{40}H_{26}N_4$ nieder. Bildet ein Sulfat.

XXX. Basen mit fünf Atomen Stickstoff.

1. **Pentaamidobenzol** $C_6H_{11}N_5 = C_6H(NH_2)_5$. *Bildung.* Durch Reduktion von Trinitro-m-phenylendiamin mit Sn und Salzsäure (BARR, *B.* 21, 1547). — $C_6H_{11}N_5.3HCl$. Feine Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Pentacetylamidobenzol $C_{16}H_{21}N_5O_5 = C_6H(NH.C_2H_3O)_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Pentaamidobenzolhydrochlorid mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (BARR, *B.* 21, 1547). — Amorphes, unlösliches Pulver.

Pentaamidobenzol (?). *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dinitrotriamidobenzol (dargestellt aus s-Tribromdinitrobenzol und NH_3) mit Sn und HCl (PALMER, JACKSON, *B.* 21, 1706). — $C_6H_{11}N_5.3HCl$. Mikroskopische Krystalle.

2. **Pentaamidotoluol** $C_7H_{13}N_5 = CH_3.C_6(NH_2)_5$. *Bildung.* Aus Trinitro-s-Toluylendiamin mit Sn und HCl (PALMER, *B.* 21, 3501). — $C_7H_{13}N_5.3HCl$. Mikroskopische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Die wässerige Lösung färbt sich, beim Stehen, blau. $FeCl_3$ bewirkt eine schwarze Fällung. — $(C_7H_{13}N_5.3HCl)_2.3PtCl_4$. Schwarze Krystalle.

3. **Phenylguanylguanidin** $C_8H_{11}N_5$ s. Bd. II, S. 264.

4. **Triamidoazobenzol** $C_{12}H_{13}N_5$ s. d.

5. **Triamidophenazin** $C_{12}H_{11}N_5$ s. S. 1089.

6. **Diphenylguanylguanidin** $C_{14}H_{11}N_5$ s. Bd. II, S. 264.

7. **Dekamethylpentamidopentaphenyläthylen** $C_{42}H_{51}N_5 + H_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_5.C_2H + H_2O$. *Bildung.* Bei allmählichem Versetzen eines Gemenges von Chloral und Dimethylanilin mit Chlorzink, in der Kälte (O. FISCHER, *A.* 206, 120). — Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Alkohol und Aether. Starke Base.

8. **Anilinschwarz** $C_{30}H_{25}N_5$ (?) s. S. 428.

9. **Indulin** (3B) $C_{30}H_{23}N_5$. *Bildung.* Das salzsaure Salz dieser Base entsteht bei 12stündigem Erhitzen eines Gemenges von 2 Thln. Amidoazobenzol, 4 Thln. Anilin und 1 Thl. salzsaurem Anilin auf 125—130° (WITT, THOMAS, *Soc.* 43, 116). Man fällt das Produkt mit Alkohol, wäscht den Niederschlag mit Wasser und krystallisirt ihn aus einem Gemenge von Anilin und salzsaurem Anilin um. Beim Erhitzen von Phenylamidoazobenzolsulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH(C_6H_5)$ mit Anilin entstehen glatt Indulin

und p-Anilinsulfonsäure (WITT, *B.* 17, 75). Die freie Base, aus dem Hydrochlorid durch alkoholisches Natron abgeschieden, krystallisirt aus Alkohol in schwarzen Krystallwarzen, die erst bei 120° allen Alkohol abgeben. Löslich in Alkohol und Anilin mit Purpurfarbe. — $C_{30}H_{23}N_5.HCl$. Glänzende, braune Blättchen. Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in heifsem, sehr leicht in Anilin. Liefert, beim Glühen mit CaO, Anilin, Diphenylamin und Carbazol (WITT, *B.* 20, 1541).

Indulin (6 B) $C_{36}H_{27}N_5$. *Bildung.* Das salzsaure Salz dieser Base entsteht, wenn ein Gemenge von 100 Thln. Amidoazobenzol, 130 Thln. salzsaurem Anilin und 300 Thln. Anilin 4–5 Stunden lang auf 110° erhitzt wird und dann, nach Zusatz von 65 Thln. salzsaurem Anilin, noch 24 Stunden auf 165–170° erhitzt wird (WITT, THOMAS, *Soc.* 43, 117). Das ausgeschiedene Salz wird durch alkoholisches Natron zerlegt. — Metallglänzende, grüne Nadeln (aus Anilin). Die Lösung in Anilin ist dunkelpurpurblau. $C_{36}H_{27}N_5.HCl$. Grüne Krystalle. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sehr wenig löslich in Anilin; mäfsig löslich in Phenol und Vitriolöl mit intensiv blaugrüner Farbe. Verliert HCl beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol.

10. Base $C_{19}H_{41}N_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Amido-p-Azotoluol $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).NH_2$ mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 90–100° (NÖLTING, WITT, *B.* 17, 82). — Granatrothe, flache Nadeln (aus Anilin). Schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung. Löslich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Ganz unlöslich in Alkohol und Aether.

11. Phenylanilinschwarz $C_{36}H_{29}N_5$ s. S. 429.

XXXI. Basen mit sechs Atomen Stickstoff.

1. **Tetramidodiphenazin** $C_{12}H_{12}N_6$ s. S. 1108.

2. **Hexamidoditolyl** $C_{14}H_{20}N_6$.
Diacethexamidoditolyl $C_{18}H_{24}N_6O_2 + 3H_2O = NH(C_2H_3O).C_6H(NH_2)_2(CH_3).C_6H(NH_2)_2(CH_3).NH.C_2H_3O + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Aethenyldinitrotetramidoditolyl mit Sn und HCl (BANKIEWICZ, *B.* 21, 2409). — Krystalle. Schmelzp.: 196°. Fast unlöslich in Wasser, äufserst löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol. — $C_{18}H_{24}N_6O_2.2HCl + 2H_2O$. Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser. — Pikrat $C_{18}H_{24}N_6O_2 + 2C_6H_3(NO_2)_3O$. Niederschlag; granatrothe Nadeln (aus Weingeist).

3. **Base** $C_{15}H_{16}N_6$ s. Bd. II, S. 315.

4. **Benzildiguanyl** $C_{16}H_{16}N_6$ s. S. 142.

5. **Phenanthrenchinondiguanyl** $C_{16}H_{14}N_6$ s. S. 245.

6. **Tetraphenylmelamin** $C_{27}H_{22}N_6$ s. Bd. II, S. 264.

7. **Tetraphenyltoluylenguanidin** s. S. 926.

8. **Base** $C_{34}H_{28}N_6O_4$ s. S. 909.

9. **Base** $C_{27}H_{34}N_6O_4$ s. S. 926.

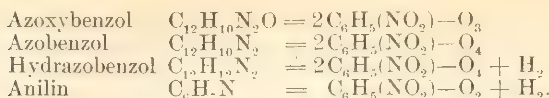
10. **Triönanthylidendirosanilin** $C_{61}H_{74}N_6$ s. Bd. II, S. 697.

XXXII. Base mit acht Atomen Stickstoff.

Carboamidotetraimidobenzol $C_{25}H_{28}N_8$ s. S. 899.

XXXIII. Azoxyverbindungen.

Das Anilin und seine Homologen sind nur das Endprodukt der Reduktion der Nitroderivate $C_nH_{2n-7}.NO_2$. Unterwirft man Nitrokörper einer gemäfsigten Reduktion, so wird der Sauerstoff der Nitrogruppe allmählich entzogen, und auch die Anlagerung von Wasserstoff erfolgt nur stufenweise. Es entstehen die Zwischenprodukte: Azoxy-, Azo- und Hydrazoderivate. So liefert das Nitrobenzol durch allmählich fortschreitende Reduktion:

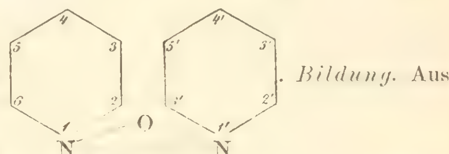


Azoxybenzol	$C_{12}H_{10}N_2O$	$= 2C_6H_5(NO_2)-O_3$
Azobenzol	$C_{12}H_{10}N_2$	$= 2C_6H_5(NO_2)-O_4$
Hydrazobenzol	$C_{12}H_{12}N_2$	$= 2C_6H_5(NO_2)-O_4 + H_2$
Anilin	C_6H_7N	$= C_6H_5(NO_2)-O_2 + H_2$.

A. Azoxyderivate der Kohlenwasserstoffe.

Die Azoxyderivate $C_nH_{2n-14}N_2O = \frac{C_nH_{2n-7}N}{C_nH_{2n-7}N}\!\!>\!O$ entstehen durch Behandeln der Nitroderivate $C_nH_{2n-7}.NO_2$ mit alkoholischer Kalilösung oder mit Natriumamalgam. Durch Reduktionsmittel werden sie schliefslich in die Basen $C_nH_{2n-7}.NH_2$ übergeführt. Sie sind gelb oder roth gefärbt, indifferent, nicht flüchtig. Von Chlor oder Brom werden sie, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht angegriffen, nur mit koncentrirter Salpetersäure entstehen Nitroderivate. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Chlornitro-, Bromnitrokohlenwasserstoffe u. s. w. entstehen gechlorte, gebromte u. s. w. Azoxyderivate.

1. Azoxybenzol $C_{12}H_{10}N_2O = (C_6H_5)_2N_2O =$



. *Bildung.* Aus Nitrobenzol und alkoholischem Kali (ZININ, *J. pr.* 36, 93); aus Nitrobenzol und Natriumamalgam (ALEXEJEW, *Bl.* 1, 324). Aus Azobenzol mit Essigsäure und CrO_3 bei 150—250° (PETRIEW, *B.* 6, 557). Beim Behandeln von Anilin mit alkoholischer Chamäleonlösung, neben Azobenzol (GLASER, *Z.* 1866, 308). — *Darstellung.* Die Lösung von 10 Thln. Natrium in 250 Thln. Methylalkohol wird mit 30 Thln. Nitrobenzol versetzt, 5 bis 6 Stunden lang gekocht und dann der Methylalkohol abdestillirt (KLINGER, *B.* 15, 186; vgl. RASENACK, *B.* 5, 364; SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 328). — Man versetzt allmählich eine alkoholische Lösung von 400 g Nitrobenzol mit 5824 g Natriumamalgam (3,8 % Natrium enthaltend). Man verdünnt mit Wasser und destillirt, wodurch Nitrobenzol und etwas Azoxybenzol übergehen (MOLTSCHANOWSKY, *Ж.* 14, 224). — Lange, gelbe, rhombische (BODEWIG, *J.* 1879, 465) Nadeln. Schmelzp.: 36°. Molek. Verbrennungswärme (bei konstantem Vol.) = 1529,600 Cal. (PETIT, *Ph. Ch.* 2, 557). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. 100 Thle. einer bei 16° gesättigten Lösung in absolutem Alkohol halten 17,5 Thle. Azoxybenzol (MOLTSCHANOWSKY). Zerfällt bei der Destillation in Anilin und Azobenzol. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, in Hydrazobenzol über (ALEXEJEW). Mit Zinnchlorür entsteht, in alkoholischer Lösung, fast nur Anilin (SCHMIDT, SCHULTZ). Schweflige Säure erzeugt, in einer alkoholischen Lösung von Azoxybenzol, einen Niederschlag von schwefelsaurem Benzidin $C_{12}H_{12}N_2.H_2SO_4$. PCl_5 bildet Azobenzol (WERIGO, *A.* 165, 202). PBr_5 wirkt auf eine ätherische Lösung von Azoxybenzol unter Bildung gelber Krystalle $C_{12}H_{11}Br_3N_2$, welche an Silberlösung alles Brom abgeben und dabei in Azobenzol übergehen (WERIGO). Beim Erhitzen mit starker Bromwasserstoffsäure auf 250° entsteht Dibromanilin; Jodwasserstoff erzeugt Benzidin (WERIGO, *A.* 165, 202). Wandelt sich, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in das isomere Oxyazobenzol $C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH$ um.

Dichlorazoxybenzol $C_{12}H_8Cl_2N_2O = (C_6H_4Cl)_2N_2O$. a. m-Dichlorazoxybenzol. *Bildung.* Beim Kochen von 5 Thln. m-Chlornitrobenzol mit 4 Thln. KHO und 25 Thln. Alkohol (85 %) (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1623). — Hellockerfarbene, platte, lange Nadeln. Schmelzp.: 97°. 1 Thl. löst sich in 350 Thln. Alkohol (von 85 Gew.-Proc.) bei 18°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, ziemlich leicht in Aether. Liefert mit rauchender Schwefelsäure m-Dichloroxyazobenzol und wenig m-Dichlorazobenzol (G. SCHULTZ, *B.* 17, 464).

b. p-Dichlorazoxybenzol. *Bildung.* Aus p-Chlornitrobenzol und Natriumamalgam (ALEXEJEW, *Z.* 1866, 269) oder alkoholischer Kalilauge (HEUMANN, *B.* 5, 911); aus $p\text{-}C_6H_4Cl.NO_2$ (in ätherischer Lösung) und Natrium (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 916). — *Darstellung.* 5 Thle. $p\text{-}C_6H_4Cl.NO_2$, 2 Thle. Aetzkali und 25 Thle. Alkohol (85 %) werden am Kühler gekocht. Man reinigt das Produkt durch Kochen der Lösung in Eisessig mit einigen Tropfen Salpetersäure (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1626). — Blassgelbe Krystallnadeln. Schmelzp.: 155°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Giebt, beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure, p-Dichlorazobenzol. Wird von $SnCl_2$ zu Dichlordiphenyldiamin $(-C_6H_3Cl.NH_2)_2$ umgewandelt.

Tetrachlorazoxybenzol $C_{12}H_6Cl_4N_2O = (C_6H_3Cl_2)_2N_2O$. a. Symmetrisches (N:Cl:Cl — N:Cl:Cl = 1:3:5 — 1[1]:3[1]:5[1]). *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dichlor-(s-)m-Nitrobenzol mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 84). — Krystalle. Schmelzp.: 171—172°.

b. (N : Cl : Cl — N : Cl : Cl = 1 : 2 : 5 — 1[1] : 2[1] : 5[1]). *Bildung.* Aus p-Dichlornitrobenzol (Schmelzp.: 54,5°) und alkoholischem Kali (LAUBENHEIMER, *B.* 7, 1600). Sehr kleine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 141,5° (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1627).

Dibromazoxybenzol $C_{12}H_8Br_2N_2O = (C_6H_4Br)_2N_2O$. a. m-Derivat. *Darstellung.* Durch Kochen von 13 Thln. m-Bromnitrobenzol mit 8 Thln. Aetzkali und 50 Thln. Alkohol (90 %) (GABRIEL, *B.* 9, 1405). — Hellgelbe, breite Nadeln. Schmelzp.: 111—111,5°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

b. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Bromnitrobenzol und Natriumamalgam (WERIGO, *A.* 165, 198) oder mit alkoholischer Kalilauge (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 919). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 172° (H., G.); 175° (W.). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol.

Dijodazoxybenzol $C_{12}H_8J_2N_2O = (C_6H_4J)_2N_2O$. a. m-Derivat. *Darstellung.* Aus 10 Thln. m-Jodnitrobenzol, 8 Thln. Aetzkali und 50 Thln. Alkohol (GABRIEL, *B.* 9, 1408). — Platte, gelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

b. p-Derivat. *Darstellung.* Aus 10 Thln. p-Jodnitrobenzol, 10 Thln. KHO und 100 Thln. Alkohol (GABRIEL). — Hellgelbe Platten oder Schuppen. Schmelzp.: 199—199,5°. Wenig löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

Nitroazoxybenzol $C_{12}H_9N_3O_3 = C_{12}H_9(NO_2)N_2O$. Beim Behandeln von Azoxybenzol mit koncentrirter Salpetersäure entstehen zwei Nitroazoxybenzole (ZININ, *A.* 114, 218).

a. o-Nitroazoxybenzol (Isonitroazoxybenzol). *Darstellung.* Siehe p-Nitroazoxybenzol. — Gelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 49°. In Aether und Benzol sehr leicht löslich, weniger in Alkohol.

b. p-Nitroazoxybenzol. *Darstellung.* 1 Thl. (höchstens 30 g auf einmal) Azoxybenzol wird in 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) gelöst. Eine etwa eintretende zu stürmische Reaktion ist durch Abkühlen zu mäfsigen. Das Ausgeschiedene wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und dann 3- oder 4mal mit je 4 Thln. Alkohol (auf je 1 Thl. Azoxybenzol) ausgekocht. Das meiste p-Nitroazoxybenzol bleibt ungelöst, das meiste o-Nitroazoxybenzol ist im Alkohol gelöst enthalten. Auf 1 Thl. der o-Verbindung erhält man 3 Thle. der p-Verbindung (ZININ). — Hellgelbe, haarförmige Krystalle. Schmelzp.: 153°. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Amidoazoxybenzol, Amidoazobenzol und schliefslich zu Anilin und p-Phenylendiamin reducirt.

c. *Bildung.* Beim Eintragen von 25—30 ccm rauchender Salpetersäure in eine 75° warme Lösung von 20 g Azobenzol in 100 ccm Eisessig (JANOVSKY, ERB, *B.* 20, 361). — Rothe Blättchen. Schmelzp.: 127°. Wird von Natriumamalgam in Hexazoxybenzol umgewandelt.

Hexazoxybenzol $C_{24}H_{18}N_6O$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitroazobenzol (Schmelzp.: 122°) oder Nitroazoxybenzol (Schmelzp.: 127°), in alkoholischer Lösung, mit Natriumamalgam (JANOVSKY, ERB, *B.* 20, 362). — Orangegelbe Blättchen (aus Toluol). Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Aceton, leicht löslich in kochendem Toluol. Löst sich in rauchender Schwefeläure mit blauvioletter Farbe.

m-Dinitroazoxybenzol $C_{12}H_8N_4O_5 = [C_6H_4(NO_2)N]_2O$. *Bildung.* Man vermischt die Lösungen von 1 Thl. Natrium in 20 Thln. Methylalkohol und von 2—3 Thln. m-Dinitrobenzol in 15 Thln. Methylalkohol (KLINGER, PITSCHKE, *B.* 18, 2552). Das Gemisch wird 48 Stunden lang gekocht und dann der gebildete Niederschlag aus benzolhaltigem Alkohol umkrystallisirt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 141—142°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas leichter in Aether und CS_2, ziemlich leicht in Benzol. Wandelt sich, beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 140°, in das isomere m-Dinitrooxyazobenzol $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_3(NO_2).OH$ um.

Trinitroazoxybenzol $C_{12}H_7N_5O_7 = C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von 20 g Azoxybenzol in einem Gemische von 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 100 g koncentrirter Schwefelsäure (SCHMIDT, *Z.* 1869, 421); bei anhaltendem Kochen von Azobenzol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (PETRIEW, *B.* 6, 557). — Gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 152°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Verpufft bei stärkerem Erhitzen ziemlich heftig.

Erhitzt man Trinitroazoxybenzol mit koncentrirter Salpetersäure und CrO_3 im Rohr auf 180—200°; so entsteht **Trinitrodioxyazobenzol** $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O_2$ (PETRIEW, *B.* 6, 558). Dasselbe bildet undeutliche Körner oder feine Nadeln. Schmelzp.: 102°. Erhitzt man es weiter mit Salpetersäure und CrO_3, so entsteht **Trinitrotrioxyazobenzol** $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2O_3$, das sich aus Aether oder $CHCl_3$ (worin es leicht löslich ist) ölig ausscheidet und allmählich zu gelben Krystallen erstarrt. Schmelzp.: 52°.

p-Dichlornitroazoxybenzol $C_{12}H_7Cl_2N_3O_3 = C_{12}H_7Cl_2(NO_2)N_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Dichlorazoxybenzol in erwärmter, rauchender Salpetersäure (HEUMANN, *B.* 13, 1185). — Hellgelbe, filzähnliche Flocken. Schmelzp.: 134°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Liefert, beim Behandeln mit kaltem, alkoholischem Schwefelammonium, Dichlornitroazobenzol.

p-Amidoazoxybenzol $C_{12}H_{11}N_3O = C_{12}H_9(NH_2)N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Amidoazobenzol, wenn eine siedende Lösung von 1 Thl. p-Nitroazoxybenzol in 10 Thln. starkem Alkohol allmählich mit alkoholischem Schwefelammonium versetzt wird (SCHMIDT, *Z.* 1869, 417). Die vom Schwefel abgegossene Flüssigkeit wird abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Die abgeschiedenen Basen werden mit schwachem Weingeist und überschüssiger Salzsäure übergossen und aufgekocht, wobei schwer lösliches, salzsaures Amidoazobenzol zurückbleibt, das salzsaure Amidoazoxybenzol aber in Lösung geht. Um letzteres Salz von einem kleinen Rückstand an Amidoazobenzol zu befreien, löst man es in möglichst wenig heifsem Wasser, säuert mit Salzsäure an und schüttelt die Lösung mit Zinn. — Blassgelbe, rhombische Tafeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 138,5°. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 4,20 Thle. und bei 24° 5,97 Thle. Amidoazoxybenzol (SCHMIDT, *A.* 122, 174). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Aether. Entwickelt beim Destilliren Anilin und Azobenzol. Von Zinn (und Salzsäure) wird es in Anilin und p-Phenylendiamin übergeführt. Die Salze sind meist schwer löslich und werden durch Wasser, unter Abscheidung der freien Base, zersetzt. — $C_{12}H_{11}N_3O.HCl$. Silberglänzende Blättchen.

Diamidoazoxybenzol (Azoxyanilin) $C_{12}H_{12}N_4O = (NH_2.C_6H_4.N)_2O$. a. o-Derivat. **o-Azoxybenzanilid** $C_{26}H_{20}N_4O_3 = O(N.C_6H_4.NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Durch Reduktion von Benzoyl-o-Nitranilid mit Zink und NH_3, wie das m-Derivat (MIXTER, *Am.* 6, 26). — Hellgelb. Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in heifsem Alkohol.

b. m-Derivat. **Azoxybenzanilid** $C_{26}H_{20}N_4O_3 = O(N.C_6H_4.NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 20 g Benzoyl-m-Nitranilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_7H_5O)$ in 300 ccm Alkohol mit 200 ccm Alkohol mit NH_3 gesättigt, 300 g pulverisirtem Zink und 1 g $PtCl_4$ (MIXTER, *Am.* 5, 5). Man lässt 24 Stunden stehen, kocht dann auf, filtrirt und wäscht das Abfiltrirte mit Alkohol und dann mit verdünnter HCl. — Hellgelbes Pulver. Schmilzt gegen 272°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

c. p-Derivat. *Bildung.* Beim Kochen des zugehörigen Diacetylderivates (s. u.) mit alkoholischem Kali (MIXTER, *Am.* 5, 3). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 182—184°. Löslich in Alkohol, wenig löslich in heifsem Wasser. Wird durch Sn + HCl zu p-Phenylendiamin reducirt. Verbindet sich mit Säuren. — $C_{12}H_{12}N_4O.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Lange, rothbraune Nadeln.

Azoxydimethylanilin (Tetramethyldiamidoazoxybenzol) $C_{16}H_{20}N_4O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2N_2O$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Nitrosodimethylanilin mit alkoholischem Kali (SCHRAUBE, *B.* 8, 619). — Braune, stark glänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leichter in heifsem Alkohol und Benzol. Alkoholisches Schwefelammonium ist ohne Wirkung. Wird von Zinn (und Salzsäure) zu Dimethylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ reducirt. Verbindet sich mit Säuren, die Salze werden aber von Wasser völlig in Base und Säure gespalten. — $C_{16}H_{20}N_4O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$.

Azoxy-p-Diphenylamin $C_{24}H_{20}N_4O = [N(C_6H_5)_2N]_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Amidodiphenylamin, beim Versetzen eines Gemisches aus 10 g Nitrosodiphenylamin und 90 ccm absolutem Aether mit 9 g Phenylhydrazin (O. FISCHER, WACKER, *B.* 21, 2614). Man verdunstet, nach 2—3 Stunden, die ätherische Lösung, wäscht den Rückstand mit verdünnter HCl, löst ihn dann in Aether, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 173°.

Diacetamidoazoxybenzol (p-Azoxyacetanilid) $C_{16}H_{16}N_4O_3 = [NH(C_2H_3O).C_6H_4.N]_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. p-Nitracetanilid in 20 Thln. Alkohol mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak, pulverisirtem Zink und einigen ccm $PtCl_4$ (MIXTER, *Am.* 5, 2). Man lässt einige Stehen, filtrirt dann, wäscht das Abfiltrirte mit Alkohol, hierauf mit verdünnter HCl und krystallisirt es heifsem Alkohol um. — Goldgelbe, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 275—278°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

p-Azoxybenzanilid $C_{26}H_{20}N_4O_3 = O(N.C_6H_4.NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benz-p-Nitranilid $C_6H_4(NO_2).NH(C_7H_5O)$ mit Zink und Ammoniak (MIXTER, *Am.* 5, 284). — Hellgelb. Schmelzp.: 310°. Unlöslich in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, p-Azoxyanilin $O(N.C_6H_4.OH)_2$.

Azoazoxybenzol $C_{12}H_9N_3O$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitroazoxybenzol mit alkoholischem Schwefelammonium (ZININ, *A.* 114, 222). $C_{12}H_9(NO_2)N_2O + 2H_2S =$

$C_{12}H_9N_3O + 2H_2O + S_2$. — Gelbliche, lange, feine Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Fast unlöslich in Wasser; in heifsem Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Leicht löslich in Aether. In Säuren leichter löslich als in Wasser. Indifferent. Seine Konstitution wird wahrscheinlich durch die verdoppelte Formel versinnlicht:

O<(N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N / N.C_6H_5 C_6H_5.N)>O (ALEXEJEW).

Azoxybenzolsulfonsäuren $C_{12}H_{10}N_2SO_4 = C_6H_5.N.N.C_6H_4.SO_3H$ (N—O—N). a. o-Säure. *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, beim Behandeln von o-anilinsulfonsaurem Kalium mit überschüssigem $KMnO_4$ (LIMPRICHT, *B.* 18, 1421). — $K.C_{12}H_9N_2SO_4$. Rothbraunes Pulver, löslich in Weingeist.

b. m-Säure. *Bildung.* Wie die o-Säure (LIMPRICHT, *B.* 18, 1420). — Rotbraune, sehr zerfliefsliche Tafeln. Schmelzp.: 60—70°. — $K.\bar{A} + xH_2O$. Lange Tafeln.

c. p-Säure. *Bildung.* Wie die o-Säure (LIMPRICHT, *B.* 18, 1420). — Rothe Schuppen. Schmilzt unter 100°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Citronengelbe, kleine Krystalle.

o-Bromazoxybenzol-m-Sulfonsäure $C_{12}H_9BrN_2SO_4 = C_6H_5.N_2O.C_6H_3Br.SO_3H$ (N_2 : Br : SO_3H = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Bromanilin-m-Sulfonsänre mit $KMnO_4$ (LIMPRICHT, *B.* 18, 1423). — Rothbraunes Pulver. — $K.C_{12}H_8BrN_2SO_4 + 2H_2O$. Kleine, rothe, sechsseitige Tafeln. Löslich in 2—3 Thln. Wasser.

Dibromazoxybenzol-p-Sulfonsäure $C_{12}H_8Br_2N_2SO_4 = C_6H_4Br.N_2O.C_6H_3Br.SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dibromanilin-m-Sulfonsäure mit $KMnO_4$ (LIMPRICHT, *B.* 18, 1425). — $K.C_{12}H_7Br_2N_2SO_4 + 2H_2O$. Sehr kleine, blassgelbe Schuppen. Löslich in 2 Thln. Wasser und in 8—10 Thln. Alkohol (von 95 %).

m-Azoxybenzoldisulfonsäure $(SO_3H.C_6H_4)_2N_2O$. *Darstellung.* Man kocht m-Nitrobenzolsulfonsäure mit alkoholischer Kalilauge unter Druck (BRUNNEMANN, *A.* 202, 340). — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird von trockenem Brom, wässeriger, salpetriger Säure und SO_2 nicht verändert. Natriumamalgam oder $(NH_4)_2S$ reduciren zu Azobenzoldisulfonsäure und Zinnchlorür zu Hydrazobenzoldisulfonsäure. — $(NH_4)_2.C_{12}H_8N_2S_2O_7 + 2H_2O$. Schiefrhombische, bräunliche Prismen. — $K_2.\bar{A} + 4H_2O$. Gelbe oder orangefarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Gelbrothe, rhombische Prismen. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 21° 0,842 g wasserfreies Salz. Unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 20° 2,5188 g wasserfreies Salz. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{12}H_8N_2O(SO_2.Cl)_2$. Gelbrothe, schiefrhombische Säulen (aus Toluol). Schmelzp.: 138° (BRUNNEMANN). Leicht löslich in Benzol und Aether.

Amid $C_{12}H_8N_2O(SO_2.NH_2)_2$. Gelbe, monokline Prismen. Schmelzp.: 273° (BR.). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol.

2. **Azoxytoluol** $C_{14}H_{14}N_2O = (CH_3.C_6H_4)_2N_2O$. a. o-Azoxytoluol. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Unterchlorigsäuregas auf eine ätherische Lösung von o-Hydrazotoluol (PETRIEW, *B.* 6, 557). Aus o-Nitrotoluol und Natriummethylat (KLINGER, PITSCHKE, *B.* 18, 2584). Wird leichter erhalten durch Behandeln von o-Nitrotoluol mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge (GUITERMANN, *B.* 20, 2016). Entsteht auch beim Behandeln von o-Azotoluol mit $SnCl_2$ (G.). — Kleine, gelbliche, monokline (HINTZE, *B.* 18, 2555) Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59—60° (K., P.). Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 116° wird viel Azotoluol gebildet. Ziemlich beständig gegen Reduktionsmittel.

Dichlor-o-Azoxytoluol $C_{14}H_{12}Cl_2N_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Chlornitrotoluol (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 919). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 128°.

p-Diamido-o-Azoxytoluol $C_{14}H_{16}N_2O = (CH_3.C_6H_3.NH_2)_2N_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von o-Nitro-p-Toluidin in absolutem Alkohol mit Natriumamalgam (BUCKNEY, *B.* 11, 1452). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 148°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in Alkohol. Geht durch Natriumamalgam in Diamidoazotoluol und Diamidohydrazotoluol über. — $C_{14}H_{16}N_4O.2HCl$. Gelbbraun, schwer löslich in Wasser. — $C_{14}H_{16}N_4O.2HCl.PtCl_4$.

Azoxybenztoluid $C_{28}H_{24}N_4O_3 = O(N.C_7H_6.NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benznitrotoluid (aus Benzoylchlorid und o-Nitro-p-Toluidin) mit Ammoniak und Zink (MIXTER, *Am.* 5, 284). — Hellgelb. Snhmelzp.: 290°. Unlöslich in Alkohol.

b. m-Azoxytoluol. *Bildung.* Bei 6stündigem Kochen von 10 g m-Nitrotoluol mit

10 g NaOH, gelöst in 90 g Holzgeist (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* 22, 835). Hellgelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 37—39°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

c. p-(α-)Azoxytoluol. *Darstellung.* Man trägt allmählich 22 Thle. Natriumamalgam (mit 4% Na) in die Lösung von 1 Thl. p-Nitrotoluol in 6 Thln. Alkohol ein (MELMS, *B.* 3, 551; vgl. PETRIEW, *Z.* 1870, 30). Es entstehen Azoxytoluol und Azotoluol, die man durch Alkohol trennt. Azoxytoluol ist in Alkohol viel leichter löslich als Azotoluol. — Blassgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol); gelbe, monokline (ZEPHAROVICH, *M.* 9, 832) Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Desillation in Azotoluol und Toluidin. Wird von Natriumamalgam oder Schwefelammonium in Hydrazotoluol übergeführt. Beim Behandeln mit Sn und HCl entsteht nur p-Toluidin (JANOVSKY, *B.* 22, 1173).

d. p-(β-)Azoxytoluol. *Bildung.* Entsteht, neben p-α-Azoxytoluol, Azotoluol und Hydrazotoluol, beim Behandeln von p-Nitrotoluol mit Zinkstaub und Natronlauge (JANOVSKY, REIMANN, *B.* 24, 11). Löst man das Einwirkungsprodukt in Eisessig, so krystallisirt aus der Lösung zunächst Azotoluol. Das Filtrat wird eingedampft und das dann sich ausscheidende Produkt aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei krystallisirt zunächst β-Azoxytoluol aus. Entsteht auch beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von p-Azotoluol mit wenig HNO_3 (J., R.). — Orangegelbe Nadeln oder monokline Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75°. Beim Behandeln mit Sn und HCl entsteht nur p-Toluidin (JANOVSKY, *B.* 22, 1173).

Bromazoxytoluol $C_{14}H_{13}BrN_2O = CH_3.C_6H_4.\overset{-O-}{N.N}.C_6H_3Br.CH_3$. a. m-Brom-α-p-Azoxytoluol ($CH_3 : Br = 1 : 3$). *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Mol. Brom in eine essigsaure Lösung von p-α-Azoxytoluol (JANNOVSKY, *B.* 22, 1174). — Gelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Aether, Aceton und in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in p-Toluidin und m-Brom-p-Toluidin.

b. o-Brom-β-p-Azoxytoluol ($CH_3 : Br = 1 : 2$). *Bildung.* Beim Bromiren von p-β-Azoxytoluol (JANNOVSKY). — Gelbe, monokline Prismen. Schmelzp.: 88°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Aceton und Ligroïn. Beim Behandeln mit Sn und HCl entsteht o-Brom-p-Toluidin (?).

Nach MELMS (*B.* 3, 552) entsteht beim Bromiren von p-Azoxytoluol ein bei 74° schmelzendes Bromazoxytoluol.

Dibromazoxytoluol $C_{14}H_{12}Br_2N_2O$. *Bildung.* Aus Azoxytoluol und Brom (PETRIEW, *B.* 6, 557). — Nadeln. Schmelzp.: 138°. In Alkohol schwierig löslich.

Nitroazoxytoluol $C_{14}H_{13}(NO_2)N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Dinitroazoxytoluol, beim Erwärmen von Azoxytoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (PETRIEW, *B.* 6, 557). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 84°.

Dinitroazoxytoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2N_2O$. *Bildung.* Siehe Nitroazoxytoluol (PETRIEW). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Alkohol (Unterschied von Nitroazoxytoluol).

Trinitroazoxytoluol $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2O$. *Bildung.* Aus Azotoluol (PETRIEW, *Z.* 1869, 264) oder Azoxytoluol (*B.* 6, 557) und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 201°. Fast unlöslich in Alkohol; löslich in Salpetersäure und Benzol.

o-**Diamidoazoxytoluol** $C_{14}H_{16}N_4O = [CH_3.C_6H_3(NH_2).N-]_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine kaltgehaltene, koncentrirte Lösung von p-Nitro-o-Toluidin, unter zeitweiligem Zusatz von Essigsäure (GRAEFF, *A.* 229, 344). — Lange, gelbrothe, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 168°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wandelt sich, beim Stehen mit Vitriolöl, in das isomere Oxyazotoluidin um.

Salze: GRAEFF. — $C_{14}H_{16}N_2O.2HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{16}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Alkohol. — $C_{14}H_{16}N_2O.2HBr$. Rothbraune Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{14}H_{16}N_2O.H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Gelblichweifse, feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

m-**Azoxy-p-Acetamidotoluol** $C_{18}H_{20}N_4O_3 = [NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).N-]_2O(CH_3 : N : NH = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Beim Eintragen von m-Nitro-p-Acettoluid in überschüssiges, abgekühltes Schwefelammonium (BANKIEWICZ, *B.* 22, 1397). — Goldgelbe Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 196°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Alkalien.

Oxäthenyldiamidotoluol $C_9H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N.O\\ \overline{NH.C.CH_3}\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Eintragen von m-Nitro-p-Acettoluid in mäfsig koncentrirtes, abgekühltes Schwefelammonium (leicht $NH_4.SH$) (BANKIEWICZ, *B.* 22, 1398). Man kocht die Lösung ein. — Täfelchen

(aus Alkohol). Schmilzt bei 232—234° unter Zersetzung. Sehr beständig. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Aethenyltoluylenamidin. — $C_9H_{10}N_2O.HCl$. Prismen. — $(C_9H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Morgenrothe Prismen.

α-p-**Azoxytoluolsulfonsäure** $C_{14}H_{14}N_2SO_4$. *Bildung.* Aus 1 Thl. p-α-Azoxytoluol und 3 Thln. krystallisirter Pyroschwefelsäure (JANOVSKY, REIMANN, *B.* 22, 44). — Braunrothe, metallglänzende, amorphe Masse. — $Ba.\bar{A}_2$. Schwer löslich.

β-p-**Azoxytoluoldisulfonsäure** $C_{14}H_{14}N_2S_2O_7$. *Bildung.* Aus 1 Thl. p-β-Azoxytoluol und 3 Thln. $H_2S_2O_7$ (JANOVSKY, REIMANN). — $Ag_2.\bar{A}$.

3. p-Azoxydiphenyl $C_{24}H_{18}N_2O = (C_6H_5.C_6H_4.N)_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von p-Nitrodiphenyl mit alkoholischem Kali (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1960). — Kleine, gelbliche, glänzende Schuppen (aus Eisessig). Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig.

p-Dinitroazoxydiphenyl $C_{24}H_{16}N_4O_5 = C_{12}H_8(NO_2) . N_2O . C_{12}H_8(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von, in warmem Alkohol suspendirtem, p-Dinitrodiphenyl mit Natriumamalgam (WALD, *B.* 10, 138). Das Produkt wird mit Alkohol, Aether und Chloroform gewaschen und aus Anilin umkrystallisirt. — Ziegelrothes Krystallpulver; unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Schmelzp.; 255°. Leicht löslich in kochendem Anilin; löst sich mit tiefrother Farbe in Vitriolöl. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder mit alkoholischem Schwefelammonium, in Benzidin über.

4. α-Azoxynaphtalin $C_{20}H_{14}N_2O = (C_{10}H_7N)_2O$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von α-Nitronaphtalin mit Natriumamalgam (JAWORSKY, *J.* 1864, 532). — Dunkelgelbe, flockige Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und CS_2, löslich in $CHCl_3$.

α-Azoxynaphtalin-α-Disulfonsäure $C_{20}H_{14}N_2S_2O_7 = (SO_3H.C_{10}H_6.N)_2O$. *Bildung.* Bei ½stündigem Erwärmen von 37 g Nitronaphtalinsulfonsäure (aus $\alpha\text{-}C_{10}H_7.NO_2$ und Schwefelsäure) mit einer Lösung von 50 g KOH in Alkohol (von 95%) (ALEN, *Bl.* 45, 184). — Kleine, sehr leicht lösliche Nadeln. — $Na_2.\bar{A} + 2H_2O$. Ziemlich lösliche Tafeln. Hält bei 100° noch $\frac{1}{2}H_2O$. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Rhombische Tafeln. Ziemlich löslich in heißem Wasser. Verliert das Krystallwasser bei 170°, aber nicht bei 100°. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Wenig lösliche Schuppen. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Wenig lösiches Krystallpulver. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Wenig lösliche mikroskopische Tafeln.

B. Derivate der Phenole und Säuren.

1. Azoxyphenol $C_{12}H_{10}N_2O_3 = \begin{matrix}OH.C_6H_4.N \\ OH.C_6H_4.N\end{matrix}\!\!>\!O$. a. o-Derivat. *Bildung.* Der **Aethyläther** (Azoxyphenetol) $C_{16}H_{18}N_2O_3 = (C_2H_5.O.C_6H_4.N)_2O$ entsteht, neben o-Azophenetol, beim Eintragen von Natriumamalgam in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. o-Nitrophenetol $C_6H_4(NO_2).OC_2H_5$ in 7 Thln. Alkohol, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglase krystallinisch erstarrt (SCHMITT, MÖHLAU, *J. pr.* [2] 18, 200). Man fällt mit Wasser und behandelt den abfiltrirten Niederschlag mit konc. HCl, worin sich nur Azophenetol löst. — Farblose, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 102°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem.

o-Azoxyphenoxylessigsäure $C_{16}H_{14}N_2O_7 + 1$ oder $1\frac{1}{2}H_2O = O(N.C_6H_4O.CH_2.CO_2H)_2 + 1$ oder $1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitrophenoxylessigsäure $C_6H_4(NO_2).O.CH_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (THATE, *J. pr.* [2] 29, 152). — *Darstellung.* In eine Lösung von 18,6 Thln. o-Nitrophenoxylessigsäure in 140 Thln. Wasser und 5 Thln. Na_2CO_3 trägt man allmählich 160—170 g Natriumamalgam (von 4%) ein, so dass die Temperatur der Lösung bei 50—60° bleibt. Dann lässt man erkalten, saugt die abgeschiedenen Krystalle ab, löst sie in wenig Wasser und fällt die filtrirte Lösung mit HCl. Die freie Säure wird durch Alkohol und HCl in den Aethylester übergeführt und dieser mit verdünntem Alkohol gewaschen, wodurch der Ester der Azophenoxylessigsäure entfernt wird. Den Aethylester verseift man durch Kalilauge. — Krystallisirt aus Wasser mit $1H_2O$ in schwefelgelben, kurzen Prismen oder Skalenoëdern, die bei längerem Verweilen in der Mutterlauge in kanariengelbe Rhomboëder übergehen, die $1\frac{1}{2}H_2O$ enthalten. Wird bei 120—130° wasserfrei und farblos. Schmelzp.: 186—187°. Unlöslich in wasserfreiem Aether und Benzol, löslich in Wasser und Alkohol. — Starke Säure. $(NH_4)_2.C_{16}H_{12}N_2O_7$. Hellgelbe, mikroskopische Blättchen. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Wird durch Fällen des Ammoniumsalzes mit $BaCl_2$ als hellgelber, krystallinischer Niederschlag erhalten.

Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ag.C_{16}H_{13}N_2O_7$. Schwefelgelbe Krystalle. — $Ag_2.C_{16}H_{12}N_2O_7$. Hellgelber Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, monoklinen Krystallen.

Diäthylester $C_{20}H_{22}N_2O_7 = C_{16}H_{12}N_2O_7(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Siehe die Säure; aus dem Silbersalz und C_2H_5J (THATE, *J. pr.* [2] 29, 160). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 113—114°.

b. p-Derivat $C_{12}H_{10}N_2O_3 + H_2O$. *Bildung.* Durch Vermischen von 1 Thl. p-Nitrosophenol und 5—6 Thln. Aether und 1 Thl. Phenylhydrazin (O. FISCHER, WACKER, *B.* 21, 2616). Man filtrirt nach 2 Stunden das gefällte p-Amidophenol ab, verdunstet den Aether, wäscht den Rückstand mit verdünnter H_2SO_4, löst ihn dann in wenig verdünnter Natronlauge und fällt durch CO_2. — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und bräunt sich bei 200°.

Trinitroazoxyphenetol $C_{16}H_{15}N_5O_9 = \begin{matrix} C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.N \\ C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).N \end{matrix}\!\!>O$. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Azophenol in rauchender Salpetersäure entstehen, neben etwas Dinitrophenetol $C_6H_3(NO_2)_2.OC_2H_5$, zwei isomere Trinitroazoxyphenetole. Durch Auskochen mit Wasser entzieht man dem Reaktionsprodukt das Dinitrophenetol; siedender Alkohol nimmt dann aus dem Rückstande nur α-Trinitroazoxyphenetol auf (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 334).

α-Trinitroazoxyphenetol. Lange, schwefelgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig.

β-Trinitroazoxyphenetol ist das Hauptprodukt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenetol. — Sehr feine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und siedendem Eisessig, leichter in Chloroform und Benzol, sehr leicht in heifsem Essigäther. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl; wird von kochender Salpetersäure nicht verändert. Rauchende Salzsäure wirkt selbst bei 200° nicht.

2. Azoxybenzoësäuren $C_{14}H_{10}N_2O_5 = (CO_2H.C_6H_4.N)_2O$. a. o-Azoxybenzoësäure. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von 1 Thl. o-Nitrobenzoësäure mit 1 Thl. Aetzkali und 2 Thln. Alkohol (GRIESS, *B.* 7, 1611). o-Nitrobenzylalkohol $(NO_2).C_6H_4.CH_2(OH)$ zerfällt, beim Kochen mit wässeriger Kalilauge, in o-Nitrotoluol und o-Azoxybenzoësäure (JAFFE, *H.* 2, 57). Beim Kochen von o-Nitrobenzaldehyd mit einer concentrirten, wässerigen Cyankaliumlösung (HOMOLKA, *B.* 17, 1903). — Kleine rhombische Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 237—242° (H.) Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem. — $Ba.C_{14}H_8N_2O_5 + 4H_2O$. Spiefsige Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser.

b. m-Azoxybenzoësäure. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzoësäure und alkoholischem Kali (GRIESS, *J.* 1864, 352). — *Darstellung.* Man kocht einige Tage lang ein Gemenge von 1 Thl. m-Nitrobenzoësäure, 6 Thln. Alkohol und 1 Thl. NaOH, destillirt den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit verdünnter HCl. Der Niederschlag wird in NH_3 gelöst, mit $CaCl_2$ gefällt und aus dem Filtrate vom schwarzen Kalkniederschlage, durch HCl, die Azoxybenzoësäure gefällt (G. SCHULTZ, *A.* 196, 18). — Mikroskopische Nadeln oder Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit Sn und HCl, Diamidodiphensäure $(NH_2)_2.C_{14}H_8O_4$.

Diazoxybenzoësäuren $C_7H_4N_2O_3 = O\!\!<\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\!\!>C_6H_3.CO_2H$. a. s-Säure ($CO_2H$: N : N = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von (gewöhnlicher) (s-)m-Dinitrobenzoësäure mit Natriumamalgam (MICHLER, *A.* 175, 153). Beim Kochen von s-Nitroamidobenzoësäure mit Kalilauge (GRIESS, *B.* 20, 408). — Amorphes, glänzendes, schwarzes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig u. s. w., löslich in Alkalien. Wird von Zinn und Salzsäure zu (s-)m-Diamidobenzoësäure reducirt. — $Ba(C_7H_3N_2O_3)_2$ (bei 150°). Schwarzer, amorpher Niederschlag. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 170°). Schwarzbrauner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Schwarzer, voluminöser Niederschlag.

Nitrodiazoxybenzoësäure $C_7H_3(NO_2)N_2O_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diazoxybenzoësäure mit rauchender Salpetersäure (MICHLER). — Rothes, amorphes Pulver. Nur in Alkalien löslich. Wird von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen.

b. Isodiazoxybenzoësäure (CO_2H : N : N = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Behandeln von (α-)m-Dinitrobenzoësäure mit Natriumamalgam (MICHLER). — Wird aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, in schwarzbraunen, voluminösen Flocken gefällt. Wird von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen. — $Ba.A_2$.

3. Azoxytolunitril $C_{16}H_{12}N_4O = CH_3.C_6H_3(CN).\overset{\frown O \frown}{N\ .\ N}.C_6H_3(CN).CH_3$. *Bildung.* Beim

Behandeln von o-Nitro-p-Tolunitril $CH_3.C_6H_3(NO_2).CN(CN:NO_2:CH_3 = 1:2:4)$, gelöst in essigsäurehaltigem Alkohol, mit Natriumamalgam (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 40, 9). — Pomeranzenrothe Nädelchen (aus Weingeist). Schmelzp. 182°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Weingeist; die Lösung fluorescirt röthlichgrün. Kaum löslich in Aether und CS_2, sehr leicht in $CHCl_3$.

4. **p-Axozybenzoylameisensäure** $C_{16}H_{10}N_2O_7 = CO_2H.CO.C_6H_4.\overset{-O-}{N.N}.C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von p-Nitromandelsäureäthylester mit koncentrirter Sodalösung (ENGLER, ZIELKE, B. 22, 205). — Gelbe Körner (aus Aether). Schmilzt gegen 190°.

Dimethylester $C_{18}H_{14}N_2O_7 = C_{16}H_8N_2O_7(CH_3)_2$. Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 173—175° (ENGLER, ZIELKE, *B.* 22, 206). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig.

5. **Azoxyterephtalaldehydsäure** $C_{16}H_{10}N_2O_7 = [CHO.C_6H_3(CO_2H)-]N_2O$ ($CO_2H:N:COH = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer koncentrirten wässerigen Cyankaliumlösung in ein eiskaltes Gemisch aus 1 Thl. Nitroterephtalaldehyd und 10 Thln. Wasser (HOMOLKA, LÖW, *B.* 19, 1090). Sowie Lösung erfolgt ist, fällt man mit verd. H_2SO_4, löst den erhaltenen Niederschlag, nach dem Trocknen, in Aether, fällt die Lösung mit dem gleichen Volum Ligroïn und verdunstet die filtrirte Lösung. — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Bräunt sich bei 240° und zersetzt sich vollständig bei 280°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Wird von $KMnO_4$ zu Azoxyterephtalsäure oxydirt.

6. **Azoxyterephtalsäure** $C_{16}H_{10}N_2O_9 = [(CO_2H)_2.C_6H_3-]_2N_2O$ ($CO_2H:N:CO_2H = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Azoxyterephtalaldehydsäure $C_{16}H_{10}N_2O_7$ in verdünnter Natronlauge mit der theoretischen Menge $KMnO_4$ (HOMOLKA, LÖW, *B.* 19, 1091). — Gelbliche Blättchen (aus Aether). Zersetzt sich bei 250—280°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ag_2.A$. Gelber Niederschlag.

XXXIV. Azoderivate.

Azoderivate entstehen bei der Reduktion der Nitrosoderivate und Nitroderivate mit alkoholischer Kalilauge (für sich oder besser unter Zusatz von Zinkstaub) und mit Natriumamalgam. Die Azoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} entstehen auch bei der Oxydation des Anilins und seiner Homologen mit Chlorkalk, CrO_3, alkalischer Chamäleonlösung, mit rothem Blutlaugensalz und Kali, mit Bleioxyd (SCHIHUZKY, *B.* 7, 1454) oder mit Wasserstoffsuperoxyd (LEEDS, *B.* 14, 1383) und bei der Oxydation der Hydrazoderivate (s. d.). Je mehr Wasserstoffatome im Nitrobenzol durch Methyl vertreten sind, um so schwerer gelingt die Reduktion des Nitrokörpers durch Zinkstaub und alkoholische Kalilauge zu Azokörpern. Umgekehrt, je mehr Wasserstoffatome des Benzolkernes im Anilin durch Methyl vertreten sind, um so leichter werden diese Basen durch rothes Blutlaugensalz und Kali zu Azoverbindungen oxydirt (G. SCHULTZ, *B.* 17, 476).

Die Darstellung der Azokörper gelingt am besten durch Behandeln der Nitroderivate mit einer Lösung der theoretischen Menge $SnCl_2$ in Natronlauge (WITT, *B.* 18, 2912). Die Azoderivate sind gelbe oder rothe, krystallisirbare, indifferente Körper, unlöslich in Wasser und zum Theil ohne Zersetzung destillirbar (Unterschied von den Azoxyverbindungen). Oxydationsmittel (CrO_3,HNO_3) führen sie in Azoxyderivate über, Reduktionsmittel (Schwefelammonium) erzeugen Hydrazoderivate. Vermöge ihrer indifferenten Natur liefern die Azoderivate mit Chlor und Brom Substitutionsprodukte und verbinden sich mit Schwefelsäure zu Sulfonsäuren.

Sehr eigenthümlich ist die Entstehungsweise von Monoamidoderivaten durch Versetzen von Diazoamidoderivaten mit Salzen von Basen. So entsteht aus p-Diazoamidotoluol und salzsaurem Anilin salzsaures Amidobenzolazotoluol. $CH_3.C_6H_4.N:N.NH.C_6H_4.CH_3 + C_6H_5.NH_2.HCl = CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH_2 + CH_3.C_6H_4.NH_2 + HCl$. Aus Diazoamidobenzol und salzsaurem Anilin entsteht natürlich salzsaures Amidoazobenzol. Daraus erklärt sich, warum bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Anilin u. s. w. direkt Amidoazoderivate gebildet werden können. Die salpetrige Säure erzeugt nämlich zunächst ein Azoamidoderivat, und dieses tritt, im Momente des Freiwerdens, mit noch unverändertem Anilin in Wechselwirkung. Die entstehenden Amidoazokörper scheinen ausschliefslich der p-Reihe anzugehören. Daher entstehen beim Einleiten von salpetriger

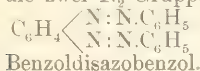
Säure in Anilin o- und m-Toluidin Amidoazokörper, nicht aber beim Einleiten von HNO_2 in p-Toluidin (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 475). Die p-Stelle ist im p-Toluidin schon besetzt, und daher setzt sich dieser Körper nicht mit Diazoamidokörpern um. Auch p-Diazoamidotoluol bildet mit Anilin, o- und m-Toluidin, leicht Amidoazoderivate, nicht aber mit p-Toluidin (NIETZKI, *B.* 10, 664). Amidoazoverbindungen, welche die Amidogruppe in o-Stellung zum Stickstoff enthalten, liefern, beim Erhitzen mit α-Naphtylamin und salzsaurem α-Naphtylamin, (rothe) Farbstoffe (Eurhodine), deren Lösung in Alkohol grün fluorescirt (WITT, *B.* 19, 441). o-Amidoazoverbindungen liefern mit salpetriger Säure Diazoderivate, aus denen, durch Reduktion mit $SnCl_2$, Diazohydrüre hervorgehen. Diese Hydrüre werden durch Oxydationsmittel wieder in die Diazosalze umgewandelt (ZINCKE, JÄNKE, *B.* 21, 540). — $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2.HCl + HNO_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.Cl + 2H_2O$; — $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2Cl + H_2 = C_{12}H_{10}N_4 + HCl$; — $C_{12}H_{10}N_4 + Br_4 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2Br_3 + HBr$.

Diamidoderivate der Azokörper können eine unsymmetrische oder eine symmetrische Struktur besitzen. Unsymmetrische Diamidoazokörper, z. B. $(NH_2)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_5$ entstehen leicht durch Zusammenbringen von Diazosalzen mit zweisäurigen Basen. $C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_3(NH_2)_2.HNO_3$. Die Reaktion erfolgt aber in diesem Falle nur, wenn das angewandte Diaminsalz eine m-Verbindung ist. Die entstandenen Salze (Chrysoïdine) zeichnen sich durch ein intensives Färbevermögen aus. Die Chrysoïdinbildung kann daher als eine empfindliche Reaktion auf m-Diamidoderivate dienen. Symmetrische Diamidoazoderivate (z. B. $NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$) sind bis jetzt nicht im freien Zustande erhalten worden. Man kennt nur deren Derivate.

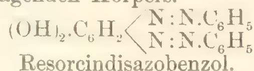
Durch Behandeln von Diazobenzolsalz mit Phenolkalium entsteht Oxyazobenzol $C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH$.

Nomenklatur der Azoverbindungen (HEUMANN, *B.* 13, 2023; 15, 813). Aufser den einfachen Azokörpern, welche zweimal dasselbe Radikal enthalten, wie z. B. Azobenzol $C_6H_5.N:N.C_6H_5$, giebt es auch gemischte Azokörper, in welchen der Stickstoff zwei verschiedene Radikale oder Reste zusammenhält, z. B. $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_5$; — $C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH$. Man führt in der Benennung die beiden Stammsubstanzen auf, aus welchen der gemischte Azokörper besteht, und schiebt zwischen beide Namen das Wort: „Azo" ein. $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_5$ = Benzolazotoluol (weil in diesem 1 Mol. Benzol und 1 Mol. Toluol durch 1 Mol. Stickstoff zusammengehalten werden). $C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH$ = Benzolazophenol. — In den Namen führt man stets zunächst den Kohlenwasserstoff an, dann das Phenol oder die Säure u. s. w. Bei zwei Kohlenwasserstoffen nennt man erst den kohlenstoffärmeren.

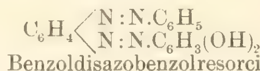
Azokörper, in welchen zweimal das Doppelatom Stickstoff vorkommt, werden als Disazoverbindungen bezeichnet, und zwar setzt man dieses Wort hinter den Namen des die zwei N_2-Gruppen tragenden Körpers.



Benzoldisazobenzol.

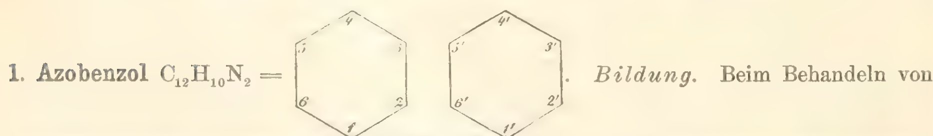


Resorcindisazobenzol.



Benzoldisazobenzolresorcin.

A. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.



1. Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$ = [Formel]. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali (MITSCHERLICH, *A.* 12, 311) oder mit Natriumamalgam (WERIGO, *A.* 135, 176; ALEXEJEW, *Bl.* 1, 324). Die Angabe NOBLE's (*A.* 98, 253), dass bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Essigsäure und überschüssigem Eisen Azobenzol entstehen soll, fand ALEXEJEW nicht bestätigt. Bei überschüssigem Eisen zerfällt vielmehr das gebildete Anilin (resp. Nitrobenzol) in Ammoniak und Benzol (SCH.-KESTNER, *J.* 1862, 414). Dahingegen wirkt Zinkstaub auf eine alkoholische Lösung von Nitrobenzol, bei Gegenwart von wenig Kali oder Natron, wie Natriumamalgam ein. Es entsteht Azobenzol und dann Hydrazobenzol (ALEXEJEW, *Z.* 1868, 497). Auch bei der Destillation von Nitrobenzol mit Kalihydrat entsteht Azobenzol, neben NH_3 und Anilin (MERZ, CORAY, *B.* 4, 981). Azobenzol entsteht ferner bei der Oxydation von Anilinsalzen mit Chamäleonlösung (GLASER, *A.* 142, 364). Verwendet man eine alkalische Chamäleonlösung, so treten gleichzeitig NH_3 und Oxalsäure auf (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 10, 1936; 11, 1202). Beim Ueberleiten von Anilindämpfen über Bleioxyd, das zum Dunkelrothglühen erhitzt

ist, entsteht Azobenzol (SCHICHUZKY, Ж. 6, 245). Ebenso bei der Oxydation von Anilin mit Chlorkalk (SCHMITT) und beim Erwärmen von Nitrosobenzol mit Anilinacetat (BAEYER, *B.* 7, 1638). $C_6H_5(NO) + C_6H_5.NH_2 = (C_6H_5)_2N_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Zu einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzol giebt man etwas Natronlauge und dann Zinkstaub. Da hierbei auch Hydrazobenzol entsteht, so leitet man in die alkoholische Lösung des Gemisches salpetrige Dämpfe (ALEXEJEW, Dissertation KIJEW [1867], 30). — 1 Vol. Anilin (100 ccm) wird in 2 Vol. $CHCl_3$ gelöst und ziemlich rasch Chlorkalk (entsprechend 2 Atome wirksamen Chlors auf 1 Mol. Anilin), der mit 2 Vol. Chloroform angerührt ist, eingetragen. Das $CHCl_3$ wird abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gekocht, so lange noch Azobenzol überdestillirt (SCHMITT, *J. pr.* [2] 18, 196). — Das Azobenzol krystallisirt man aus Ligroïn um (ALEXEJEW, *Z.* 1867, 33). — Man destillirt 1 Thl. Azoxybenzol mit 3 Thln. Eisenfeile (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 329). — Orangegelbe, monokline Blättchen (MARIGNAC, *J.* 1855, 642; CALDERON, *J.* 1880, 371). Schmelzp.: 68° (GRIESS, *B.* 9, 134); Siedep.: 293° (MITSCHERLICH). Spec. Gew. = 1,203 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Dampfdichte = 6,5 (Theorie = 6,3) (HOFMANN, *A.* 115, 362). 100 ccm einer Lösung, in Alkohol (spec. Gew. = 0,82) halten bei 20° 4,34 g. In Ligroïn dreimal leichter löslich (ALEXEJEW). 100 Thle. einer bei 16° gesättigten Lösung in absolutem Alkohol halten 8,5 Thle. Azobenzol (MOLTSCHANOWSKY, Ж. 14, 226). Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 177. Molekularverbrennungswärme (bei konstanten Volumen) = 1555,0 Cal. (PETIT, *Ph. Ch.* 2, 557). Azobenzoldampf, durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt in Diphenyl, Chrysen, Anthracen, Stickstoff, CNH und NH_3 (CLAUS, *B.* 8, 37). — In essigsaurer Lösung, mit CrO_3 auf 200° erhitzt, entsteht Azoxybenzol (PETRIEW). Koncentrirte Salpetersäure erzeugt Nitro-, Dinitroazobenzol und schliefslich Trinitroazoxybenzol. Von Schwefelammonium oder Zinkstaub wird es zu Hydrazobenzol reducirt. Alkoholische schweflige Säure erzeugt Benzidin; ebenso wirkt koncentrirte Salzsäure bei 100—115° (ZININ) und noch leichter HBr oder HJ (WERIGO). Bei 130° entstehen (mit Salzsäure) Benzidin, Anilin, p-Chloranilin u. a. Produkte (SCHMITT, *J. pr.* [2] 19, 314). Beim Erhitzen mit überschüssigem Chlorjod auf 300° entsteht Perchlorbenzol, und ebenso erhält man mit Brom schliefslich Perbrombenzol (RUOFF, GESSNER, *B.* 9, 2492, 1509). Wird, in alkoholischer Lösung, von Zinnchlorür zu Benzidin und δ-Diamidodiphenyl reducirt (SCHMIDT, SCHULTZ, *B.* 12, 483). Beim Erhitzen mit $NH_4.HSO_3$ und Alkohol, im Rohr, entsteht die Benzidinsulfonsäure $NH.C_{12}H_8.NH.SO_3H$. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 160° werden p-Dichlorazobenzol $(C_6H_4Cl.N—)_2$ und Acet-p-Chloranilid $C_6H_4Cl.NH.C_2H_3O$ gebildet. — Azobenzol löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure. Erhitzt man Azobenzol mit krystallisirter Pyroschwefelsäure auf 150°, so entstehen Disulfonsäuren (JANOVSKY, *M.* 2, 223; 3, 237; LIMPRICHT, *B.* 14, 1356; 15, 1155; LAAR, *B.* 14, 1932); in hoher Temperatur erfolgt aber Reduktion zu Anilinsulfonsäure (LAAR). Beim Erwärmen von Azobenzol mit Glycerin und Vitriolöl entstehen Benzidin und α-Dichinolylin $C_{18}H_{12}N_2$ (CLAUS, STEGELITZ, *B.* 17, 2380). — Zinkäthyl wirkt lebhaft ein, wahrscheinlich unter Bildung eines Körpers $NH(C_6H_5)(ZnC_2H_5)$; derselbe wird durch Wasser in Anilin, Aether und ZnO zerlegt (FRANKLAND, LOUIS, *Soc.* 37, 560). I. $(C_6H_5N)_2 + 2Zn(C_2H_5)_2 = 2NH(C_6H_5)(ZnC_2H_5) + 2C_2H_4$; — II. $NH(C_6H_5).Zn(C_2H_5) + H_2O = NH_2(C_6H_5) + ZnO + C_2H_6$. Aus Azobenzol und Benzaldehyd entsteht bei 200° ein krystallisirtes, bei 164° schmelzendes Additionsprodukt $C_{12}H_{10}N_2.2C_7H_6O$ (?) (BARZILOWSKY, Ж. 17, 367). Erhitzt man ein Gemenge von Azobenzol, Benzaldehyd und $ZnCl_2$ auf 100—140°, so entstehen Benzidin und Benzylidenbenzidin (BARZILOWSKY). — Azobenzol verbindet sich nicht mit Toluol.

Additionsprodukte. Benzolazobenzol $C_6H_6.C_{12}H_{10}N_2$. *Bildung.* Bei freiwilligem Verdunsten einer Lösung von Azobenzol in Benzol (SCHMIDT, *B.* 5, 1106). — Rothe, schiefrhombische Prismen. Verliert an der Luft das Benzol. Schmilzt, im zugeschmolzenen Röhrchen, bei 38°. — $2C_{12}H_{10}N_2.3HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung von Azobenzol in CS_2 (WERIGO, *A.* 165, 207). — Gelb, krystallinisch. Verliert rasch die Salzsäure. — $2C_{12}H_{10}N_2.3HBr$. Karminrothe, krystallinische Masse (WERIGO). Verliert an der Luft Bromwasserstoff. Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt. — $C_{12}H_{10}N_2.Br_6$. *Darstellung.* Man löst je 1 g Azobenzol in 6—7 ccm Chloroform und giebt allmählich $1\frac{1}{2}$ ccm Brom hinzu (WERIGO, *A.* 165, 212). — Grofse, dunkelrothe Prismen. Zersetzt sich sehr rasch an der Luft. Alkohol entzieht den Krystallen alles Brom. — $C_{12}H_{10}N_2.HBr.Br_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PBr_5 auf eine ätherische Lösung von Azoxybenzid oder von Brom auf eine Lösung von $2C_{12}H_{10}N_2.3HBr$ in Chloroform (WERIGO, *A.* 165, 203). — Gelbe, blätterige Krystalle. Sehr unbeständig. Beim Behandeln mit Wasser, Alkohol, Aether oder Silbersalzen hinterbleibt Azobenzol. — Bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Azobenzol in Benzol bekam WERIGO Krystalle von derselben Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_2.HBr.Br_2$, die er aber für verschieden von den obigen hält (?).

Substitutionsprodukte. p-Chlorazobenzol $C_{12}H_9ClN_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Man übergiefst 100 g salzsaures p-Amidoazobenzol mit 220 ccm koncentrirter Salzsäure und 2 l Wasser, fügt, nach dem Erkalten, 20 g $NaNO_2$ (in wenig Wasser gelöst) hinzu und lässt die filtrirte Lösung langsam in eine kochende Lösung von 40 g Cu_2Cl_2 in 360 mm koncentrirter Salzsäure einfliefsen. Man kocht einige Zeit, filtrirt dann, wäscht den gebildeten Niederschlag erst mit konc. HCl, hierauf mit verdünnter Natronlauge und krystallisirt ihn aus Alkohol um (HEUMANN, MENTHA, *B.* 19, 1687). — Gelbbraune, diamantglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89°. Sublimirt in braungelben Nadeln. Leicht löslich in Aether, Benzol und in heifsem Alkohol. Wird durch $SnCl_2$ und etwas H_2SO_4 in Chlordiamidodiphenyl umgewandelt.

Dichlorazobenzol $C_{12}H_8Cl_2N_2 = (C_6H_4Cl)_2N_2$. a. m-Dichlorazobenzol. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Dichlorhydrazobenzol, in alkoholischer Lösung, mit Eisenchlorid (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1625). — Lange, orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

b. p-Dichlorazobenzol. *Bildung.* Bei der Destillation von p-Chlornitrobenzol mit alkoholischem Kali (SWERTSCHEWSKY; WILLGERODT, *B.* 14, 2636). Beim Eintragen von p-Dichlorazoxybenzol in rauchende Schwefelsäure (HEUMANN, *B.* 5, 913). Aus Dichlorazoxybenzol und Natriumamalgam (ALEXEJEW, *Z.* 1868, 497). Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von p-Dichlorhydrazobenzol an der Luft (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 918). Entsteht, neben p-Acetchloranilid, beim Erhitzen von Azobenzol mit Acetylchlorid auf 160—170° (BECKER, *B.* 20, 2007). $C_{12}H_{10}N_2 + 2C_2H_3O.Cl = (C_6H_4Cl.N)_2 + 2CH_3.CHO = 2C_6H_4Cl.NH.C_2H_3O$. — Seideglänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 183—184°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Bromazobenzol $C_{12}H_9BrN_2 = C_6H_4Br.N_2.C_6H_5$. a. o-Bromazobenzol. *Bildung.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von 1 Mol. Azobenzol mit 1 Mol. Brom im Wasserbade (JANOVSKY, ERB, *B.* 19, 2156). Man fällt die noch braunrothe Lösung mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit kaltem Alkohol, welcher o-Bromazobenzol ungelöst lässt. — Goldglänzende Blättchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 87°. Wird von Sn + HCl in Anilin und o-Bromanilin zerlegt.

b. m-Bromazobenzol. *Darstellung.* Siehe o-Bromazobenzol (JANOVSKY, ERB, *B.* 19, 2156; 20, 359; *M.* 8, 51). Man fällt das alkoholische Filtrat vom o-Bromazobenzol mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Alkohol von 80—82%, in welchem sich m-Bromazobenzol leichter löst als p-Bromazobenzol. — Gelbbraune, glänzende Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55—56°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Ligroïn, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Sn + HCl in Anilin und m-Bromanilin zerlegt.

c. p-Bromazobenzol. *Bildung.* Siehe m-Bromazobenzol (JANOVSKY, ERB, *B.* 19, 2156; 20, 357; J., *M.* 8, 51). Entsteht in gröfster Menge beim Bromiren von Azobenzol in Eisessig. — Orangerothe, glänzende Tafeln. Schmelzp.: 82°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Aceton und Ligroïn. Wird von Sn + HCl in Anilin und p-Bromanilin gespalten. Mit alkoholischem Schwefelammonium entsteht ein bei 115° schmelzendes Hydrazoprodukt.

Dibromazobenzol $C_{12}H_8Br_2N_2 = (C_6H_4Br.N=)_2$. a. o-Dibromazobenzol. *Bildung.* Beim Bromiren von Azobenzol in eisessigsaurer Lösung (JANOVSKY, *M.* 8, 55). — Goldglänzende Schuppen. Schmelzp.: 187°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Aceton. Liefert, bei der Reduktion, o-Bromanilin.

b. m-Dibromazobenzol. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dibromhydrazobenzol mit Eisenchloridlösung (GABRIEL, *B.* 9, 1407). — Haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 125,5°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Benzol.

c. p-Dibromazobenzol. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Azobenzol mit Brom (WERIGO, *A.* 135, 178). Beim Behandeln von p-Bromnitrobenzol mit alkoholischem Kali (WERIGO, *A.* 165, 199) oder besser mit Zinkstaub und Alkali, in alkoholischer Lösung (G. SCHULTZ, *B.* 17, 465). — Grofse, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 205°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Tetrabromazobenzol $C_{12}H_6Br_4N_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine koncentrirte, heifse, alkoholische Lösung von Azobenzol (WERIGO, *A.* 165, 200). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 320°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2, leicht in kochendem Xylol. Wird von alkoholischem Schwefelammonium nicht angegriffen.

Dijodazobenzol $C_{12}H_8J_2N_2[C_6H_4J.N=]_2$. a. m-Dijodazobenzol. *Bildung.* Aus m-Dijodhydrazobenzol und Eisenchlorid (GABRIEL, *B.* 9, 1410). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 150°.

b. p-Dijodazobenzol. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Dijodhydrazobenzol mit alkoholischem Eisenchlorid oder beim Lösen von p-Dijod-

azoxybenzol in warmer, koncentrirter Schwefelsäure (GABRIEL). — Röthliche Schuppen. Schmelzp.: 237°.

Nitroazobenzol $C_{12}H_9N_3O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Derivat. *Bildung.* Beim Eintragen von 25 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) in 100 ccm einer warmen eisessigsauren Lösung von 20 g Azobenzol (JANOVSKY, *M.* 7, 129; 8, 56). — Orangegelbe, mikroskopische Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 129,9° (kor.). 100 Thle. Alkohol lösen 0,38 Thle; 100 Thle. Aceton lösen 4,411 Thle. Schwer löslich in Aether, leicht in Ligroïn. Die heiße alkoholische Lösung wird auf Zusatz von NaOH smaragdgrün. Die mit wenig NaOH versetzte alkoholische Lösung wird auf Zusatz von $NH_4.SH$ olivengrün und nach einiger Zeit rothgelb. Wird durch Reduktion schließlich in o-Phenylendiamin und Anilin zerlegt. Bei 2stündigem Kochen mit alkoholischem Kali entsteht

Hexaazoxybenzol $C_{24}H_{18}N_6O$ (?), das aus Eisessig in orangegelbe Blättchen krystallisirt, die bei 206° unter Zersetzung schmelzen und sich in Vitriolöl mit kirschrother Farbe lösen (J., *M.* 7, 129).

b. p-Derivat. *Bildung.* Beim Uebergießen von Azobenzol mit rauchender Salpetersäure (LAURENT, GERHARDT, *A.* 75, 73). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Azobenzol bei 0° in 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51), lässt 12 Stunden stehen, fällt dann mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit kaltem Aceton, wobei p-Mononitroazobenzol in Lösung geht, Dinitroazobenzol aber ungelöst bleibt. Man verdunstet die Acetonlösung und krystallisirt den Rückstand aus kochendem Alkohol um (JANOVSKY, *M.* 6, 158; 7, 129). — Blassorangegelbe, tetragonale Nadeln. Schmelzp.: 137° (J.). Sehr leicht löslich in CS_2 und $CHCl_3$, schwer in Aether und Essigsäure, unlöslich in Ligroïn. 100 Thle. Alkohol lösen 0,185 Thle.; 100 Thle. Aceton lösen 4,464 Thle. Die heiße alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge blau. Die mit etwas NaOH versetzte alkoholische Lösung wird durch $NH_4.SH$ blau gefärbt. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Anilin und p-Phenylendiamin. Mit Schwefelammonium entsteht zunächst Benzolnitrolsäure.

Dinitroazobenzol $C_{12}H_8N_4O_4 = [C_6H_4(NO_2).N]_2$. a. m-Derivat. *Bildung.* Entsteht, neben dem p-Derivat, beim Behandeln von 1 Thl. Azobenzol mit 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51), ohne Kühlung (JANOVSKY, *M.* 6, 166, 457). Unterscheidet sich vom p-Derivat durch die leichte Löslichkeit in Aether. — Flüssig. Erstarrt bei langem Stehen zu einer gelbrothen Masse. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Liefert, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, m-Phenylendiamin (JANOVSKY, ERB, *B.* 18, 1134).

b. op-Dinitroazobenzol. *Bildung.* Man übergießt o-Nitroazobenzol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) und fügt Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) hinzu, bis Lösung eingetreten ist (JANOVSKY, *M.* 7, 131). — Orangerothe, perlmutterglänzende, flache Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 214° (kor.). Schwer löslich in heißem Alkohol. 100 Thle. Aceton lösen bei 16° 0,19 Thle. Die Lösung in Aceton wird durch NaOH rothviolett gefärbt. Mit NaOH und $NH_4.SH$ entsteht eine blaue Lösung. Liefert, bei völliger Reduktion, p-Phenylendiamin und eine andere Base.

c. mp-Dinitroazobenzol. *Bildung.* Beim Abdampfen von Azobenzol-p-Sulfonsäure mit wässeriger Salpetersäure (JANOVSKY, *M.* 7, 132). — Orangerothe Blätter (aus Aceton). Schmelzp.: 211° (kor.). 100 Thle. Alkohol lösen bei 20° 0,08 Thle.; 100 Thle. Aceton lösen bei 20° 0,275 Thle. Giebt mit NaOH und $NH_4.SH$ eine blaue Lösung. Liefert bei der Reduktion u. a. p-Phenylendiamin.

d. p-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von Azobenzol mit rauchender Salpetersäure, in der Wärme (LAURENT, GERHARDT). — *Darstellung.* Siehe Mononitroazobenzol. — Orangerothe, glänzende Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 206° (kor.) (JANOVSKY, *M.* 6, 159). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn; ziemlich leicht löslich in heißem Aceton und Benzol oder heißem Eisessig. Liefert, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, p-Phenylendiamin (JANOVSKY). Wird von alkalischen Reduktionsmitteln zunächst zu Nitrobenzolnitrolsäure reducirt. Geht bei der Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Kälte, in Dinitrohydrazobenzol, bei Siedehitze in Diamidohydrazobenzol über.

e. a-m-Dinitroazobenzol $C_6H_5.N_2.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von HgO in eine alkoholische Lösung von m-Dinitrohydrazobenzol $C_6H_5.NH.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] 37, 352). — Feine, rothe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117°.

f. Dinitroazobenzol. *Bildung.* Durch Nitriren von Azobenzol in der Wärme (JANOVSKY, *M.* 7, 136). — Blassgelbe, asbestähnliche Nadeln. Schmelzp.: 185° (kor.). Giebt mit NaOH und $NH_4.SH$ eine blaue Lösung, die bald in braun übergeht.

Trinitroazobenzol $C_{12}H_7(NO_2)_3N_2$. a. Verbindung $C_6H_5.N_2.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von gelbem HgO in eine heiße alkoholische Lösung von Trinitro-

hydrazobenzol $C_6H_5.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3$ (E. FISCHER, *A.* 190, 133). — Dunkelrothe, feine Primen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in $CHCl_3$, etwas schwerer in heifsem Alkohol. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird Anilin gebildet.

b. ε-Trinitroazobenzol. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Azobenzol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54), neben Trinitroazoxybenzol (PETRIEW, *Z.* 1870, 265). Beim Behandeln von p-Nitrazobenzol mit rauchender HNO_3 (JANOVSKY, *M.* 7, 125). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 112°. Leichter in Alkohol und Salpetersäure löslich als Trinitroazoxybenzol. Liefert, bei der Reduktion, p-Phenylendiamin und eine andere Base. Die mit etwas NaOH versetzte alkoholische Lösung wird durch $NH_4.SH$ olivengrün gefärbt.

c. γ-Trinitroazobenzol. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Dinitroazobenzol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51), in der Kälte (JANOVSKY, ERB, *B.* 18, 1135; JANOVSKY, *M.* 7, 125). — Chamoisfarbene, seideglänzende Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 160°. Verpufft heftig beim Erhitzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Aceton. Liefert, beim Kochen mit NaOH und alkoholischem Schwefelammonium, eine blaue Färbung.

d. δ-Trinitroazobenzol. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Dinitroazobenzol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) in der Wärme (JANOVSKY, ERB, *B.* 18, 1135; JANOVSKY, *M.* 7, 125). — Gelbe, seideglänzende Krystalle. Schmelzp.: 180°. Verhält sich ganz wie das γ-Derivat, ist nur in kochendem Alkohol leichter löslich als dieses.

e. Trinitroazobenzol ($NO_2 : N_2 : NO_2 : NO_2 = 3 : 1—1' : 3' : 4'$). *Bildung.* Entsteht, neben ε-Trinitroazobenzol, beim Behandeln von p-Nitroazobenzol mit rauchender HNO_3 (JANOVSKY, *M.* 7, 126). Beim Nitriren von Nitroazobenzol (J., *M.* 7, 127). — Glänzende, trimetrische Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 170°. In heifsem Alkohol oder Aceton leichter löslich als ε-Trinitroazobenzol. Die, mit wenig NaOH versetzte, alkoholische Lösung wird durch $NH_4.SH$ olivengrün gefärbt.

Dinitrosonitroazobenzol $C_{12}H_7N_5O_4 = C_6H_5.N_2.C_6H_2(NO)_2.NO_2$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von rohem Trinitrohydrazobenzol $C_6H_5.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3$ mit Eisessig (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] 37, 347; FREUND, *B.* 22, 1663). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 247,5°.

Dinitrosoazobenzol $C_{12}H_8N_4O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(NO)_2$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von m-Dinitrohydrazobenzol $C_6H_5.NH.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ mit Eisessig (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] 37, 352). — Braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°.

(a-) **m-Chlor-o-Nitrosoazobenzol** $C_{12}H_8N_3ClO = C_6H_5.N_2.C_6H_3Cl(NO)$. *Bildung.* Beim Kochen von m-Chlor-o-Nitrohydrazobenzol $C_6H_5.NH.NH.C_6H_3Cl(NO)$ mit Eisessig (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] 37, 356). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136—137°.

p-Benzolnitrolsäure $C_{12}H_9N_3O_2 = C_6H_5.N:N.C_6H_3:N(OH)$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer kochenden, alkoholischen Lösung von p-Nitroazobenzol mit überschüssigem, wässerigem Schwefelammonium, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, und die Lösung olivenbraun geworden ist (JANOVSKY, ERB, *B.* 18, 1136; *M.* 6, 465). — Kleine, rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Löst sich in Natronlauge mit tiefblauer Farbe und wird daraus durch CO_2 gefällt. Wird durch eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz zu p-Nitroazobenzol oxydirt. Wird von Sn + HCl zu Anilin und p-Phenylendiamin reducirt.

p-Nitrobenzolnitrolsäure $C_{12}H_8N_4O_3 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_3:N(OH)$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln einer siedenden alkoholischen Lösung von p-Dinitroazobenzol mit wässerigem Schwefelammonium (JANOVSKY, *M.* 6, 160, 465). Färbt sich die Lösung durch Natron blau, so fällt man mit HCl und krystallisirt den getrockneten Niederschlag wiederholt aus kleinen Mengen siedenden Acetons um. — Bernsteingelbe, glänzende, monokline Prismen. Schmelzp.: 218°. Leicht löslich in siedendem Aceton, schwerer in Alkohol, kaum in Ligroïn. Löst sich in Natron, Kalk und Baryt mit blauer Farbe. Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz zu p-Dinitroazobenzol oxydirt. Wird von Sn + HCl zu p-Phenylendiamin reducirt. — Die Alkalisalze werden durch CO_2 zerlegt.

Chlornitroazobenzol $C_{12}H_8ClN_3O_2$. a. p-Chlor-p-Nitroderivat $C_6H_4Cl.N_2.C_6H_4.NO_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. p-Chlorazobenzol in 15 Thle. kalte, rauchende Salpetersäure (MENTHA, HEUMANN, *B.* 19, 2971). — Feine, blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 132,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether, leicht in Eisessig. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in p-Chloranilin und p-Phenylendiamin.

b. a-m-Chlor-o-Nitroderivat $C_6H_5.N_2.C_6H_3Cl(NO_2)$ ($N:Cl:NO_2 = 1:3:6$). *Bildung.* Beim Eintragen von HgO in eine heifse, alkoholische Lösung von a-m-Chlor-o-Nitrohydrazobenzol $C_6H_5.NH.NH.C_6H_3Cl(NO_2)$ (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] 37, 355). — Rothe Nädelchen. Schmelzp.: 94°.

Dichlornitroazobenzol $C_{12}H_7ClN_3O_3 = C_{12}H_7Cl_2(NO_2)N_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Dichlornitroazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Kälte

(CALM, HEUMANN, *B.* 13, 1184). — Blassgelbe Krystalle. Schmelzp.: 210°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Bromnitroazobenzol $C_{12}H_8BrN_3O_2 = C_{12}H_8Br(NO_2)N_2$. a. o-Nitroderivat. *Bildung.* Aus o-Nitroazobenzol und Brom, in eisessigsaurer Lösung (JANOVSKY, *M.* 8, 57). — Blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 132°. Schwer löslich in Alkohol.

b. m-Bromderivat. *Bildung.* Beim Nitriren von m-Bromazobenzol (JANOVSKY, *M.* 8, 54). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 123°.

c. p-Bromderivat. *Bildung.* Durch Nitriren von p-Bromazobenzol (JANOVSKY, *M.* 8, 52). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 107—108°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

Bromdinitroazobenzol $C_{12}H_7BrN_4O_4 = C_{12}H_7Br(NO_2)_2N_2$. *Bildung.* Beim Nitriren von p-Bromazobenzol (JANOVSKY, *M.* 8, 52). — Nadeln. Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton. Unlöslich in Ligroïn.

Dibromtrinitroazobenzol $C_{12}H_5Br_2N_5O_6 = C_{12}H_5Br_2(NO_2)_3N_2$. a. o-Bromderivat. *Bildung.* Beim Nitriren von o-Dibromazobenzol (JANOVSKY, *M.* 8, 56). — Rothe, schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 135°.

b. p-Bromderivat. *Bildung.* Aus p-Dibromazobenzol und rauchender Salpetersäure (WERIGO, *A.* 165, 191). — Krystallinisch. Schmelzp.: 174°. In Alkohol sehr schwer löslich.

Amidoazobenzol (Amidodiphenylimid) $C_{12}H_{11}N_3 = NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_5$. a. o-Derivat. *Bildung.* Beim Reduciren von o-Nitroazobenzol mit $NH_4.SH$ (JANOVSKY, *M.* 8, 61). — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 123°.

b. p-Derivat. *Bildung.* Entsteht, neben Amidohydrazobenzol, bei der Reduktion von p-Nitroazobenzol mit Schwefelammonium (SCHMIDT, *B.* 5, 480). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Anilinlösung, in der Hitze (GRIESS, MARTIUS, *Z.* 1866, 132; vgl. MÈNE, *J.* 1861, 496). Aus Anilin und zinnsaurem Natron (SCHIFF, *A.* 127, 346). Beim Einleiten von Bromdampf in Anilin, neben Bromanilin (KEKULÉ, *Z.* 1866, 688). Aus Diazoamidobenzol $C_6H_5.N:N.NH(C_6H_5)$ und Anilinsalzen, in der Kälte (KEKULÉ, *Z.* 1866, 689). Diazoamidobenzol wird auch durch Stehen mit kalter verdünnter Salzsäure in Amidoazobenzol umgewandelt (FRISWELL, GREEN, *Soc.* 47, 920). Diese Umwandlung, wie die analoge durch Anilinsalze (durch $ZnCl_2$, in Gegenwart von Alkohol) ist daher so zu erklären, dass die Salzsäure zunächst das Diazoamidobenzol in Diazobenzol und salzsaures Anilin spaltet und dass sich diese Spaltungsprodukte dann zu salzsaurem Amidoazobenzol verbinden (FR., GR.). — *Darstellung.* Man löst 1 Mol. salzsaures Anilin in 5—6 Mol. Anilin, versetzt die auf 30—40° gehaltene Lösung mit der koncentrirten Lösung von etwas weniger als 1 Mol. $NaNO_2$, lässt das Gemisch 1—2 Stunden lang bei 40° und dann noch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf gießt man starke Salzsäure hinzu, genug, um alles Anilin und Amidoazobenzol zu binden und lässt das Gemisch sich auf höchstens 70° erwärmen (STÄDEL, BAUER, *B.* 19, 1954). Das ausgeschiedene salzsaure Amidoazobenzol wäscht man mit verdünnter Salzsäure und zerlegt es mit NH_3. Das freie Amidoazobenzol wird erst aus Benzol und dann aus Alkohol umkrystallisirt (WITT, THOMAS, *Soc.* 43, 113). — Orangegelbe, blau schimmernde, rhombische Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Monokline Krystalle (LEHMANN, *J.* 1882, 369). Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 in feinen, gelben Nadeln. Schmelzp.: 125—126° (WITT, THOMAS). Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, reichlicher in Aether und heißem Alkohol. Beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Chinon; von Zinn und Salzsäure wird es in Anilin und p-Phenylendiamin gespalten (M., G.). Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Eisessig färbt sich die Lösung tief blauviolett, indem NH_3 austritt und eine Farbbase gebildet wird (WALLACH, *B.* 15, 2829). Zerfällt, beim Kochen mit (10 Thln.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,12), leicht in Anilin und p-Phenylendiamin. Daneben entstehen NH_3, Trichlorhydrochinon und wenig Di- und Tetrachlorhydrochinon (WALLACH, KÖLLIKER, *B.* 17, 396). I. $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2 + 4HCl = C_6H_5.NH_2 + C_6H_4(NH_2)_2 + Cl_4$. — II. $C_6H_4(NH_2)_2 + 2H_2O + Cl_2 = C_6H_4O_2 + 2NH_3 + 2HCl$. — III. $C_6H_4O_2 + HCl = C_6H_3Cl(OH)_2$. — IV. $C_6H_3Cl(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_2Cl_2(OH)_2 + HCl$ u. s. w. Beim Erhitzen von salzsaurem Amidoazobenzol mit Aceton auf 160° wird eine Base $C_{17}H_{15}N_3$ gebildet. Liefert, beim Erhitzen mit einem Gemenge von Anilin und salzsaurem Anilin auf 100°, Azophenylin $C_{36}H_{29}N_5$, während bei 125—130° Indulin (3B)$C_{30}H_{23}N_5.HCl$ und bei 165—170° Indulin (6B)$C_{36}H_{27}N_5.HCl$ entstehen (WITT, THOMAS, *Soc.* 43, 112). Beim Erhitzen von salzsaurem Amidoazobenzol, mit Nitrobenzol, Eisenfeile und konc. HCl entsteht Phenosafranin $C_{18}H_{15}N_4Cl$. Schwache, einsäuerige Base: die Salze verlieren durch viel Wasser die Säure. Die schwachsauren Lösungen der Base färben Wolle und Seide intensiv gelb (Anilingelb).

Salze: MARTIUS, GRIESS. — $Ag(OH).(C_{12}H_{11}N_3)_2$. — $C_{12}H_{11}N_3.HCl$. Blauviolette Nadeln oder Schuppen (aus siedender, wässeriger Salzsäure). — $(C_{12}H_{11}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

— $C_{12}H_{11}N_3.HNO_3$. — $(C_{12}H_{11}N_3)_2.H_2SO_4$ und $(C_{12}H_{11}N_3)_2.C_2H_2O_4$ sind in Wasser und auch in rauchender Salpetersäure schwer löslich. — Das oxalsaure Salz findet als „Anilingelb" Verwendung in der Färberei.

p-Nitroamidoazobenzol $C_{12}H_{10}N_4O_2 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Erwärmen von 1 Thl. p-Nitrodiazoamidobenzol $C_6H_4(NO_2).N_2.NH.C_6H_5$ mit 6—8 Thln. Anilin und 1 Thl. salzsaurem Anilin auf 60° (NÖLTING, BINDER, *B.* 20, 3015). Bei mehrtägigem Erhitzen von p-Dinitrodiazoamidobenzol $C_6H_4(NO_2).N_2.NH.C_6H_4(NO_2)$ mit Anilin und salzsaurem Anilin (N., B.). — Krystalle. Schmelzp.: 203—205°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von alkoholischem $(NH_4)_2S$ zu Diamidoazobenzol (Schmelzp.: 241°) reducirt.

Dinitro-m-Amidoazobenzol $C_{12}H_9N_5O_4 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von m-Nitranilin mit 1 Mol. Salpetersäure und 1 Mol. Kaliumnitrit (HALLMANN, *B.* 9, 389). — Hellgelbes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 175—176°. In Alkohol sehr schwer löslich, unlöslich in Aether, $CHCl_3$. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure, im Rohr auf 130°, unverändert.

Methylamidoazobenzol $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus Amidoazobenzol und CH_3J bei 50° (BERJU, *B.* 17, 1401). — Ziegelrothe Nadeln. Schmelzp.: 180°. — Das Hydrochlorid bildet violette Nadeln.

Dimethylamidoazobenzol $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus salpetersaurem Diazobenzol und Dimethylanilin (GRIESS, *B.* 10, 528). Aus Methylamidoazobenzol und CH_3J (BERJU, *B.* 17, 1402). — *Darstellung.* Man vermischt allmählich eine Lösung von 7,4 Thln. $NaNO_2$ (von 100 %) und 4 Thln. NaOH in 54 Thln. H_2O mit einer Lösung von 10 Thln. Anilin und 13 Thln. Dimethylanilin in 36 Thln. Wasser und 23 Thln. Salzsäure (von 21° B.), so dass die Temperatur nicht über 15° steigt, löst den mit Wasser gewaschenen Niederschlag in warmer, koncentrirter Salzsäure und fällt die Lösung mit Natron. Das erhaltene Dimethylamidoazobenzol krystallisirt man aus Alkohol um (MÖHLAU, *B.* 17, 1491). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 115° (G.); 117° (B.). Kleine Mengen lassen sich unzersetzt verflüchtigen. — Das salzsaure Salz bildet purpurrothe, haarfeine Nadeln.

Trimethylamidoazobenzoljodid $C_{15}H_{18}N_3J = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen von Dimetylamidoazobenzol mit CH_3J, im Rohr, auf 100° (BERJU, *B.* 17, 1402). — Fleischfarbene Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 173—174°. Wird durch Kalilauge nicht zerlegt.

Aethylamidoazobenzol. Aethyljodid, mit einer alkoholischen Lösung von Amidoazobenzol längere Zeit in der Kälte in Berührung, erzeugt das Jodür $C_{12}H_{10}(C_2H_5)N_3.HJ$. Wirken dagegen beide Körper bei 100° ein, so wird Aethylanilin gebildet (MARTIUS, GRIESS).

Aethylamidoazobenzol $C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH(C_2H_5)$ entsteht bei der Einwirkung von Nitrosoäthylanilin auf salzsaures Anilin, in Gegenwart von überschüssigem, freiem Anilin (NÖLTING, WITT, *J.* 1883, 786).

Phenylamidoazobenzol $C_{18}H_{15}N_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Diphenylamin und Diazobenzolchlorid (WITT, *B.* 12, 259). $(C_6H_5)_2NH + C_6H_5.N_2Cl = C_{18}H_{15}N_3 + HCl$. — *Darstellung.* 17 g Diphenylamin werden in 100 ccm Alkohol gelöst und in die auf 0° abgekühlte Lösung 14 g Diazobenzolchlorid, gelöst in 50 ccm Alkohol, eingetragen. Die freiwerdende Salzsäure wird durch vorsichtiges Neutralisiren mit alkoholischem Trimethylamin gebunden. [Ueberschüssiges $N(CH_3)_3$ färbt die Lösung gelb.] Man fällt dann mit Wasser, löst den Niederschlag in Benzol und leitet Salzsäuregas ein. Das gefällte Salz löst man in Alkohol, giebt 50 ccm Isoamylnitrit und 25 ccm Eisessig hinzu, erwärmt gelinde, kühlt dann ab und filtrirt das Nitrososalz ab. Dasselbe wird, nach dem Waschen mit Alkohol, mit einem Gemische gleicher Volume Alkohol und Salzsäure gekocht, die Lösung mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Aetheralkohol krystallisirt. — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 82°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Ligroïn; zerfließlich in Benzol. Giebt, beim Behandeln mit Essigsäure und Zinkstaub, Amidodiphenylamin. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Säuren violett und scheidet dann die Salze in grauen Krystallen ab.

Nitrosophenylamidoazobenzol $C_{18}H_{14}N_4O = C_6H_5.N(NO).C_6H_4.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylamidoazobenzol, Isoamylnitrit und Essigsäure (WITT) (siehe oben). — Orangerothe, flache Nadeln. Schmelzp.: 119,5°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig.

Acetylamidoazobenzol $C_{14}H_{13}N_3O = C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Amidoazobenzol und Essigsäureanhydrid (G. SCHULTZ, *B.* 17, 463; BERJU, *B.* 17, 1400). — Feine, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 141° (SCH.); 143° (B.). Wird von alkoholischem Schwefelammonium in Acetylamidohydrazobenzol umgewandelt. Verbindet sich nicht mit Säuren oder Basen.

Methylacetamidobenzol $C_{15}H_{15}N_3O = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3).C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Methylamidoazobenzol und Essigsäureanhydrid (BERJU, *B.* 17, 1401). — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 139°.

Carbamidoazobenzol $C_{25}H_{20}N_6O = CO(NH.C_6H_4.N_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Amidoazobenzol in CS_2 mit einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol (BERJU, *B.* 17, 1404). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$ und Benzol.

Thiocarbamidoazobenzol $C_{25}H_{20}N_6S = CS(NH.C_6H_4.N_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Azobenzolphenylthioharnstoff, beim Kochen von Amidoazobenzol mit Phenylsenföl und Alkohol (BERJU, *B.* 17, 1405). Beim Auskochen des Produktes mit Alkohol bleibt das Thiocarbamidoazobenzol ungelöst. — Schmelzp.: 199°. Unlöslich in Alkohol. CS_2 und Benzol, wenig löslich in heifsem Eisessig und $CHCl_3$. Wird durch HgO in Carbamidobenzol umgewandelt.

Azobenzolphenylthioharnstoff $C_{19}H_{16}N_4S = C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Siehe Thiocarbamidoazobenzol (BERJU, *B.* 17, 1405). — Mikroskopische Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 179°.

Benzylidenamidoazobenzol $C_{19}H_{15}N_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen von Amidoazobenzol mit Benzaldehyd (BERJU, *B.* 17, 1403). — Orangefarbige Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 128°. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl, in Benzaldehyd und Amidoazobenzol.

m-Chlorbenzolazo-p-Dimethylamidobenzol $C_{14}H_{14}ClN_3 = C_6H_4Cl[3].N[1]—N[1].C_6H_4.N(CH_3)_2[4]$. *Bildung.* Aus m-Chloranilin, Dimethylanilin und HNO_2. wie bei m-Nitrobenzolazo-p-Dimethylamidobenzol (STÄDEL, BAUER, *B.* 19, 1955). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 98°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Dibromamidoazobenzol $C_{12}H_9Br_2N_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Amidoazobenzol mit einer Lösung von Brom in verdünntem Alkohol (BERJU, *B.* 17, 1403). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 152°. Giebt mit Sn + HCl Anilin und p-Phenylendiamin.

m-Nitrobenzol-p-Azoanilin $C_{12}H_{10}N_4O_2 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Vermischen von m-Nitrodiazobenzolchlorid mit einer wässerigen Lösung von (1 Mol.) salzsaurem Anilin scheidet sich die Verbindung $C_6H_4(NO_2).N_2.NH(C_6H_5)$ aus, die sich nach 6 stündigem Stehen zum gröfsten Theil in das isomere Nitrobenzolazoanilin umwandelt (MELDOLA, *Soc.* 45, 112). — Orangefarbene Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 210°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, beim Behandeln mit Schwefelammonium, m- und p-Phenylendiamin. — $(C_{12}H_{10}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Ziegelrother, pulveriger Niederschlag.

Nitrodimethylamidoazobenzol $C_{14}H_{14}N_4O_2$. a. Benzol-Azo-Nitrodimethylanilin $C_6H_5.N_2.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Nitrobenzolazodimethylanilin, beim Eintröpfeln eines Gemisches von 60 g Salpetersäure (von 50 %) und 120 g Schwefelsäure (von 66° B.) in eine, im Kältegemisch befindliche, Lösung von 100 g Dimethylamidoazobenzol $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ in 1000 g Schwefelsäure (von 66° B.) (NÖLTING, *B.* 20, 2993). Man lässt über Nacht stehen, fällt dann durch 20 l Wasser, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Alkali und behandelt ihn mit Benzol, wodurch Benzolazonitrodimethylanilin in Lösung geht, und p-Nitrobenzolazodimethylanilin ungelöst bleibt. — Schwarze, grünschimmernde Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 198°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in siedendem Benzol. Liefert, bei der Reduktion, Anilin.

b. m-Nitrobenzol-p-Azodimethylanilin $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ $(NO_2:N—N:N(CH_3)_2 = 3:1 — 1:4)$. *Bildung.* Beim Versetzen von m-Nitrodiazobenzolchlorid mit einer wässerigen Lösung von (1 Mol.) salzsaurem Dimethylanilin (MELDOLA, *Soc.* 45, 120). Man schüttelt 10 g Dimethylanilin mit 11,3 g m-Nitroanilin, 600—700 g H_2O und 4,5 g Vitriolöl und fügt, sobald die Temperatur des Gemisches 27° beträgt, allmählich die Lösung von 7 g $NaNO_2$ in 70 g H_2O hinzu (STÄDEL, BAUER, *B.* 19, 1954). — Rothe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157—158° (M.); 159—160° (ST., B.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Wird von alkoholischem Schwefelammonium in m-Nitroanilin und p-Amidodimethylanilin gespalten. Mit Zink und HCl entstehen m-Phenylendiamin und p-Amidodimethylanilin.

c. p-Nitrobenzol-p-Azodimethylanilin $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ $[N_2:NO_2:N(CH_3)_2 = 1:4:4']$. *Bildung.* Das Hydrochlorid dieses Körpers scheidet sich aus beim Vermischen von salzsaurem p-Nitrodiazobenzolchlorid und salzsaurem Dimethylanilin (MELDOLA, *Soc.* 45, 107). Beim Nitriren von Dimethylamidobenzol (s. Benzolazonitrodimethylanilin) (NÖLTING, *B.* 20, 2994). — Rothbraune, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229—230°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, in Benzol und Aether. Wird von Schwefelammonium zu p-Amidobenzol-Azodimethylanilin reducirt, während mit Zinkstaub und Salzsäure Dimethyl-p-Phenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)$ und

p-Phenylendiamin entstehen. — $C_{14}H_{14}N_4O_2.HCl$. Grofse, stahlblauglänzende Nadeln. $(C_{14}H_{14}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Körniger, röthlicher Niederschlag.

Nitrobenzolazodiphenylamin $C_{18}H_{14}N_4O_2 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4.NH(C_6H_5)$. a. m-Nitrobenzolderivat ($N_2 : NO_2 : NH = 1:3:4'$). *Bildung.* Beim Vermischen einer wässerigen Lösung von m-Nitrodiazobenzolchlorid mit einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Diphenylamin (MELDOLA, *Soc.* 45, 118). — Rothbraune Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 136—137°. Löslich in Alkohol, Aceton u. s. w. Die alkoholische Lösung ist orangefarben und wird auf Zusatz von HCl erst orangeroth und dann magentaroth. Liefert mit salpetriger Säure ein bei 127—128° schmelzendes Nitrosoderivat. Wird, durch Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure, in m-Phenylendiamin und p-Amidodiphenylamin zerlegt. — Sehr schwache Base; die Salze — selbst das Platindoppelsalz — werden durch Wasser zerlegt.

b. p-Nitrobenzolderivat ($N_2 : NO_2 : NH = 1:4:4'$). *Bildung.* Beim Eingiefsen einer Lösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid in eine alkoholische Lösung von Diphenylamin (MELDOLA, *Soc.* 43, 440). Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser und dann mit Ammoniumcarbonat gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Braune Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 151°. Das salzsaure Salz bildet violettglänzende Nadeln, die schon an der Luft sich zersetzen. Giebt mit salpetriger Säure ein Nitroderivat, das bei 161° erweicht und bei 169—170° völlig geschmolzen ist (M., *Soc.* 45, 119).

m-Nitrobenzol-Azo-m-Chlordimethylamidobenzol $C_{14}H_{13}ClN_4O_2 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_3Cl.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus m-Nitroanilin, m-Chlordimethylanilin und HNO_2 wie bei m-Nitrobenzolazo-p-Dimethylanilin (STÄDEL, BAUER, *B.* 19, 1956). — Rothgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156°.

Diamidoazobenzole $C_{12}H_{12}N_4$. a. Unsymmetrisches Diamidoazobenzol, Chrysoïdin $C_6H_5.N:N.C_6H_3(NH_2)_2$ ($N : NH_2 : NH_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit m-Phenylendiamin fällt salpetersaures Diamidoazobenzol nieder (HOFMANN, *B.* 10, 213). $C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_{12}H_{12}N_4.HNO_3$. Aus salpetersaurem Diazobenzol und p-Phenylendiamin entsteht in dieser Weise kein Farbstoff. — Die freie Base, aus den Salzen mit NH_3 oder NaOH abgeschieden, krystallisirt aus Wasser in hellgelben Fäden. Schmelzp.: 110° (H.); 117,5° (WITT, *B.* 10, 656). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, im Rohr auf 150—160°, wird Phenol gebildet, und es entweicht etwas Stickstoff (WITT). Zerfällt, beim Erhitzen mit Schwefelammonium auf 150°, in a-Triamidobenzol und Anilin (GRIESS, *B.* 10, 390). Die Salze lösen sich mit gelber Farbe in Wasser; durch stark überschüssige Säure entstehen karminroth gefärbte, saure Salze. Die Salze krystallisiren in anthracitschwarzen Oktaëdern oder in langen, blutrothen Prismen. Bei raschem Erkalten ihrer Lösungen scheiden sich die Krystalle als hochrothe Gallerte aus. — Verhalten: WITT.

$C_{12}H_{12}N_4.HCl$ (käufliches Chrysoïdin). Schwarzgraue Krystalle, die beim Zerreiben ein rothes Pulver bilden. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Die Lösungen sind tief orangeroth gefärbt. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 179. — $(C_{12}H_{12}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{12}H_{12}N_4.HNO_3$. Rothe Nadeln.

Methylchrysoïdin $C_{13}H_{14}N_4 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(NH_2).NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus Diazobenzolchlorid und salzsaurem m-Methylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.NH(CH_3).2HCl$ (NÖLTING, STRICKER, *B.* 19, 549). — Rothgelbe Flocken (aus verdünntem Alkohol), aus mikroskopischen Prismen bestehend.

Dimethylchrysoïdin. *Bildung.* Aus Chrysoïdin und Methyljodid (WITT). — Die freie Base bildet undeutliche Krystalle.

Aethylchrysoïdin $C_{14}H_{16}N_4 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(NH_2).NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Diazobenzolchlorid und salzsaurem m-Aethylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.NH(C_2H_5).2HCl$ (NÖLTING, STRICKER, *B.* 19, 547). — Rothbraune Nadeln mit violettblauem Flächenschimmer (aus Alkohol). — $(C_{14}H_{16}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Ziegelrother, flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Diacetylchrysoïdin $C_{16}H_{16}N_4O_2 = C_{12}H_{10}(C_2H_3O)_2N_4$. *Bildung.* Aus Chrysoïdin und Essigsäureanhydrid (WITT). — Orangegelbe Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 250,5°.

Chrysoïdinharnstoff $C_{13}H_{10}N_4O = C_6H_5.N_2.C_6H_3\langle{NH \atop NH}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine abgekühlte Lösung von Chrysoïdin in $CHCl_3$ (JENTZSCH, *J. pr.* [2] 38, 123). Man lässt einige Tage stehen, löst dann den gebildeten Niederschlag in salzsäurehaltigem Alkohol und fällt die heifse Lösung durch NH_3. Der Niederschlag wird mit $CHCl_3$ behandelt, welcher Chrysoïdin löst und Chrysoïdinharnstoff ungelöst lässt. — Goldgelbe Blättchen. Schmilzt nicht bei 300°. Fast unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Aether,

schwer löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 200° wird Phenol gebildet. Beim Erwärmen mit Sn und HCl erfolgt Spaltung in Anilin und Amidophenylenharnstoff $NH_2.C_6H_3\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CO$. — $C_{13}H_{10}N_4O.HCl$. Goldgelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser, besser in Alkohol. — $(C_{13}H_{10}N_4O.HCl)_2.PtCl_4$. Rothbraune Blättchen. — $C_{13}H_{10}N_4O.HNO_3$. Goldglänzende Schuppen. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Chrysoïdinsulfonsäuren $C_{12}H_{12}N_4SO_3$. a. m-Phenylendiamin-p-Azobenzolsulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NH_2)_2$ ($SO_3H:N_2:NH_2:NH_2 = 4:1:2':4'$). *Bildung.* Beim Erwärmen von Chrysoïdin mit konc. H_2SO_4 auf 100° (WITT, *B.* 10, 660). Durch Versetzen von m-Phenylendiamin mit p-Diazobenzolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 15, 2196). $C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_4N_2SO_3 = C_{12}H_{12}N_4SO_3$. — Rothe Krystalle, fast unlöslich in Wasser, löslich in konc. HCl mit carminrother Farbe. Wird beim Behandeln mit Sn und HCl in p-Anilinsulfonsäure und a-Triamidobenzol gespalten. — $Ba(C_{12}H_{11}N_4SO_3)_2$. Goldglänzende, braune Krystallschuppen.

b. Säure $C_6H_5.N_2.C_6H_2(NH_2)_2.SO_3H$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von m-phenylendiaminsulfonsaurem Kalium mit Anilinnitrat, Kaliumnitrit und etwas Säure (RUHEMANN, *B.* 14, 2655). — Rothe, büschelförmig vereinigte Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol; löslich in koncentrirter Salzsäure mit rother Farbe. Liefert, beim Behandeln mit Sn und HCl, Anilin. — Das Natriumsalz bildet goldglänzende Nadeln. — Das Baryumsalz bildet gelbrothe, in heifsem Wasser lösliche Nadeln.

b. Symmetrisches o-Diamidoazobenzol $NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$. **p-Dibromdiacetamidoazobenzol** $C_{16}H_{14}Br_2N_4O_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.N_2.C_6H_3Br.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Behandeln einer heifsen, alkoholischen Lösung von o-Brom-p-Nitroacetanilid $C_6H_3Br(NO_2).NH.C_2H_3O$ mit NH_3 und platinirtem Zinkpulver (MATTHIESSEN, MIXTER, *Am.* 8, 347). — Schmelzp.: 280–282°. Unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

c. Symmetrisches m-Diamidoazobenzol. **Amidobenzol-m-Azodimethylanilin** $C_{14}H_{16}N_4 = NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen des zugehörigen Acetylderivates (s. u.) mit verdünnter H_2SO_4 (WALLACH, *A.* 234, 363). Man fällt die Lösung durch NH_3. — Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 165—166°.

Acetamidobenzol-m-Azodimethylanilin $C_{16}H_{18}N_4O = NH(C_2H_3O).C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von m-Acetphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$ in 2 Mol. HCl, unter guter Kühlung, mit 1 Mol. $NaNO_2$ und giebt dann die eiskalte, alkoholische Lösung von 2 Mol. Dimethylanilin hinzu (WALLACH, *A.* 234, 363). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°.

d. Symmetrisches p-Diamidoazobenzol (p-Azoanilin) $NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Auflösen des zugehörigen Acetylderivates in heifser, koncentrirter HCl (MIXTER, *Am.* 5, 283; NIETZKI, *B.* 17, 345). Man fällt die saure Lösung mit NH_3. Aus p-Nitroamidoazobenzol (Schmelzp.: 203—205°) und alkoholischem $(NH_4)_2S$ (NÖLTING, BINDER, *B.* 20, 3016). — Lange, flache, goldgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 241° (N., B.). Schwer löslich in Ligroïn, Benzol und Wasser, leicht in Alkohol. Geht durch Reduktion in p-Phenylendiamin über. Zweisäurige Base. Die einsäurigen Salze sind grün, die zweisäurigen roth. — $C_{12}H_{12}N_4.2HCl$. Wird aus der alkoholischen Lösung der Base, durch überschüssige Salzsäure, in grünschillernden, fast schwarzen Nadeln gefällt (N.). — $C_{12}H_{12}N_4.2HCl.PtCl_4$ (?). Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (M.).

p-Amidobenzolazo-p-Dimethylanilin $C_{14}H_{16}N_4 = NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ ($N_2:NH_2:N(CH_3)_2 = 1:4:4'$). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrobenzol-Azo-p-Dimethylanilin, in alkoholischer Lösung, mit Schwefelammonium (MELDOLA, *Soc.* 45, 107). — Kleine, ziegelrothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 182—183° (N.); 186 bis 187° (NÖLTING, *B.* 20, 2994). Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig HCl erst grün und dann roth. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein bei 217° schmelzendes Acetylderivat. Versetzt man eine verdünnte, salzsaure Lösung der Base mit Nitritlösung, dann mit einigen Tropfen HCl und hierauf tropfenweise mit NH_3, so entsteht eine blaue Färbung (empfindliche Reaktion auf salpetrige Säure) (M., *B.* 17, 257). — $C_{14}H_{16}N_4.2HCl.PtCl_4$. Brauner Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend.

Tetramethyldiamidoazobenzol (Azodimethylanilin) $C_{16}H_{20}N_4 = [N(CH_3)_2.C_6H_4.N]_2$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Dimethylphenosafranin, bei 2—3stündigem Erwärmen von 1 Mol. salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin und 1 Mol. Anilin, gelöst in der 8fachen Menge Alkohol (von 92 %) (BARBIER, VIGNON, *Bl.* 48, 637). $3C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{16}H_{20}N_4 + C_{20}H_9N_4Cl + 2HCl + 3H_2O$. Beim Erkalten krystallisirt

das Tetramethyldiamidoazobenzol aus. — Glänzende, braune Blättchen. Schmelzp.: 218 bis 220°. Fast unlöslich in Wasser. Löst sich mit dunkelrother Farbe in koncentrirten Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt. Geht, durch Behandeln mit Zink und verdünnter H_2SO_4, in p-Dimethylamidoanilin $N(CH_3)_2.C_6H_4.NH_2$ über.

Dasselbe (?) Azodimethylanilin entsteht in kleiner Menge beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Nitrosodimethylanilin mit Phenylhydrazin (O. FISCHER, WACKER, *B.* 21, 2612). — Rothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 255°.

Isomeres Dimethylanilinazylin s. u.

p-Amidobenzolazodiphenylamin $C_{18}H_{16}N_4 = NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kalten, alkoholischen Lösung von p-Nitrobenzol-Azo-Diphenylamin mit Schwefelammonium (MELDOLA, *Soc.* 43, 440). — Orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 90—91°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol.

Acetylderivat $C_{14}H_{14}N_4O = NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$ ($N_2 : NH = 1 : 4$). *Bildung.* Versetzt man eine ziemlich neutrale Lösung von salzsaurem Diazoacetanilid (dargestellt aus Acetyl-p-Phenylendiamin $NH_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$) mit Anilin, so scheidet sich eine gelbe Diazoamidoverbindung ab, welche, durch Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin, in Acetyldiamidoazobenzol übergeht. Dieser Körper wird aus der Lösung, durch HCl, als Hydrochlorid gefällt (NIETZKI, *B*, 17, 345). — Goldglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 212°. Liefert, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, Diamidoazobenzol. Wird durch Säuren roth gefärbt. — $C_{14}H_{14}N_4O.HCl$. Silbergraue Blättchen.

Diacetylderivat $C_{16}H_{16}N_4O_2 = N_2(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitroacetanilid mit Zinkstaub und NH_3 (MIXTER). — Haarfeine, goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 281—282°.

Azyline $NR_2.C_6H_4.N : N.C_6H_4.NR_2$ ($N : NR_2 : N : NR_2 = 1 : 4 : 1' : 4'$). *Bildung.* Bei 14 Tage langem Einleiten von NO in eine Lösung von 1 Thl. dialkylirtem Anilin in 2 Thln. Alkohol (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 3, 705; 4, 284). $2C_6H_5.N(CH_3)_2 + 2NO = C_{12}H_8N_2[N(CH_3)_2]_2 + 2H_2O$. — Die Azyline sind roth, krystallinisch. Sie lösen sich in HCl mit purpurrother, in Eisessig mit smaragdgrüner Farbe. Sie sind unlöslich in Wasser. In neutralen Lösungen sind sie unbeständig, in salzsaurer haltbar. Brom und Jod wirken substituirend. Versetzt man eine eisessigsaure Lösung der Azyline mit Kaliumnitrit, so erfolgt Oxydation zu einem Diakylderivat des p-Nitranilins. $N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2 + 8HNO_2 = 2N(CH_3)_2.C_6H_4(NO_2) + 4H_2O + 8NO$. Beim Kochen der Azyline mit salzsaurer Zinnchlorürlösung werden Dialkylderivate des p-Phenylendiamins gebildet. $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(C_2H_5)_2 + H_4 = 2N(CH_3)_2.C_6H_4.NH_2$. In gleicher Weise wirkt HJ. Erhitzt man die Azyline mit Alkyljodiden, im Rohr, so werden Tetralkylderivate des p-Phenylendiamins erzeugt. $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(C_2H_5)_2 + 4C_2H_5J = 2C_6H_4[N(C_2H_5)_2]_2 + J_4$. Mit den Chloriden des Zn, Co, Fe, Pt und Au entstehen kantharidengrüne Verbindungen. Die Azyline liefern mit Prikrinsäure schwer lösliche, krystallinische Verbindungen. Sie verbinden sich bei 100° leicht mit Methyljodid.

Dimethylanilinazylin $C_{16}H_{20}N_4 = N(CH_3)_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* S. oben (LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 2136). Beim Versetzen einer Lösung des Diazochlorids des p-Dimethylamidoanilins $N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2Cl$ mit einer eisessigsauren Lösung von Dimethylanilin (NÖLTING, *B.* 18, 1144). Bei der Einwirkung von CH_3J auf p-Amidobenzolazo-p-Dimethylanilin $C_{14}H_{16}N_4$ (S. 1137) (NÖLTING). — Ziegelrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 266° (LIPPMANN, FLEISSNER). Färbt sich beim Schmelzen grün, ohne zersetzt zu werden. Wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Oxalsäure und CO_2. — $C_{16}H_{20}N_4.2HCl.PtCl_4$. Grünes Krystallpulver (L., Fl., *M.* 4, 287). — Pikrat $C_{16}H_{20}N_4.C_6H_3(NO_2)_3O + C_2H_6O$. Laubgrüne, glänzende Nadeln (aus Alkohol).

Diäthylanilinazylin $C_{20}H_{28}N_4 = [N(C_2H_5)_2.C_6H_4.N]_2$. *Bildung.* Aus Diäthylanilin und NO (LIPPMANN, FLEISSNER). — Hellröthlichbraune, monokline Nadeln, mit blauer Fluorescenz. Schmelzp.: 170°. Zerfliefst in $CHCl_3$, schwer löslich in kaltem Alkohol. Spec. Gew. = 1,107 bei 15° (L., FL., *M.* 4, 287). Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Oxalsäure, Essigsäure und NH_3 (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 4, 793). Mit konc. HNO_3 entsteht (a-)m-Dinitrodiäthylanilin (Schmelzp.: 80°). — $C_{20}H_{28}N_4.2HCl.PtCl_4$. Mikroskopische, braunrothe, kupfergrünschillernde, trimetrische Tafeln (L., FL., *M.* 4, 288). — $2C_{20}H_{28}N_4.6J$ (oder $C_{20}H_{28}N_4.HJ.J_2$?) Bläulichviolette, mikroskopische Tafeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Fuselöl. Giebt an Kalilauge alles Jod ab (L., FL., *M.* 4, 290). — $C_{20}H_{28}N_4.4HCN.Fe(CN)_2$. Braune, rhomboëdrische Blättchen. — Pikrat $C_{20}H_{28}N_4.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln.

Dipropylanilinazylin $C_{24}H_{36}N_4 = [N(C_3H_7)_2.C_6H_4.N]_2$. *Bildung.* Aus Dipropylanilin und NO (LIPPMANN, FLEISSNER), — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 90°.

— $2C_{24}H_{36}N_4.J_6$ oder $C_{24}H_{36}N_4.HJ.J_2$. Violette, glänzende Nadeln (aus Alkohol) (L., Fl., *M.* 4, 291). — Pikrat $C_{24}H_{36}N_4.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangerothe Krystalle. Unlöslich in Alkohol (L., Fl., *M.* 4, 289).

Diisobutylanilinazylin $C_{28}H_{44}N_4 = [N(C_4H_9)_2.C_6H_4.N]_2$. *Bildung.* Aus Diisobutylanilin und NO (Lippmann, Fleissner). — Nadeln. Schmelzp.: 158°. — $2C_{28}H_{44}N_4.J_6$ oder $C_{28}H_{44}N_4.HJ.J_2$. Dunkle Krystalle mit blauem Flächenschimmer (L., Fl., *M.* 4, 291).

Diisoamylanilinazylin $C_{32}H_{52}N_4 = [N(C_5H_{11})_2.C_6H_4.N]_2$. *Bildung.* Aus Diisoamylanilin und NO (Lippmann, Fleissner). — Rothe Spieſse. Schmelzp.: 115°. — $2C_{32}H_{52}N_4.J_6$ oder $C_{32}H_{52}N_4.HJ.J_2$. Schwarze Kryställchen mit violettem Flächenschimmer (L., Fl., *M.* 4, 292). — Pikrat $C_{32}H_{52}N_4.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine, citronengelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (L., Fl., *M.* 4, 289).

Methyldiphenylaminazylin $C_{26}H_{24}N_4 = [N(CH_3,C_6H_5).C_6H_4.N]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Methyldiphenylamin (Lippmann, Fleissner, *M.* 4, 798). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 150°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Aethyldiphenylaminazylin $C_{28}H_{28}N_4 = [N(C_2H_5,C_6H_5).C_6H_4.N]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Aethyldiphenylamin (Lippmann, Fleissner, *M.* 4, 798). — Röthlichbraune, monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°.

Triamidoazobenzol (Phenylenbraun, Vesuvin, Bismarckbraun) $C_{12}H_{13}N_5 = NH_2[3].C_6H_4.N[1]:N[1].C_6H_3.(NH_2)_2[2,4]$. *Bildung.* Versetzt man eine kalte, verdünnte, völlig neutrale Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin mit einer neutralen Lösung eines Nitrites, so fällt krystallinisches, dunkelrothes Phenylenbraun nieder (Caro, Griess, *Z.* 1867, 278). $2C_6H_4(NH_2)_2 + HNO_2 = C_{12}H_{13}N_5 + 2H_2O$. Der Niederschlag wird mit koncentrirter Salzsäure behandelt, wodurch ein theerartiges Gerinnsel von salzsauren Salzen ausfällt, das man durch NH_3 zerlegt. Es fällt ein Gemenge von drei Basen aus, dem man, durch Auskochen mit Wasser, das Triamidoazobenzol entzieht. — Gelbbraune Blättchen. Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in heiſsem Wasser, fast unlöslich in kaltem, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Absorptionsspektrum: Hartley, *Soc.* 51, 180. Färbt thierische Gewebe gelb oder rothgelb. Durch Eintauchen in Salzsäure geht die Färbung in rothbraun über. — $C_{12}H_{13}N_5.2HCl$. Rothbraune Warzen. — $C_{12}H_{13}N_5.2HCl.PtCl_4$.

s-Azobenzoldisulfinsäuren $C_{12}H_{10}N_2S_2O_4 = (SO_2H.C_6H_4.N-)_2$. a. m-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln der wässerigen Lösungen von Natriumsalzen der m-Azobenzolsulfinthiosulfonsäure $SO_2H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.SO_2.SH$ oder Azobenzoldithiodisulfonsäure $(SH.SO_2.C_6H_4.N-)_2$ mit Natriumamalgam (R. Bauer, *A.* 229, 363). Man neutralisirt die Lösung mit H_2SO_4, dampft ein und zieht durch Alkohol das Salz der Sulfinsäure aus. Dieses wird durch HCl gefällt. — Gelblichweiſse, amorphe Masse. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol. Wird von $KMnO_4$, Jod oder Fehling'scher Lösung glatt in m-Azobenzoldisulfonsäure übergeführt. Mit koncentrirtem Schwefelammonium entsteht Azobenzoldithiodisulfonsäure. Wird durch Kochen mit koncentrirter Salzsäure in eine isomere Base umgewandelt. — $Na_2.C_{12}H_8N_2S_2O_4 + xH_2O$. Hellgelbe Nadeln. — $Ca.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Gelblichrothe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}$. Gelblichrother, amorpher Niederschlag. Kaum löslich in kaltem Wasser oder Alkohol.

Isomere Base $C_{12}H_{10}N_2S_2O_4$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von s-m-Azobenzoldisulfinsäure mit koncentrirter Salzsäure (R. Bauer, *A.* 229, 366). Man lässt erkalten und fällt die filtrirte Lösung mit NH_3. — Schmutziggelbe, blätterige Masse. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{12}H_{10}N_2S_2O_4.2HBr(?)$. Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

b. p-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln des Chlorids $(SO_2Cl.C_6H_4.N-)_2$ der p-Azobenzoldisulfonsäure mit einer koncentrirten, kalten Lösung von $Ba(SH_2)$; beim Behandeln des Natriumsalzes der p-Azobenzoldithiodisulfonsäure $(NaS.SO_2.C_6H_4.N-)_2$ mit Natriumamalgam (R. Bauer, *A.* 229, 369). Man zerlegt das Natriumsalz durch HCl. — Gelber, amorpher Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Na_2.C_{12}H_8N_2S_2O_4 + 4H_2O$. Gelbe Schuppen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}$. Hellbrauner Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

p-Azobenzolsulfonsäure $C_{12}H_9N_2.SO_3H + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Azobenzol mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 130° (Griess, *A.* 154, 208; vgl. *A.* 131, 89). — Groſse, tieforangerothe Blätter. Verliert das Krystallwasser zum Theil über Schwefelsäure. Schmelzp.: 127° (Janovsky, *M.* 2, 221). 1 Thl. Säure löst sich bei 10° in 17 Thln. Wasser (Janovsky). Schwer löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Kaliumsulfit und Phenoldiazobenzol (Oxyazobenzol) $C_{12}H_{10}N_2O$. Schwefelammonium erzeugt Benzidinsulfonsäure $C_{12}H_{11}N_2(SO_3H)$. Wird von Sn und HCl

in p-Anilinsulfonsäure übergeführt (JANOVSKY, *M.* 3, 237). Liefert mit H_2SO_4 p-Azobenzoldisulfonsäure (LAAR, *B.* 14, 1932). — Sehr starke einbasische Säure; treibt HCl und HNO_3 aus den Salzen aus. Die azobenzolsulfonsauren Salze sind meist schwer löslich. — $K.C_{12}H_9N_2SO_3 + 2H_2O$. Grofse, gelbrothe Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine, hellgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Chlorid $C_{12}H_9N_2SO_2.Cl$. *Darstellung.* Aus dem wasserfreien Kaliumsalz und PCl_5 (SKANDAROW, *Z.* 1870, 643). — Orangegelbe, monokline Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 82° (JANOVSKY). Unlöslich in Wasser und wird durch kochendes Wasser nur sehr schwer zerlegt. Wird von Weingeist zersetzt, ohne einen Ester zu bilden.

Amid $C_{12}H_9N_2SO_2.NH_2$. Orangegelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol (SKANDAROW).

m-Azobenzolsulfinthiosulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2S_3O_4 = SO_2H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.SO_2.SH$. *Bildung.* Das Baryumsalz scheidet sich ab beim Abdampfen der Lösungen des Baryumsalzes der Hydrazobenzoldithiosulfonsäure oder der m-Azobenzoldithiosulfonsäure (R. BAUER, *A.* 229, 360). I. $Ba(S.SO_2.C_6H_4.NH-)_2 + O = Ba.C_{12}H_8N_2S_3O_4 + H_2O + S$. — II. $Ba(S.SO_2.C_6H_4.N=)_2 = Ba.C_{12}H_8N_2S_3O_4 + S$. — Gelbe Flocken. Schmilzt unter 100°. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Bei der Oxydation des Baryumsalzes mit $KMnO_4$ entsteht Azobenzoldisulfonsäure. — $Na_2.C_{12}H_8N_2S_3O_4 + xH_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_2.\bar{A}$ (über H_2SO_4 getrocknet). Amorphes Pulver. — $Ba.\bar{A}$ (bei 140°). Rothe Krusten. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}$ (bei 130°). Röthlicher, amorpher Niederschlag.

Azobenzoldisulfonsäuren $C_{12}H_{10}N_2S_2O_6$. a. s-m-Azobenzoldisulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.SO_3H + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-nitrobenzolsulfonsaurem Natron mit Natriumamalgam (CLAUS, MOSER, *B.* 11, 762). Aus Azobenzol und $H_2S_2O_7$ (JANOVSKY, *M.* 3, 243; LIMPRICHT, *B.* 14, 1358). — *Darstellung.* Siehe die p-Säure. — 1 Thl. m-nitrobenzolsulfonsaures Kalium wird in 6 Thln. H_2O gelöst und etwas mehr als das halbe Volumen des Kaliumsalzes an Zinkstaub und koncentrirter Kalilauge hinzugefügt. Man erwärmt, bis lebhafte Wasserstoffentwickelung eintritt, filtrirt, leitet in das Filtrat CO_2 und dampft ein. Das sich ausscheidende azobenzoldisulfonsaure Kalium reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* 202, 332). — Die freie Säure krystallisirt in blassgelblichen, monoklinen Prismen (CL., M.); rhombische Blätter (JANOVSKY). Hält $5H_2O$ (JANOVSKY, *B.* 15, 2577). Leicht löslich in Wasser, schwer in koncentrirter Salzsäure. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, mit Sn und HCl, m-Anilinsulfonsäure. Die Salze sind gelb bis dunkelroth.

Salze: MAHRENHOLTZ, GILBERT. — $(NH_4)_2.C_{12}H_8N_2S_2O_6 + 2H_2O$. Monokline Tafeln. — $Na_2.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. — $K_2\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$ (Cl., M.). Krystallisirt mit $2H_2O$ in rothgelben Nadeln und mit $4H_2O$ in Tafeln (R. BAUER, *A.* 229, 356). — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Gelbe Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$ (?). Kleine, gelbe Warzen.

Diäthylester $C_{16}H_{18}N_2S_2O_6 = C_{12}H_8N_2S_2O_6(C_2H_5)_2$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 100° (M., G.).

Chlorid $C_{12}H_8N_2.S_2O_4.Cl_2$. Rubinrothe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 166° (M., G.); 145° (CLAUS, MOSER); 123—125° (LIMPRICHT), 143° (JANOVSKY).

Amid $C_{12}H_8N_2S_2O_4(NH_2)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 295° (MAHRENHOLTZ, GILBERT); 258° (LIMPRICHT). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Behandelt man das Amid der m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Zinkstaub und Natronlauge, so erhält man ein aus Alkohol in kleinen rothgelben Nadeln krystallisirendes Amid $C_{12}H_8N_2S_2O_4(NH_2)_2$. Dasselbe schmilzt bei 254°, löst sich kaum in Wasser und sehr schwer in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* 202, 337). Nach RODATZ (*A.* 215, 215) ist die aus Azobenzol und $H_2S_2O_7$ entstehende m-Disulfonsäure von der Säure aus m-Nitrobenzolsulfonsäure verschieden. Während aus dieser Säure eine Azobenzoldisulfonsäure ($SO_3H : N : N : SO_3H = 3 : 1 : 1' : 3'$) resultirt, kommt der isomeren Säure aus Azobenzol und $H_2S_2O_7$ die Struktur ($SO_3H : N : N : SO_3H = 3 : 1 : 1' : 4'$) zu. Ihr **Chlorid** schmilzt bei 120°. Erhitzt man es mit HCl auf 150°, so erhält man m- und p-Anilinsulfonsäure. Behandelt man ein Gemenge der Kaliumsalze von m- und p-Anilinsulfonsäure mit $KMnO_4$, so entstehen 3 Azobenzoldisulfonsäuren, nämlich 3 : 1 : 1' : 3',4 : 1 : 1' : 4' und 3 : 1 : 1' : 4'.

Das **Chlorid** der Säure 3 : 1 : 1' : 4' schmilzt bei 120° und das **Amid** bei 250° (RORATZ).

m-Azobenzoldithiodisulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2S_4O_4 = (SH.SO_2.C_6H_4.N-)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen des Chlorids der s-m-Azobenzoldisulfonsäure in eine koncentrirte, kalte Lösung von $Ba(SH)_2$ (R. BAUER, *A.* 229, 358). (Siehe m-Hydrazobenzoldithiodisulfonsäure.) Das m-hydrazobenzoldithiodisulforsaure Baryum oxydirt sich, beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung, theilweise zu dem Salze der Azobenzoldithiodisulfonsäure (B.). Man fällt das Baryumsalz durch Eisessig. — Hellgelber Niederschlag. Bräunt sich beim

Erhitzen und schmilzt bei 91—93°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Das Baryumsalz liefert mit $KMnO_4$ m-Azobenzoldisulfonsäure. Es wird von gelbem Schwefelammonium zu Hydrazobenzoldithiodisulfonsäuresalz reducirt. Beim Umkrystallisiren aus Wasser verliert es allmählich Schwefel und geht in das Salz der m-Azobenzolsulfinthiosulfonsäure über. — $Na_2.C_{12}H_8N_2S_4O_4 + xH_2O$. Röthlichgelbe Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Rothe Warzen. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

b. p-Azobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2S_2O_6 + 2$ bis $3H_2O = SO_3H.C_6H.N_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Anilinsulfonsäure mit (4procentiger) Kaliumpermanganatlösung, in der Kälte (LAAR, *B.* 14, 1928). Aus Azobenzol oder p-Azobenzolsulfonsäure und $H_2S_2O_7$ (L.). Entsteht, neben der m- und γ-Säure und etwas p-Anilinsulfonsäure, aus Azobenzol und rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, *B.* 14, 1356; 15, 1155; vgl. JANOVSKY, *M.* 2, 221). — *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Azobenzol in 4 Thle. geschmolzene, krystallisirte Pyroschwefelsäure ein, erhitzt ½ Stunde lang auf 150—160° und versetzt, nach dem Erkalten, mit dem 1—1½fachen Volumen Wasser. Der gebildete Niederschlag der Disulfonsäure wird abgesogen, in wenig Wasser gelöst und die Lösung durch Kali oder Baryt neutralisirt. Beim Verdunsten der Lösung krystallisiren zunächst Salze der p-Säure. Im sauren Filtrat von der Fällung der Disulfonsäure ist die γ-Disulfonsäure enthalten (JANOVSKY, *M.* 3, 239). — Zerfließliche, koncentrisch gruppirte, rothe Nadeln. Hält, nach dem Trocknen über H_2SO_4, $1H_2O$ (LIMPRICHT). Hält $5H_2O$ (LAAR). Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (JANOVSKY, *B.* 15, 2576). Hält $2H_2O$, die langsam über H_2SO_4 entweichen; die wasserfreie Säure schmilzt bei 169° (J.). Die entwässerte Säure verkohlt von 150° an (L.). Wird von $SnCl_2$ zu p-Anilinsulfonsäure reducirt. Liefert, beim Erhitzen mit Kali auf 250°, p-Azophenol.

Salze: LIMPRICHT; LAAR. — $Na_2.C_{12}H_8N_2S_2O_6$. Orangerothe Schüppchen (LAAR). — $K_2.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Ziemlich grofse, rothe Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Unlöslich in Alkohol. Hält $3H_2O$ (J.). — $Ca.\bar{A}$. Krystallinischer, gelbrother Niederschlag. — $Ba\bar{A}$. Mikroskopische, orangegelbe Warzen (J.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (L.), schwer löslich in siedendem. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in hochrothen, warzenförmig vereinigten, kleinen Prismen. Krystallisirt auch wasserfrei. — $Cu.\bar{A} + 6H_2O$. Braune Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Ag_2.\bar{A}$. Orangerother Niederschlag (J.); krystallisirt aus heifsem Wasser in dunkelrothen Wärzchen.

Chlorid $C_{12}H_8N_2(SO_2.Cl_2)_2$. Rothe Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 222° (LAAR). Lange, rubinrothe Nadeln (aus Benzol); Schmelzp.: 170° (JANOVSKY). Leicht löslich in heifsem Benzol und $CHCl_3$. Wird von kochendem Wasser nicht angegriffen. Liefert, beim Erhitzen mit HCl auf 150°, p-Anilinsulfonsäure (RODATZ, *A.* 215, 214).

Amid $C_{12}H_8N_2(SO_2.NH_2)_2$. Feine, gelbröthliche Blättchen oder Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Nach LAAR krystallisirt das Amid aus Alkohol in orangefarbenen, silberglänzenden Schuppen. Es verkohlt von 250° an, ohne zu schmelzen. Unlöslich in $CHCl_3$, Aether und Benzol, spurenweise löslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol.

Amid $C_{12}H_8N_2S_2O_4(NH_2)_2$ (?). *Darstellung.* Durch Behandeln des Amids der p-Nitrobenzolsulfonsäure mit Zinkstaub und Natronlauge (MAHRENHOTZ, GILBERT, *A.* 202, 337). — Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 176°. Löslich in heifsem Wasser und Alkohol.

p-Azobenzoldithiodisulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2S_4O_4 = (SH.SO_2.C_6H_4.N—)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Azobenzoldisulfonsäure, beim Eintragen von p-Azobenzoldisulfochlorid $(Cl.SO_2.C_6H_4.N—)_2$ in eine abgekühlte, koncentrirte Lösung von $Ba(SH)_2$ (R. BAUER, *A.* 229, 368). Hierbei fällt das Baryumsalz der Sulfinsäure sofort aus, während das Salz der Thiosulfonsäure gelöst bleibt. — Gelber Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter 100°. — $Na_2.C_{12}H_8N_2S_4O_4 + xH_2O$. Gelbe Warzen; leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba.\bar{A}$. Gelbe Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

c. β-Azobenzoldisulfonsäure ($N:SO_3H = 1:3:4'$). *Bildung.* Siehe die p-Säure (LIMPRICHT). Entsteht auch bei der Oxydation eines Gemenges von m- und p-Anilinsulfonsäure durch $MnKO_4$ (LIMPRICHT, *B.* 15, 1155). — Syrup. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl auf 150°, in m- und p-Anilinsulfonsäure. — $K_2.C_{12}H_8N_2S_2O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Tiefgelbe Nadeln; fast in jedem Verhältniss in Wasser löslich. — Das Baryumsalz bildet gelbe Nadeln, die sich sehr leicht in heifsem Wasser und etwas weniger in kaltem lösen. — Das Bleisalz ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$ (?). Gelber Niederschlag; leicht löslich in heifsem Wasser und daraus in Blättchen krystallisirend.

d. γ-Säure $C_6H_5.N_2.C_6H_3(SO_3H)_2$ ($N:SO_3H:SO_3H = 1:2:4$). *Darstellung.* Siehe die p-Säure (JANOVSKY). — Körner. Liefert, beim Behandeln mit Sn und HCl, β-Anilin-m-Disulfonsäure und Anilin.

Azobenzoltetrasulfonsäuren $C_{12}H_{10}N_2S_4O_{12} = [(SO_3H)_2.C_6H_3]_2N_2$. a. *α*-Säure. *Darstellung.* Durch Kochen des Baryumsalzes der *α*-Nitrobenzoldisulfonsäure mit Zinkstaub und koncentrirtem Barytwasser (REICHE, *A.* 203, 64). — Erstarrt im Vakuum über H_2SO_4 krystallinisch. Zerfliefslich. Wird von salpetriger Säure nicht verändert. Giebt mit Zinnchlorür Hydrazobenzoltetrasulfonsäure. — $K_4.C_{12}H_6N_2S_4O_{12} + 3HO_2$. Mikroskopische Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_2.\bar{A} + 5H_2O$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Ein **Chlorid** konnte nicht dargestellt werden.

b. *β*-Säure. *Darstellung.* Durch Behandeln von *β*-Nitrobenzoldisulfonsäure mit Barytwasser und Zinkstaub (REICHE, *A.* 203, 70). — $K_4.C_{12}H_6N_2S_4O_{12} + 3H_2O$. Röthliche Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_2.\bar{A} + 4H_2O$. Gelbrothe, flache Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb_2.\bar{A} + xH_2O$. Kaum krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chlorid $C_{12}H_6N_2(SO_2.Cl)_4$. Breite Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 58° (REICHE).

Amid $C_{12}H_6N_2(SO_2.NH_2)_4$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 222° (REICHE). Löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem; ziemlich schwer löslich in heifsem Weingeist.

p-Chlorazobenzol-p-Sulfonsäure $C_{12}H_9ClN_2SO_3 = C_6H_4Cl.N_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Chlorazobenzol mit 90 g rauchender Schwefelsäure (mit 10% SO_3) auf 60—70° (MENTHA, HEUMANN, *B.* 19, 2972). — Braune Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 148°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Sn + HCl in p-Anilinsulfonsäure und p-Chloranilin zerlegt. — Na.$\bar{A}$. Orangegelbe, perlmutterglänzende Blättchen oder kleine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$. Fleischfarbige, glänzende Nadeln.

Chlorid $C_{12}H_8Cl_2N_2SO_2 = C_6H_4Cl.N_2.C_6H_4.SO_2Cl$. Glänzende, rothe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 130° (MENTHA, HEUMANN). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_{12}H_{10}N_3SO_2 = C_6H_4Cl.N_2.C_6H_4.SO_2.NH_2$. Gelbbraune Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 211° (M., H., *B.* 19, 2974). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

p-Dichlorazobenzolsulfonsäure $C_{12}H_7Cl_2N_2.SO_3H + xH_2O$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Erhitzen von p-Dichlorazobenzol mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 140—150° (CALM, HEUMANN, *B.* 13, 1183). — Feine, rothgelbe Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung durch Mineralsäuren gefällt. Alle Salze — sogar die Alkalisalze — sind schwer löslich in kaltem Wasser.

Salze: CALM, *B.* 15, 2558. — $Na.C_{12}H_7Cl_2N_2SO_3$ (bei 130°). Goldglänzende Blättchen. — K.$\bar{A}$ (bei 150°). Röthlichgelbe, glänzende Blättchen. Löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser. — Ca.$\bar{A}_2$. Goldgelbe, glänzende Blättchen. — Ba.$\bar{A}_2$ + xH_2O. Hellgelber krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus viel heifsem Wasser in kleinen, gelben, dickspiefsigen Krystallen. — Pb.$\bar{A}_2$. Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in rothgelben, glänzenden Blättchen. — Ag.A. Hellorangegelbe Körner.

Chlorid $C_{12}H_7Cl_2N_2.SO_2Cl$. Lange, dunkelorangerothe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 161° (CALM).

Bromazobenzolsulfonsäuren $C_{12}H_9BrN_2SO_3$. a. m-Bromderivat $C_{12}H_9BrN_2SO_3 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Aus m-Bromazobenzol und rauchender Schwefelsäure bei 160 bis 170° (JANOVSKY, *M.* 8, 54). — Die Alkalisalze sind schwer löslich in Wasser. Das Natriumsalz bildet perlmutterglänzende Blätter oder Tafeln.

b. p-Bromazobenzol-p-Sulfonsäure $C_{12}H_9BrN_2SO_3 + 3H_2O = C_6H_4Br.N_2.C_6H_4.SO_3H + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung von p-Azobenzol-p-Sulfonsäure (JANOVSKY, *M.* 5, 162). Aus p-Bromazobenzol und rauchender Schwefelsäure bei 140° (JANOVSKY, *M.* 8, 53). — Feine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn + HCl, in p-Anilinsulfonsäure und p-Bromanilin. — Na.$\bar{A}$. Orangegelbe, perlmutterglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — K.$\bar{A}$. Orangegelbe Blättchen.

Dibromazobenzolsulfonsäure $C_{12}H_7Br_2N_2.SO_3H + 3H_2O$. *Bildung.* Aus Dibromhydrazobenzol und rauchender Schwefelsäure (WERIGO, *A.* 165, 196). — Gelbe Krystalle. Scheint trimorph zu sein. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das Kaliumsalz bildet orangegelbe Nadeln. Es ist in Wasser weniger löslich als die Säure und noch weniger in Alkohol. — Das Silbersalz ist ein gelbes, amorphes, sehr schwer lösliches Pulver.

Dibromazobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_8Br_2N_2S_2O_6 = [C_6H_3Br(SO_3H)N-]_2$ (SO_3H : Br : N_2 : Br : SO_3H = 5 : 2 : 1 : 2' : 5'). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von o-Bromanilin-m-Sulfonsäure mit viel $KMnO_4$ (LIMPRICHT, *B.* 18, 1422). — $K_2.C_{12}H_6Br_2N_2S_2O_6 + 2H_2O$. Rubinrothe, glänzende Tafeln. Löslich in 10—12 Thln. Wasser, unlöslich in Alkohol.

Tetrabromazobenzoldisulfonsäuren $C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6$ = $SO_3H . C_6H_2Br_2 . N_2 . C_6H_2Br_2(SO_3H)$. a. Säure $C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6 + 1^1/_2 H_2O$ (SO_3H : Br : Br : N_2 : Br : Br : SO_3H = 5 : 4 : 2 : 1 : 2' : 4' : 5'). *Bildung.* Beim Erwärmen einer verdünnten wässerigen Lösung des Kaliumsalzes der (a-)m-Dibromanilin-m-Sulfonsäure (NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5) mit einer 5procentigen Chamäleonlösung auf 45° (RODATZ, *A.* 215, 218). Es scheidet sich hierbei das Kaliumsalz der neuen Säure ab. — Feine, rothe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und noch leichter in Weingeist. Liefert, beim Behandeln mit $SnCl_2$, Dibromanilindisulfonsäure. — $K_2.\bar{A} + 3 H_2O$. Kleine, rothe, sechsseitige Blättchen. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $Ca.\bar{A} + 4 H_2O$. Gelbrothe, mikroskopische Blättchen. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Fleischrother, unlöslicher Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — $Pb.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$. Rother, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{12}H_4Br_4N_2S_2O_4.Cl_2$. Ziegelrothe, feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 232—233° (RODATZ). Schwer löslich in Aether, leichter in Benzol.

Amid $C_{12}H_8Br_4N_4S_2O_4 = C_{12}H_4Br_4N_2(SO_2.NH_2)_2$. Gelblichrothe, mikroskopische Nadeln (aus Weingeist) (RODATZ). Verkohlt beim Erbitzen, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in Wasser, etwas leichter in Weingeist.

b. Säure $C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6 + 2 H_2O$ (Br : SO_3H : Br : N_2 : Br : SO_3H : Br = 2 : 4 : 6 : 1 : 2' : 4' : 6'). *Bildung.* Bei der Oxydation des Kaliumsalzes der m-Dibromanilin-p-Sulfonsäure (NH_2 : Br : SO_3H : Br = 1 : 2 : 4 : 6) mit $KMnO_4$ (RODATZ, *A.* 215, 223). — Glänzende, rothe Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Liefert mit $SnCl_2$ Dibromanilin-p-Sulfonsäure. — $K_2.\bar{A} + 2 H_2O$. Dunkelrothe, langgestreckte, flache Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem Weingeist. — $Ca.\bar{A} + 4 H_2O$. Rothe, rhombische Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A} + 3 H_2O$. Fleischrother Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend, unlöslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}$. Braunrother Niederschlag aus mikroskopischen Blättchen bestehend, kaum löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_{12}H_4Br_4N_2.S_2O_4.Cl_2$. Gelbbraune Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 258 bis 262° (RODATZ). Schwer löslich in Aether, leicht in Benzol.

Amid $C_{12}H_8Br_4N_4S_2O_4 = C_{12}H_4Br_4N_2(SO_2.NH_2)_2$. Lange, hellviolette, seideglänzende Nadeln (RODATZ). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in NH_3 und Weingeist.

c. Säure $C_{12}H_4Br_4N_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln des Kaliumsalzes der Tetrabromhydrazobenzoldisulfonsäure mit $KMnO_4$ (RODATZ). — Das Chlorid dieser Säure krystallisirt nicht. — $K_2.\bar{A}$. Rother, amorpher Niederschlag, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Das Baryumsalz ist amorph.

Hexabromazobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_4Br_6N_2S_2O_6 + xH_2O = SO_3H.C_6HBr_3.N_2.C_6HBr_3 . SO_3H$ (Br : SO_3H : Br : Br : N_2 : Br : SO_3H : Br : Br = 2 : 3 : 4 : 6 : 1 : 2' : 3' : 4' : 6'). *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes der Tribromanilin-m-Sulfonsäure (NH_2 : Br : SO_3H : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6) mit Chamäleonlösung auf 70 bis 80° (RODATZ, *A.* 215, 225). — Gelbrothe, flache Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. Liefert, bei längerem Kochen mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, Tribromanilin-m-Sulfonsäure. — $K_2.\bar{A} + 3 H_2O$. Seideglänzende, citronengelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Weingeist. — $Ca.\bar{A} + 7 H_2O$. Rothe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2 H_2O$. Gelbrothe Prismen. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser. — $Pb.\bar{A} + 4 H_2O$. Gelbe, hexagonale abgestumpfte Pyramiden. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_{12}H_2Br_6N_2.S_2O_4.Cl_2$. Tiefviolette Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 222—224° (RODATZ). Kaum löslich in Aether, schwer in Benzol.

Amid $C_{12}H_6Br_6N_4S_2O_4 = C_{12}H_2Br_6N_2(SO_2 . NH_2)_2$. Gelbbraune Warzen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (RODATZ). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und in Weingeist.

Nitroazobenzolsulfonsäuren $C_{12}H_9N_3SO_5$. a. o-Nitroazobenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus o-Nitroazobenzol und rauchender Schwefelsäure bei 160° (JANOVSKY, *M.* 8, 60). — Lange, rothe Nadeln. Sehr zerfliefslich. — $Na.\bar{A}$. Metallgrün schillernder Niederschlag, der in purpurrothen Täfelchen krystallisirt. — $K.\bar{A}$. Purpurrother Niederschlag, aus wolligen Nadeln bestehend. — $Ag.\bar{A}$.

b. m-Nitroazobenzol-p-Sulfonsäure $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4.SO_3H + xH_2O$ (NO_2 : N : N : SO_3H = 3 : 1 : 1' : 4'). *Darstellung.* Siehe die p-Säure (JANOVSKY, *M.* 3, 504). — Mikroskopische Blätter. Leicht löslich in Wasser. Lässt sich in m-Phenylendiamin und p-Anilinsulfonsäure spalten. — $K.\bar{A}$. Orangerothe, rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6 H_2O$. Orangegelbe, mikroskopische Prismen. 1 Thl. löst sich bei 60° in 68 Thln. Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Glänzende Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

c. p-Nitroazobenzol-p-Sulfonsäure $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4.SO_3H + 3H_2O$ (NO_2 : N : N : SO_3H = 4 : 1 : 1' : 4'). *Darstellung.* Man trägt 100 g Azobenzol-p-Sulfonsäure in 500—550 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) ein, erwärmt auf 115° bis zu völliger Lösung und kühlt dann auf 8—10° ab. Es scheidet sich die p-Säure ab, welche man absaugt und aus Wasser umkrystallisirt, während die m-Säure in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt (JANOVSKY, *M.* 4, 276). — Orangegelbe, breite Nadeln (aus Wasser); rhombische Blätter (aus verdünnter Salpetersäure). 100 Thle. Wasser lösen bei 10° 3,1 Thle. Säure. Wird aus der wässerigen Lösung durch Salpetersäure gefällt. Wird von $(NH_4)_2S$ in Amidoazobenzolsulfonsäure übergeführt, und von $SnCl_2$ in Hydrazobenzolsulfonsäure, während, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, Spaltung in p-Phenylendiamin und p-Anilinsulfonsäure erfolgt. — Die Alkalisalze sind sehr schwer löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Blassgelbe, monokline Tafeln oder Prismen. — $K.\bar{A}$ (über H_2SO_4 getrocknet). Orangerothe, rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,161 Thle., bei 82° 1,76 Thle. Salz. — $Ba.\bar{A}_2$. Blass rothgelbe Schüppchen. Aeufserst schwer löslich in Wasser.

Dinitroazobenzolsulfonsäuren $C_{12}H_8N_4SO_7$. a. Säure $C_6H_3(NO_2)_2.N_2.C_6H_4.SO_3H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. p-Azobenzolsulfonsäure mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) auf 100° (JANOVSKY, *M.* 3, 507). — Orangegelbe, mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Lässt sich in Triamidobenzol und p-Anilinsulfonsäure spalten. — $K.\bar{A}$. Flache, gelbe, dicke Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Mikroskopische Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 68° in 140 Thln. Wasser.

b. Säure $C_6H_3(NO_2)_2.N_2.C_6H_4.SO_3H$ (N : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 oder 3 : 4). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Nitroazobenzol-p-Sulfonsäure mit ($4^1/_2$ Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48—1,50) (JANOVSKY, *M.* 5, 157). Die Lösung wird in das doppelte Volumen Wasser eingetragen. — Abgerundete Nadeln oder strahlige Krystalle. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn + HCl, in p-Anilinsulfonsäure und a-Triamidobenzol. — $K.\bar{A} + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Gelber Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser.

Trinitroazobenzolsulfonsäure $C_{12}H_7N_5SO_9 = C_{12}H_6(NO_2)_3N_2.SO_3H$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von p-Azobenzolsulfonsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48—1,51) (JANOVSKY, *M.* 3, 508). — Mikroskopische Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Hellgelbe Krystallwarzen. 1 Thl. löst sich bei 60° in 158 Thln. Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische, gelbe Krystalle. Explodirt leicht.

Dinitrosonitroazobenzolsulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_2(NO)_2(NO_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 5 g Dinitrosonitroazobenzol mit 15 g englischer und 15 g rauchender Schwefelsäure auf 220—230° (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] 37, 350). — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen (aus Eisessig).

p-Amidoazobenzolsulfonsäure $C_{12}H_{11}N_3SO_3 = NH_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.SO_3H$ (NH_2 : N : N : SO_3H = 4 : 1 : 1' : 4'). *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure mit (2 Mol.) Anilin (GRIESS, *B.* 15, 2187; JANOVSKY, *M.* 4, 279, 656). $C_6H_4N_2.SO_3 + C_6H_5.NH_2 = C_{12}H_{11}N_3SO_3$. Man lässt 24 Stunden lang stehen, filtrirt dann ab und entzieht dem Niederschlage, durch kalten Aether, beigemengtes Diazoamidobenzol. Die ungelöste Amidoazobenzolsulfonsäure bindet man an NH_3 und reinigt das Ammoniaksalz durch Umkrystallisiren. Dieselbe Säure entsteht auch durch Erwärmen von Azoamidobenzol mit rauchender Schwefelsäure auf 100° (JANOVSKY). — Gelblichweifse, mikroskopische Nadeln. Hält $1^1/_2 H_2O$ (JANOWSKY). Fast unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,0144 Thle. Säure (J.). Verkohlt beim Erhitzen. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in p-Phenylendiamin und p-Anilinsulfonsäure. — Das Ammoniaksalz bildet glänzende, orangegelbe Blättchen (G.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Warzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,1672 Thle. Salz (J.). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Rothgelbe Nadeln (G.). Rhombische Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,052 Thln. Salz (J.).

Diazoderivat $C_{12}H_8N_4SO_3 = \begin{matrix} N{=}N{-}SO_3 \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ C_6H_4.N_2.C_6H_4 \end{matrix}$. *Darstellung.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in, mit Wasser übergossene, p-Amidobenzolsulfonsäure (GRIESS). — Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol u. s. w.; löslich in koncentrirter Kalilauge. Verpufft lebhaft beim Erhitzen. Liefert, beim Kochen mit verdünntem Alkohol, p-Azobenzolsulfonsäure. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht p-Azophenol-p-Benzolsulfonsäure $OH.C_6H_4.N_2.C_6H_4.SO_3H$.

Nach JANOVSKY (*M.* 4, 656) entstehen bei der Einwirkung von Anilin auf p-Diazobenzolsulfonsäure zwei isomere Säuren. Die im Obigen aufgeführten Angaben beziehen sich auf die in kleiner Menge entstehende, in Wasser schwerer lösliche Säure.

Eine (dritte) isomere p-Amidoazobenzol-p-Sulfonsäure $C_{12}H_{11}NSO_3 + H_2O$ ($NH_2 : N : N : SO_3H = 4 : 1 : 1' : 4'$) entsteht nach JANOVSKY (*M.* 4, 653) beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von p-Nitroazobenzol-p-Sulfonsäure mit der theoretischen Menge $NH_4.HS$. — Lachsfarbige, mikroskopische Schuppen. 100 ccm Wasser lösen bei 22° 0,0196 Thle. Säure. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in p-Phenylendiamin und p-Anilinsulfonsäure. — $K.\bar{A} + H_2O$. Goldglänzende, trimetrische Platten. Leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe, perlmutterglänzende Blätter. 100 ccm Wasser lösen bei 20° 0,258 g Salz. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Lange, feuerrothe Nadeln. 100 ccm Wasser lösen bei 24° 0,064 g Salz. — $Pb.\bar{A}_2$. Kleine Plättchen. 100 ccm Wasser lösen bei 20° 0,064 g Salz.

p-Amidoazobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_{11}N_3S_2O_6 = NH_2.C_6H_3(SO_3H).N_2.C_6H_4.SO_3H$ ($NH_2 : SO_3H : N-N : SO_3H = 4 : 3 : 1-1' : 4'$). *Bildung.* Durch Erwärmen von Amidoazobenzolsulfonsäure mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100°, bis die Flüssigkeit nicht mehr durch Wasser getrübt wird. Dann giebt man die dreifache Menge Wasser und genügend konc. HCl hinzu. Man reinigt die Säure durch Lösen in Wasser und Fällen mit HCl (GRIESS, *B.* 15, 2187). — Stark glänzende, violette Nadeln. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem; leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von Sn und HCl in p-Anilinsulfonsäure und p-Diamidobenzolsulfonsäure zerlegt. Wird von Aethylnitrit in die Azobenzol-mp-Disulfonsäure ($SO_3H : N-N : SO_3H = 3 : 1-1' : 4'$) umgewandet (EGER, *B.* 22, 851). — $Ba.C_{12}H_9N_3S_2O_6 + 7^1/_2 H_2O$. Rothgelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Methylamidoazobenzolsulfonsäure $C_{13}H_{13}N_3SO_3 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH(CH_3)$. *Bildung.* Durch Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure (dargestellt aus 220 g p-anilinsulfonsaurem Natrium, 1,5 l H_2O, 100 g H_2SO_4 und 74 g $NaNO_2$) in ein Gemisch aus 80 g Methylanilin, 300 g H_2O und 80 g koncentrirter Salzsäure (BERNTHSEN, GOSKE, *B.* 20, 925). — Violettglänzende Nädelchen, die in Wasser schwer löslich sind. Das Natriumsalz zerfällt, beim Erwärmen mit Schwefelammonium, in p-anilinsulfonsaures Natrium und p-Methylamidoanilin. — $Na.C_{13}H_{12}N_3SO_3$ (Monomethylorange). Grofse, orangerothe Blätter. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem.

p-Dimethylamidoazobenzolsulfonsäure (Helianthin, Orange III, Tropäolin D) $C_{14}H_{15}N_3SO_3 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und Dimethylanilin (GRIESS, *B.* 10, 528). Bei 24stündigem Stehen von 1 Thl. p-Dimethylamidoazobenzol mit 20 Thln. rauchender Schwefelsäure (mit 30% SO_3) (MÖHLAU, *B.* 17, 1491; NÖLTING, *B.* 20, 2996). — Violettglänzende, kleine Blättchen. Wird von Schwefelammonium oder Zinkstaub (und HCl) in p-Anilinsulfonsäure und p-Amidodimethylanilin gespalten.

Aethylamidoazobenzolsulfonsäure $C_{14}H_{15}N_3SO_3 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und salzsaurem Aethylanilin (BERNTHSEN, GOSKE, *B.* 20, 929). Man verwendet die Diazobenzolsulfonsäure in gelöster Form und stumpft das sich bildende Reaktionsprodukt stets annähernd mit Natron ab. — Blauviolett glänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 244°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $Na.C_{14}H_{14}N_3SO_3$. Orangerothe Blätter.

Phenylamidoazobenzolsulfonsäure $C_{18}H_{15}N_3SO_3 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und Diphenylamin (WITT, *B.* 12, 262). — Stahlgraue, haarfeine Nadeln. In Wasser wenig löslich, etwas mehr in Alkohol und Eisessig. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 192. Die freie Säure giebt, beim Behandeln mit Essigsäure und Zink, Amidodiphenylamin. Die Salze sind meist schwer löslich, nur das Trimethylaminsalz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heifsem Wasser sehr leicht löslich. — Das Anilinsalz geht, beim Erhitzen mitüberschüssigem Anilin, über in Indulin $C_{18}H_{15}N_3$. — $K.C_{18}H_{14}N_3SO_3$. Goldgelbe Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. (Im Handel als „Tropaeolin 00“).

Disazoverbindungen. **Disazobenzol** $C_{18}H_{14}N_4 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von 1 Thl. Amidodisazobenzol $C_{18}H_{15}N_5$ (s. u.) mit 100 Thln. Alkohol, 3 Thln. H_2SO_4 und (etwas mehr als 1 Mol.) $NaNO_2$ (in koncentrirter, wässeriger Lösung) (NIETZKI, DIESTERWEG, *B.* 21, 2145). — Gelbrothe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 98°.

Amidodisazobenzol $C_{18}H_{15}N_5 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Acetamidodisazobenzol (s. u.) mit alkoholischem Kali (NIETZKI, DIESTERWEG, *B.* 21, 2145). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 170°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist dunkelroth und wird auf Zusatz einiger Tropfen Wasser tiefblau.

Acetamidodisazobenzol $C_{20}H_{17}N_5O = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen bei 40—50° von Diazoazolbenzochlorid $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2Cl$ mit Anilin entstehen Amidoazobenzol und eine kleine Menge Amidodisazobenzol (NIETZKI, DIESTERWEG, *B.* 21, 2144). Man behandelt das ausgeschiedene Produkt mit ammoniakhaltigem

Alkohol und fällt die filtrirte Lösung durch HCl. Das ausgeschiedene Hydrochlorid wird durch Natron zerlegt und die freie Base mit Acetylchlorid behandelt. Das Acetylderivat krystallisirt man aus Alkohol um; Acetamidodisazobenzol ist in Alkohol schwerer löslich als Acetamidoazobenzol. — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 227°. Wird durch Vitriolöl intensiv dunkelgrün gefärbt.

Verbindungen $C_{18}H_{16}N_6$. a. m-Phenylendiamin-Disazobenzol $(NH_2)_2.C_6H_2(N:N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen der alkoholischen Lösungen von (1 Mol.) Diazobenzolnitrat und Chrysoïdin (GRIESS, *B.* 16, 2028). Der erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht und aus heifsem Chloroform umkrystallisirt. — Dunkelrothe, glänzende Nadeln oder (bei langsamem Krystallisiren) längliche Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 250°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Benzol oder $CHCl_3$, fast gar nicht in kaltem. Verbindet sich mit Säuren; die Salze werden durch Wasser zerlegt. — $C_{18}H_{16}N_6.HCl$. Violettbraune, amorphe Masse. — $(C_{18}H_{16}N_6.HCl)_2.PtCl_4$. Violettbrauner, amorpher Niederschlag.

b. Benzoldisazobenzol-m-Phenylendiamin $C_6H_5.N:N.C_6H_4.N:N.C_6H_3(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus m-Phenylendiamin und Diazoazobenzolchlorid $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2Cl$ (GRIESS, *B.* 16, 2033). Man lässt das Gemisch einige Tage stehen, kocht dann kurze Zeit und zerlegt das ausgeschiedene Hydrochlorid durch Kochen mit verdünntem NH_3. Die freie Base wird wiederholt aus heifsem Chloroform umkrystallisirt. — Braunrothe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 185°. Spurenweise löslich in Wasser, ziemlich löslich in heifsem Chloroform, in kochendem Benzol, Alkohol und Aether. Löst sich in viel Vitriolöl mit violetter Farbe. Stärkere Base als das isomere Phenylendiamindisazobenzol (s. oben). — $C_{18}H_{16}N_6.HCl$. Scheidet sich als hellbraune, amorphe Masse aus, beim Kochen mit verdünnter HCl. Wandelt sich, bei längerem Erhitzen mit Wasser, in stahlgraue, glänzende Nadeln um, die in siedendem Wasser sehr wenig löslich sind. — $C_{18}H_{16}N_6.2HCl$. Schwarzbraune, amorphe Masse, erhalten durch Erwärmen der Base mit konc. HCl. Verliert, beim Kochen mit Wasser, 1 Mol. HCl. — $(C_{18}H_{16}N_6.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus braunen, mikroskopischen Blättchen bestehend.

Sulfonsäuren $C_{18}H_{16}N_6SO_3$. a. Benzol-Disazo-m-Phenylendiamin-p-Benzolsulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin mit (1 Mol.) p-Diazobenzolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 16, 2035). Man verfährt weiter wie bei der Darstellung der Phenylendiamindisazobenzol-p-Benzolsulfonsäure. — Kupferrothe, mikroskopische Nadeln. Aeufserst wenig löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit violettblauer Farbe. — $K.C_{18}H_{15}N_6SO_3 + 2H_2O$. Dunkelbraunrothe, bronzeglänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

b. m-Phenylendiamin-Disazobenzol-p-Benzolsulfonsäure $(NH_2)_2.C_6H_2{<}{N_2.C_6H_5 \atop N_2.C_6H_4.SO_3H}$. *Bildung.* Beim Eintragen der wässerigen Lösung von (1 Mol.) salzsaurem Chrysoïdin in (1 Mol.), mit Wasser angeriebene, p-Diazobenzolsulfonsäure. Man lässt einige Tage stehen und erhitzt dann noch kurze Zeit. Die ausgeschiedene Säure wird an Kali gebunden, das Kaliumsalz wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt und mit HCl zerlegt (GRIESS, *B.* 16, 2032). — Wird aus den Salzen, durch Säuren, als amorphe Masse abgeschieden, die sich bei längerem Erhitzen mit der Mutterlauge in dunkelbraune, mikroskopische Krystallkörner umwandelt. Verkohlt beim Erhitzen. Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $K.C_{18}H_{15}N_6SO_3$. Rothbraune, undeutliche Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2. Azotoluol $C_{14}H_{14}N_2 = (CH_3.C_6H_4)_2N_2$.

1. o-**Azotoluol.** *Bildung.* Aus o-Nitrotoluol und Natriumamalgam oder Zinkstaub [PETRIEW, *Dissertation* (russisch), Odessa 1872, 56]. Aus o-Toluidin und Chamäleonlösung, neben NH_3 und Oxalsäure (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 11, 1203). Beim Destilliren von o-Azoxytoluol mit Eisenpulver oder beim Erwärmen desselben mit Vitriolöl auf 100—120° (KLINGER, PITSCHKE, *B.* 18, 2555). — *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von 50 g o-Nitrotoluol mit der wässerigen Lösung von 90 g NaOH und trägt allmählich 75 g Zinkstaub ein (POSPECHOW, *Ж.* 19, 406). — Rothe, monokline (FOCK, *B.* 17, 467), trimetrische (TUTKOWSKY, *Ж.* 19, 407) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 55° (H., D.). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. 100 Thle. Alkohol lösen bei 14,5° 6,027 Thle.; 100 Thle. Aether lösen bei 16,5° 147,66 Thle. (POSPECHOW). Leicht löslich in Benzol u. s. w. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit HBr oder HJ im Rohr. PETRIEW hat folgende Derivate dargestellt:

$C_{14}H_{13}BrN_2$. — $C_{14}H_{12}Br_2N_2$. — $C_{14}H_{13}(NO_2)N_2$. Schmelzp.: 63—67°. — $C_{14}H_{12}(NO_2)_2N_2$. Schmelzp.: 142°. $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2$. Zersetzt sich, ehe es schmilzt. Ueberschüssige Sal-

petersäure (spec. Gew. = 1,54) erzeugt Trinitroazoxytoluol (Schmelzp.: 201°). — $C_{14}H_{13}N_2.SO_3H + 3H_2O$. Leicht lösliche, rothe Nadeln.

Nitroazotoluol $C_{14}H_{13}(NO_2)N_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von o-Azotoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (POSPECHOW, Ж. 20, 609). — Nadeln. Schmelzp.: 87°.

Dinitroazotoluol $C_{14}H_{12}N_4O_4 = C_{14}H_{12}(NO_2)_2N_2$. *Bildung.* Aus o-Azotoluol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (POSPECHOW). — Braunrothe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 248—253°.

Diamidoazotoluol (Azotoluidin, symmetrisches Di-p-Amido-o-Azotoluol) $C_{14}H_{16}N_4 = (CH_3.C_6H_3.NH_2)_2N_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Diamidohydrazotoluol, bei längerem Behandeln einer Lösung von o-Nitro-p-Toluidin (Schmelzp.: 77,5°) in absolutem Alkohol mit Natriumamalgam (BUCKNEY, *B.* 11, 1453). Es ist in Alkohol viel leichter löslich als das Diamidohydrazotoluol. — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 159°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

o-Amidoazotoluole (Toluazotoluidin) $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_3(CH_3).NH_2$ ($CH_3 : N — N : CH_3 : NH_2 = 2 : 1 — 1' : 3' : 4'$). *Bildung.* Man leitet salpetrige Säure in o-Toluidin, lässt einige Stunden stehen und kocht dann mit verdünnter Salzsäure aus (NIETZKI, *B.* 10, 662). — Goldglänzende Blättchen oder monokline (FOCK, *B.* 17, 470) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Blass orangegelbe Täfelchen. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

2. m-**Azotoluol.** *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrotoluol mit alkoholischem Kali und Zinkstaub (BARSILOWSKY, *A.* 207, 114), mit Natriumamalgam, oder mit alkoholischem Kali (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1625). — Orangerothe, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 54—55° (B.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitroazotoluol $C_{14}H_{13}N_3O_2 = C_{14}H_{13}(NO_2)_2N_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Azotoluol mit Salpeter-Schwefelsäure, in der Kälte (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* 22, 837). — Grofse Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 192—195°.

Dinitroazotoluol $C_{14}H_{12}N_4O_4 = C_{14}H_{12}(NO_2)N_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. m-Azotoluol in 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) bei höchstens 30° (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* 22, 836). — Rothe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 192—193°.

m-Toluolazoamido-m-Toluol $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NH_2).CH_3$ ($CH_3 : N — N : CH_3 : NH_2 = 3 : 1 — 1' : 3' : 4'$). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von m-Toluidin mit salpetriger Säure (NIETZKI, *B.* 10, 1155). — Goldgelbe, breite Nadeln. Schmelzp.: 80°. Giebt mit Zinn und Salzsäure p-Toluylendiamin (Schmelzp.: 64°). — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Dunkelstahlblaue Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

m-Azo-p-Acetamidotoluol $C_{18}H_{20}N_4O_2 = [NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).N—]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen, mit Essigsäure versetzten, Lösung von m-Nitro-p-Acettoluid mit Natriumamalgam (BANKIEWICZ, *B.* 22, 1397). — Orangerothe Nadeln (aus Eisessig). Schwer löslich in heifsem Alkohol.

3. o-**Toluolazo**-m-**Toluol** ($CH_3 : N—N : CH_3 = 2 : 1—1' : 3'$). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Toluolazoamido-m-Toluol $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).NH_2$ (Schmelzp.: 100°) mit einer Lösung von salpetriger Säure in absolutem Alkohol, in der Kälte (G. SCHULTZ, *B.* 17, 470). — Flüssig. Nicht destillirbar. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Aether und Alkohol.

4. p-**Azotoluol.** *Bildung.* Aus p-Nitrotoluol und Natriumamalgam (JAWORSKY, *J.* 1864, 527; WERIGO, daselbst; ALEXEJEW, *Z.* 1866, 269; MELMS, *B.* 3, 550). Aus p-Toluidin und Chamäleonlösung, neben einer isomeren Verbindung (BARSILOWSKY, *A.* 207, 103) und neben NH_3 und Oxalsäure (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 11, 1204); beim Behandeln von p-Toluidin mit CrO_3 und Essigsäure (PERKIN, *Soc.* 37, 553), oder mit Aethyldichloramin (PIERSON, HEUMANN, *B.* 16, 1048). $2C_7H_7.NH_2 + C_2H_5.NCl_2 = C_{14}H_{14}N_2 + C_2H_5.NH_2 + 2HCl$. — *Darstellung.* Man behandelt 1 Thl. p-Toluidin mit 4 Thln. Chloroform und Chlorkalk (SCHMITT, *J. pr.* [2] 18, 198). Man kocht eine alkoholische Lösung von p-Nitrotoluol mit Zinkstaub und Natronlauge (G. SCHULTZ, *B.* 17, 472). In 100 Thle. auf 100° erhitzte Natronlauge (von 25—30° B.) bringt man 100 Thle. p-Nitrotoluol und dann, allmählich und unter Umrühren, 100—110 Thle. Zinkstaub. Das gebildete p-Azotoluol wird sofort abgegossen (JANOVSKY, *M.* 9, 829). — Orangegelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 144° (PETRIEW, *B.* 6, 556). Reichlich löslich in Aether und Ligroïn, weniger in Alkohol. Wird von alkoholischem Schwefelammonium nur langsam in Hydrazotoluol verwandelt.

Chlorazotoluol $C_{14}H_{13}ClN_2 = CH_3.C_6H_3Cl.N_2.C_6H_4.CH_3$ ($CH_3 : Cl : N—N : CH_3 = 3 : 6 : 1—1' : 4'$). *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 4,5 g Amidoazotoluol ($CH_3 : N—N : CH_3 : NH_2 = 4 : 1—1' : 3' : 6'$) in 200 g H_2O und 150 ccm konc. HCl mit der Lösung

von 5 g Cu_2Cl_2 in 45 ccm konc. HCl, erwärmt auf 90° und tröpfelt allmählich eine Lösung von 2,5 g $NaNO_2$ in 25 ccm H_2O ein (MENTHA, *B.* 19, 3026). Man verfährt weiter wie bei der Darstellung von p-Chlorazobenzol. — Braune Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Bromazotoluol $C_{14}H_{13}BrN_2$. a. o-Bromderivat (CH_3:Br:N = 1:2:4). *Bildung.* Entsteht, neben dem m-Derivat, beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von p-Azotoluol mit Brom auf dem Wasserbade (JANOVSKY, REIMANN, *B.* 21, 1217). Beim Erkalten krystallisirt das m-Derivat aus. Man fällt die Mutterlauge mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol von 90—92% um. — Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in Aether, Aceton und Benzol. Liefert, mit $H_2S_2O_7$, eine Sulfonsäure, welche, durch Sn + HCl, in Brom-p-Toluidin (CH_3 : Br : NH_2 = 1 : 2 : 4 und p-Toluidinsulfonsäure (CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4) gespalten wird.

b. m-Derivat (CH_3 : Br : N = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Siehe das o-Derivat (JANOVSKY, REIMANN, *B.* 21, 1214). — Goldorange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139° (kor.) (vgl. PETRIEW, *B.* 6, 557). Liefert eine Sulfonsäure, welche, durch Sn + HCl, in Bromtoluidin (CH_3 : Br : NH_2 = 1 : 3 : 4) und p-Toluidinsulfonsäure (CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4) zerlegt wird.

o-**Dibromazotoluol** $C_{14}H_{12}Br_2N_2$ = $[CH_3.C_6H_3Br.N—]_2$ (CH_3 : Br : N = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Wie bei dem Monobromderivat (JANOVSKY, REIMANN, *B.* 21, 1219). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Wird von Sn + HCl in Bromtoluidin (CH_3 : Br : NH_2 = 1 : 2 : 4) umgewandelt.

Nitroazotoluol $C_{14}H_{13}H_3O_2$ = $C_{14}H_{13}(NO_2)N_2$. a. *Bildung.* Entsteht, neben Dinitroazotoluol, beim Erwärmen von p-Azotoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Löst man das Produkt in Alkohol, so krystallisirt zunächst das Dinitroderivat und dann das Mononitroderivat (PETRIEW, *B.* 6, 557). Durch stärkere Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) geht Azotoluol in Trinitroazoxytoluol (Schmelzp.: 201°) über. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 76°.

Nach JANOVSKY und ERB (*B.* 20, 363) entstehen hierbei das Nitroazotoluol (Schmelzp.: 114°) (s. u.) und ein bei 185—187° schmelzendes Dinitroazotoluol, das aus Eisessig in glänzenden, honiggelben Krystallen anschliefst. Es löst sich schwer in Alkohol und Aceton.

b. *Bildung.* Beim Eintragen von 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) in eine warme Lösung von 10 g p-Azotoluol in 200 ccm Eisessig (JANOVSKY, ERB, *B.* 20, 363). Man fällt die Lösung mit Wasser und löst den Niederschlag in heifsem Alkohol. — Orangegelbe, monokline Nadeln. Schmelzp.: 114°.

Dinitroazotoluol $C_{14}H_{12}N_4O_4$ = $C_{14}H_{12}(NO_2)_2N_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Azotoluol in 3 Thln. kalt gehaltener Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (JANOVSKY, *M.* 9, 838; vgl. PETRIEW). Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Aceton gewaschen, die Acetonlösung verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Trinitroazotoluol $C_{14}H_{11}N_5O_6$ = $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2$. *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen aus p-Azotoluol und 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51), in der Kälte (JANOVSKY, *M.* 9, 836). Man wäscht das Produkt mit kaltem Aceton und behandelt es dann mit heifsem Aceton, welcher das α-Derivat ungelöst lässt.

a. α-Derivat. Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in heifsem Aceton.

b. β-Derivat. Blafsgelbe, lange, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in heifsem Aceton.

Tetranitroazotoluol $C_{14}H_{10}N_6O_8$ = $C_{14}H_{10}(NO_2)_4N_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von α-Trinitroazotoluol in rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (JANOVSKY, *M.* 9, 839). — Schwefelgelbe, trikline (ZEPHAROVICH, *M.* 9, 840) Krystalle. Schmelzp.: 198—200°.

p-**Dimethylanilin-p-Azotoluol** $C_{15}H_{17}N_3$ = $(CH_3)_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* In eine Lösung von 6,5 Thln. $NaNO_2$ (von 100%) und 3,5 Thln. NaOH in 46,5 Thln. H_2O giefst man allmählich eine Lösung von 10 Thln. p-Toluidin und 11,3 Thln. Dimethylanilin in 31 Thln. Wasser und 20 Thln. Salzsäure (von 21°) (MÖHLAU, *B.* 17, 1492). Reindarstellung wie bei Dimethylamidoazobenzol. — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—168,5°. Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird bei der Reduktion in p-Toluidin und p-Dimethylamidoanilin gespalten. Liefert keine Sulfonsäure.

Nitrodimethylanilinazotoluol $C_{15}H_{16}N_4O_2$. a. Verbindung $N(CH_3)_2.C_6H_3(NO_2).N_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Dimethylanilin-p-Azotoluol mit Salpeterschwefelsäure (wie bei Benzolazonitrodimethylanilin S. 1135) (NÖLTING, *B.* 20, 2995). — Lange, hellrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 181°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol. Liefert, bei der Reduktion, p-Toluidin.

b. Dimethylanilin-p-Azo-o-Nitrotoluol $N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NO_2).CH_3(CH_3:NO_2:N_2 = 1:2:4)$. *Bildung.* Aus Dimethylanilin und o-Nitro-p-Diazotoluolchlorid (NÖLTING, *B.* 20, 2995). — Rothe Prismen. Schmelzp.: 146—147°.

c. Dimethylanilin-p-Azo-m-Nitrotoluol $N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$. $(CH_3:NO_2:N_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Aus Dimethylanilin und m-Nitro-p-Diazotoluolchlorid (NÖLTING, *B.* 20, 2995). — Braunrothe Blättchen. Schmelzp.: 159—160°.

Benzolazo-m-Toluylendiamin $C_{13}H_{14}N_4 = C_6H_5.N_2.C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$. *Bildung.* Das Nitrat entsteht beim Vermischen gleicher Moleküle Diazobenzolnitrat und m-Toluylendiamin. Aus dem Nitrat wird durch NH_3 die freie Base gefällt (STEBBINS, *B.* 13, 717). — Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{13}H_{14}N_4.HCl$. Orangerothe Nadeln. In jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol löslich. Bildet mit Metallchloriden Doppelsalze.

Amidotoluolazodimethylanilin $C_{15}H_{18}N_4 = CH_3.C_6H_3(NH_2).N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. a. p-Amidotoluol-o-Azodimethylanilin $(CH_3:N_2:NH_2 = 1:2:4)$. *Bildung.* Bei ½stündigem Kochen des zugehörigen Acetylderivates $C_{15}H_{17}N_4(C_2H_3O)$ (s. u.) mit 10 Thln. verdünnter Salzsäure (1:4) (WALLACH, *A.* 234, 356). Man fällt die Lösung mit NH_3. — Mussivgoldähnliche Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 145°. Kaum löslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Acetylderivat $C_{17}H_{20}N_4O = CH_3.C_6H_3(NH.C_2H_3O).N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Man versetzt eine eiskalte Lösung von 1 Mol. p-Acettoluylendiamin $CH_3[1].C_6H_3(NH.C_2H_3O)[4].NH_2[2]$ in wenig Wasser und 2 Mol. HCl allmählich mit 1 Mol. $NaNO_2$ und trägt die erhaltene Lösung in eine auf 0° abgekühlte, alkoholische Lösung von 2 Mol. Dimethylanilin ein (WALLACH, *A.* 234, 355). Man lässt einige Zeit stehen und fällt dann mit Wasser. — Goldgelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 200°. — $C_{17}H_{20}N_4O.HCl$. Grünlich schimmernde Kryställchen, die sich in Wasser mit tiefrother Farbe lösen.

b. o-Amidotoluol-p-Azodimethylanilin $(CH_3:NH_2:N_2 = 1:2:4)$. *Bildung.* Durch ½stündiges Kochen des zugehörigen Acetylderivates (s. u.) mit 10 Thln. verdünnter Salzsäure (1:4) (WALLACH, *A.* 234, 362). Man fällt die Lösung mit NH_3. — Gelbrothe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 215°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Acetylderivat $C_{17}H_{20}N_4O = CH_3.C_6H_3(NH.C_2H_3O).N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Wie die isomere Verbindung $C_{17}H_{20}N_4O$ (s. o.) aus Acettoluylendiamin $CH_3[1].C_6H_3(NH.C_2H_3O)[2].NH_2[4],HNO_2$ und Dimethylanilin (WALLACH, *A.* 234, 361). — Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 192°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

p-Acetomidotoluol-o-Azodiäthylanilin $C_{19}H_{24}N_4O = CH_3[1].C_6H_3(NH.C_2H_3O)[4].N_2[2].C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Man behandelt p-Acettoluylendiamin $(CH_3:NH_2:NH.C_2H_3O = 1:2:4)$ erst mit HNO_2 und dann mit Diäthylanilin (WALLACH, *A.* 234, 359). — Lange, glänzende, röthlichbraune Nadeln (aus Alkohol), Schmelzp.: 159°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Amidoazotoluol $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NH_2).CH_3$. a. p-Toluolazoamido-o-Toluol $(CH_3:N—N:CH_3:NH_2 = 4:1—1':2':4')$. *Bildung.* Aus p-Diazoamidotoluol und salzsaurem m-Toluidin, in alkoholischer Lösung (NIETZKI, *B.* 10, 1156). — Grofse, gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Giebt mit Zinn und Salzsäure p-Toluylendiamin (Schmelzp.: 64°). — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Kleine, stahlblaue Blätter. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Acetylderivat $C_{16}H_{17}N_3O = C_7H_7.N_2.C_6H_3(CH_3).NH(C_2H_3O)$. Feine, ziegelrothe Nadeln (aus Alkohol. Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Alkohol (G. SCHULTZ, *B.* 17, 470).

b. p-Toluolazoamido-m-Toluol $(CH_3:N—N:CH_3:NH_2 = 4:1 — 1':3':4')$. *Bildung.* Aus p-Diazoamidotoluol und salzsaurem o-Toluidin (NIETZKI, *B.* 10, 665). — Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 127—128°. Zerfällt mit Zinn und Salpetersäure in o-Toluidin und p-Toluylendiamin $C_7H_6(NH_2)_2$ (Schmelzp.: 64°) (NIETZKI, *B.* 10, 832). — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Zinnoberrothe Nadeln. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

c. p-Amido-p-Azotoluol $(CH_3:N—N:CH_3:NH_2 = 4:1—1':3':6')$. *Bildung.* Beim Eintragen von 5—6 Thln. (2—3 Thln., ZINCKE, LAWSON, *B.* 19, 1453) geschmolzenem p-Toluidin in 1 Thl. Diazoamido-p-Toluol, Zusatz von (1 Mol.) trockenem salzsauren p-Toluidin (auf 1 Mol. Diazoamidotoluol) und 10—12stündigem Erhitzen des Gemisches auf 65° (NOELTING, WITT, *B.* 17, 78). Man bindet die vorhandene Salzsäure genau an Natron, destillirt das freie Toluidin mit Wasserdämpfen ab und krystallisirt das rückständige Produkt aus Essigäther um. — Orangerothe, stark glänzende Nadeln. Schmelzp.: 118,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Essigäther, sehr leicht in Benzol. Wird durch Reduktionsmittel in o-Toluylendiamin und p-Toluidin zerlegt. Liefert mit CrO_3 (und Essigsäure) die Verbindung $C_{14}H_{13}N_3$ (S. 1150). Liefert, beim Erhitzen mit p-Toluidin

und salzsaurem p-Toluidin, Azophenin $C_{42}H_{41}N_5$. Liefert, beim Erhitzen mit α-Naphtylamin und salzsaurem α-Naphtylamin, Eurhodin $C_{17}H_{13}N_3$. — Die Salze sind im trocknen Zustande blafsgelb, in Lösung aber grün. — $C_{14}H_{15}N_3.HCl$. Feine, weifslichgelbe Nadeln.

Acetylderivat $C_{16}H_{17}N_3O = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).NH(C_2H_3O)$. Gelbe, verfilzte Nadeln (aus Alkohol und Eisessig). Schmelzp.: 157° (NÖLTING, WITT).

Benzoylderivat $C_{21}H_{19}N_3O = C_{14}H_{13}N_2.NH(C_7H_5O)$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135° (NÖLTING, WITT).

Toluolazimidotoluol $C_{14}H_{13}N_3 = CH_3.C_6H_4\langle{N \atop N}\rangle N.C_6H_4.CH_3$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Amido-p-Azotoluol mit CrO_3 und Essigsäure (ZINCKE, *B.* 18, 3143). Entsteht auch beim Erhitzen von Diazoazotoluolimid (ZINCKE, LAWSON, *B.* 19, 1456). $C_{14}H_{13}N_5 = C_{14}H_{13}N_3 + N_2$. Beim Behandeln der Disazoderivate $C_7H_7.N_2.C_7H_6.N_2.C_{10}H_6.OH$ und $C_7H_7.N_2.C_7H_6.N_2.C_{10}H_6.NH_2$ mit $SnCl_2$ (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 1178). $C_7H_7.N_2.C_7H_6.N_2.C_{10}H_6.OH + H_2 = C_{14}H_{13}N_3 + NH_2.C_{10}H_6.OH$. — Glänzende dünne Blättchen. Schmelzp.: 125—126°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, heifser Essigsäure oder Benzol. Wird von Essigsäureanhydrid und von Reduktionsmitteln nicht angegriffen.

Diamidoazotoluol $C_{14}H_{16}N_4$. a. s-o-Diamido-p-Azotoluol $(CH_3.C_6H_3.NH_2)_2N_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von p-Azoxy-o-Toluidin $[CH_3.C_6H_3(NH_2).N-]_2O$ in Alkohol von 95 % mit Natriumamalgam (GRAEFF, *A.* 229, 350). — Lange, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 197°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{16}N_4.2HCl$. Hellrothe Täfelchen, unlöslich in starkem Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{16}N_4.2HCl.PtCl_4$. Kleine, rothe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{16}N_4.2HBr$. Rothe Nadeln. — $C_{14}H_{16}N_4.H_2SO_4$. Feine, röthliche Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

b. Unsymmetrisches $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$. *Bildung.* Das salpetersaure Salz $C_{14}H_{16}N_4.HNO_3$ entsteht aus p-Diazotoluolnitrat und m-Toluylendiamin (HOFMANN, *B.* 10, 218). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Entspricht dem Chrysoïdin (S. 1136). — $C_{14}H_{16}N_4.HCl$. Rothe Nadeln. — $(C_{14}H_{16}N_4.HCl)_2.PtCl_4$.

p-Azotoluol-o-Sulfonsäure $C_{14}H_{14}N_2SO_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).SO_3H$ ($CH_3 : SO_3H : N = 1:2:4$). Beim Eintragen von p-Azotoluol in krystallisirte Pyroschwefelsäure (JANOVSKY, *B.* 21, 119; vgl. MELMS, *B.* 3, 550). Man fällt die Lösung mit dem 4—5fachen Vol. Wasser (von 0°). — Orangerothe, goldglänzende Tafeln. Wird durch Sn + HCl in p-Toluidin und p-Toluidin-o-Sulfonsäure zerlegt.

Salze: JANOVSKY. — $Na.\bar{A} + 4^1/_2 H_2O$. Gelbe, perlmutterglänzende Platten. — $K.\bar{A} + 5H_2O$. Goldgelbe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 11H_2O$. Monokline Blättchen. — Das Bleisalz bildet grofse, goldgelbe, trimetrische Platten.

Azotoluoldisulfonsäuren $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6 = SO_3H.C_6H_3(CH_3).N:N.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. Diese Säuren entstehen durch Behandeln der Nitrotoluolsulfonsäuren mit Zinkstaub und Kalilauge oder der Toluidinsulfonsäuren mit Chamäleonlösung.

a. o-Azotoluoldi-m-Sulfonsäure ($CH_3 : N : SO_3H = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der o-Toluidin-m-Sulfonsäure mit Chamäleonlösung (KORNATZKI, *A.* 221, 183). — Kleine, rothe, tafelförmig vereinigte Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2.\bar{A}$. Rothe, warzenförmig vereinigte Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Hellrother Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Ziemlich löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Fleischfarbener Niederschlag aus mikroskopischen Tafeln bestehend. Schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Rother Niederschlag.

Chlorid $C_{14}H_{12}N_2S_2O_4Cl_2$. Dunkelrothe, glänzende, lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 218° (KORNATZKI). Wenig löslich in Aether, leicht in heifsem Benzol.

Amid $C_{14}H_{16}N_4S_2O_4$. Rhombische Tafeln (aus Ammoniak). Schmilzt oberhalb 250° (KORNATZKI). Schwer löslich in Wasser, leicht in Ammoniak.

b. o-Azotoluoldi-p-Sulfonsäure $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6 + 7^1/_2 H_2O$ ($CH_3 : N : SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Kochen von o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure mit Kalilauge und Zinkstaub, bis Wasserstoffentwickelung eintritt (NEALE, *A.* 203, 74). Beim Erwärmen von o-Toluidin-p-Sulfonsäure mit Chamäleonlösung (KORNATZKI, *A.* 221, 181). — Lange Prismen. Verkohlt bei 180°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht, beim Kochen mit Zinnchlorür, in Hydrazotoluoldisulfonsäure über.

Salze: NEALE. — $K_2.C_{14}H_{12}N_2S_2O_6 + 2^1/_2 H_2O$. Rothe Prismen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 26,2° 2,7808 Thle. wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A} + 5H_2O$. Ziemlich leicht lösliche, rothe Krystalle. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Rothe Prismen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 26,2° 118 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Feine, rothe Prismen; schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_{14}H_{12}N_2(SO_2.Cl)_2$. Schmelzp.: 220° (NEALE). Sehr schwer löslich in Aether. Krytallisirt aus Benzol mit 2 Mol. C_6H_6 in langen, feinen, rothen Prismen.

Amid $C_{14}H_{12}N_2(SO_2.NH_2)_2$. Rothes Pulver. Schmelzp.: 300° (NEALE). Unlöslich in Wasser und Alkohol.

c. p-Azotoluoldi-o-Sulfonsäure $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6 + 7^1/_2 H_2O$ ($CH_3 : N : SO_3H$ = 1 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Kochen von p-Nitro-o-Toluolsulfonsäure mit Kalilauge und Zinkstaub, bis Wasserstoffentwickelung eintritt (NEALE, *A.* 203, 80). Bei der Oxydation von p-Toluidin-o-Sulfonsäure mit Chamäleonlösung (KORNATZKI, *A.* 221, 182). — Braune, undeutliche Rhomboëder. Verkohlt bei 190°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht, bei längerem Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge, in p-Amido-o-Toluolsulfonsäure über.

Salze: NEALE. — $K_2.C_{14}H_{12}N_2S_2O_6 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Gelbe, leicht lösliche Krystalle. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Hell orangegelbe, mikroskopische Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18° 0,075 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Leicht lösliche, dunkelbraune Krystalle.

Chlorid $C_{14}H_{12}N_2(SO_2 . Cl)_2$. Tiefrothe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 194° (NEALE).

Amid $C_{14}H_{12}N_2(SO_2 . NH_2)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_{14}H_{12}N_2 . S_2O_4Cl_2$ und NH_3 (NEALE). Beim Behandeln von p-Toluidin-o-Sulfamid $CH_3.C_6H_3(NH_2).SO_2.NH_2$ mit Chamäleonlösung (HEFFTER, *A.* 221, 210). — Krystallinisch, gelb. Schmelzp.: 270° (NEALE). Leicht löslich in Weingeist.

d. p-Azotoluoldi-m-Sulfonsäure ($CH_3:N:SO_3H$ = 1 : 4 : 5). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von p-Toluidin-m-Sulfonsäure mit Chamäleonlösung (KORNATZKI, *A.* 221, 182). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Kleine, rothe Warzen. Schwer löslich in Wasser.

Bromazotoluolsulfonsäure $C_{14}H_{13}BrN_2SO_3$. a. o-Sulfonsäure. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässerige Lösung koncentrirter p-Azotoluol-o-Sulfonsäure (JANOVSKY, *B.* 21, 121). — Lange Nadeln.

b. o-Bromazotoluolsulfonsäure $C_{14}H_{13}BrN_2SO_3 + 1^1/_2 H_2O$ = $CH_3.C_6H_3Br.N_2.C_6H_3(CH_3).SO_3H$ ($CH_3 : Br : N$ = 1 : 3 : 4; — $CH_3 : SO_3H : N$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus o-Brom-p-Azotoluol (Schmelzp.: 139°) und $H_2S_2O_7$ (bei höchstens 90 %) (JANOVSKY, REIMANN, *B.* 21, 1215). — Braunrothe Nadeln (aus Wasser). Wird von Sn + HCl in Bromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2$ = 1 : 3 : 4) und Toluidinsulfonsäure ($CH_3 : SO_3H : NH_2$ = 1 : 2 : 4) gespalten. — $Na.\bar{A}$. Goldglänzende Blätter. Schwer löslich in Wasser. — $K.\bar{A}$. Rhombische Prismen.

Dibrom-p-Azotoluoldi-o-Sulfonsäure $C_{14}H_{12}Br_2N_2S_2O_6$ = $SO_3H.C_6H_2Br(CH_3).N:N.C_6H_2Br(CH_3).SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der einfach-gebromten p-Toluidin-o-Sulfonsäure mit Chamäleonlösung (KORNATZKI, *A.* 221, 186). — Rothe, starkglänzende, zugespitzte Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird von Schwefelammonium zu Bromtoluidinsulfonsäure reducirt. — $K_2.\bar{A} + 4H_2O$. Orangefarbene, glänzende, sechsseitige Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Ca.\bar{A} + 4^1/_2 H_2O$. Röthlicher Niederschlag, aus mikroskopischen Tafeln bestehend. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Orangefarbene, mikroskopische Tafeln. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — $Pb.\bar{A} + 5H_2O$. Röthlichgelber Niederschlag. Kaum löslich in kochendem Wasser, krystallisirt aus heifser, verdünnter HNO_3 in rothen, rhombischen Tafeln.

Chlorid $C_{14}H_{10}Br_2N_2 . S_2O_4Cl_2$. Gelbrothe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 226° (KORNATZKI, *A.* 221, 187). Wenig löslich in Aether, leicht in heifsem Benzol.

Amid. Amorphes, schmutzigrothes Pulver. Schmilzt oberhalb 260° (K.). Kaum löslich in Wasser.

Tetrabrom-o-Azotoluoldi-p-Sulfonsäure $C_{14}H_{10}Br_4N_2S_2O_6$ = $SO_3H.C_6HBr_2(CH_3).N : N.C_6HBr_2(CH_3).SO_3H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dibrom-o-Toluidin-p-Sulfonsäure mit Chamäleonlösung (KORNATZKI, *A.* 221, 188). — Blutrothe, glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Liefert mit $SnCl_2$ Dibromtoluidinsulfonsäure. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende, rothe, mikroskopische Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A} + 8H_2O$. Niederschlag, der sich leicht in siedendem Wasser löst und daraus in hellrothen, glänzenden Blättchen krystallisirt. — $Ba.\bar{A} + 9H_2O$. Hellrother Niederschlag, aus sechsseitigen Tafeln bestehend. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — $Pb.\bar{A} + 9H_2O$. Fleischfarbener Niederschlag. Kaum löslich in kochendem Wasser. Krystallisirt aus heifser, verdünnter HNO_3 in röthlichen Blättchen.

Chlorid $C_{14}H_{18}Br_4N_2.S_2O_4Cl_2$. Dunkelrothe, kleine, schwalbenschwanzförmige Tafeln (aus Benzol). Zersetzt sich unter Aufblähen bei 243° (KORNATZKI). Unlöslich in Aether, schwer löslich in heifsem Benzol.

Amid. Ziegelrothes Pulver. Schmelzp.: 218° (K.).

Nitroazotoluolsulfonsäure $C_{14}H_{13}(NO_2)N_2SO_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. p-Azotoluol-o-Sulfonsäure mit 4,5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (JANOVSKY, *B.* 21, 120). — Feine, gelbe Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser. — K.Ā + H_2O. Sehr schwer löslich in Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + 4H_2O. Niederschlag.

Amidoazotoluoldisulfonsäure $C_{14}H_{15}N_3S_2O_6$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erwärmen von 1 Thl. salzsaurem p-Amido-p-Azotoluol mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure (mit 26 % SO_3) auf dem Wasserbade (NÖLTING, WITT, *B.* 17, 80). — Nadeln. — Ba.Ā + 4H_2O. Braunrothes Krystallpulver.

Benzol-Azotoluol $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzolazo-p-Toluol und Aethylnitrit (G. SCHULTZ, *B.* 17, 466). — *Darstellung.* Man sättigt eine alkoholische Lösung von Amidobenzol-Azotoluol mit salpetriger Säure, lässt 12 Stunden stehen, destillirt dann den Alkohol ab und destillirt den Rückstand, nach dem Zusatz von Natron, mit Wasser. — Orangerothe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 63°. Sehr löslich in Alkohol.

p-Amidobenzol-p-Azotoluol $C_{13}H_{13}N_3 = CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* p-Diazoamidotoluol (bereitet durch Verdunsten in mäfsiger Wärme eines Gemenges von 2 Thln. p-Toluidin, 1 Thl. Isoamylnitrit und 8—10 Thln. Aether) wird in 8—10 Thln. Alkohol gelöst und etwas mehr als die theoretische Menge salzsauren Anilins hinzugefügt (NIETZKI, *B.* 10, 666). Nach 4—5stündigem Stehen giebt man viel verdünnte HCl hinzu und kocht, wodurch das salzsaure Salz ausfällt. — Lange, dunkelgelbe, blauschimmernde Nadeln. Schmelzp.: 147°. — $C_{13}H_{13}N_3$.HCl. Rosenrothe, rhombische Täfelchen. — $(C_{13}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_{13}H_{13}N_3)_2$.Ag.OH. *Darstellung.* Die alkoholische Lösung der Base wird mit wässerigem Silbernitrat versetzt. — Goldgelbe Schuppen.

Toluidin-Azobenzolsulfonsäure $C_{13}H_{13}N_3SO_4 = NH_2.C_6H_3(CH_3).N_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure mit salzsaurem o- oder p-Toluidin (GRIESS, *B.* 15, 2189). Beim o-Toluidin ist die Ausbeute an Säure sehr klein. — Beide Säuren bilden sehr kleine, hellgelbe Nadeln, die sich sehr schwer in Wasser und Aether lösen.

p-Dimethylamidobenzol-p-Azotoluolsulfonsäure $C_{15}H_{17}N_3SO_3 = N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(SO_3H).CH_3$ ($CH_3 : SO_3H : N_2$ = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus dem Diazoderivat der p-Toluidin-m-Sulfonsäure und Dimethylanilin, in Gegenwart von etwas Alkohol (MÖHLAU, *B.* 17, 1493). Entsteht auch bei 1stündigem Digeriren auf dem Wasserbade von 2 Thln. Dimethylanilin-p-Azotoluol mit 15 Thln. Vitriolöl und 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (mit 66 % SO_3) (NÖLTING, *B.* 20, 2996). — Dunkelviolette Prismen. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und Wasser. Löst sich in Alkohol mit orangegelber Farbe. Wird durch Reduktion in p-Dimethylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ und p-Toluidin-m-Sulfonsäure zerlegt.

Toluidin-p-Azobenzolsulfonsäure $C_{13}H_{13}N_3SO_3 = NH_2.C_6H_3(CH_3).N_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure mit salzsaurem o- oder m-Toluidin (GRIESS, *B.* 15, 2189). $C_6H_4N_2SO_3 + C_7H_7.NH_2.HCl = C_{13}H_{13}N_3SO_3$ + HCl. (Beim o-Toluidin ist die Ausbeute an Säure sehr klein.) Beide Säuren bilden sehr kleine hellgelbe Nadeln, die sich sehr schwer in Wasser und Aether lösen.

p-Azobenzyldisulfonsäure $C_{14}H_{14}N_2S_2O_6 = SO_3H.CH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Nitrobenzylsulfonsäure $C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_3H$ mit Zinkstaub und Kalilauge (G. MOHR, *A.* 221, 223). Wird leichter erhalten durch Versetzen des Kaliumsalzes der p-Amidobenzylsulfonsäure $NH_2.C_6H_4.CH_2.SO_3H$ mit Chamäleonlösung (MOHR). — K_2.Ā + 1½H_2O. Orangefarbene Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Ba.Ā + 1½ H_2O. Gelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Löst sich leicht in verdünnter HNO_3 und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. — Ag_2.Ā + H_2O. Gelber Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln.

Chlorid. Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 149° (MOHR).

Azotolil $C_{28}H_{24}N_4$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Azotoluol, beim Oxydiren von p-Toluidin mit Chamäleonlösung oder besser mit Kali und rothem Blutlaugensalz (BARSILOWSKY, *A.* 207, 102). Entsteht, neben Tolyltri-p-Toluylentriamin, beim Versetzen einer Lösung von Toluidinsulfat mit $K_2Cr_2O_7$ (PERKIN, *Soc.* 37, 546). Bei der Oxydation von p-Tolidin $NH_2.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).NH_2$ (BARSILOWSKY, *Ж.* 19, 1141). — *Darstellung.* Der (nach PERKIN) erhaltene Niederschlag wird mit Benzol ausgezogen, die Benzollösung verdunstet und der Rückstand wiederholt aus Aether umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst das weniger lösliche Tolyltritoluylentriamin ab. — In eine verdünnte Lösung von Toluidinsulfat wird eine verdünnte Lösung von 1 Thl. KHO und 3 Thln. rothem Blutlaugensalz allmählich eingetragen, bis der rothe Niederschlag dunkel zu werden beginnt. Dann filtrirt man und behandelt den gewaschenen Niederschlag, nach dem Trocknen, mit kaltem Alkohol. Das Ungelöste besteht aus Azotoluol und doppelt so

viel der isomeren Verbindung, die in Aether und Ligroïn schwerer löslich ist als p-Azotoluol (BARSILOWSKY). Man verwendet am besten eine Lösung von 1 Thl. p-Toluidinsulfat in 150 Thln. Wasser und lässt die Temperatur nicht über 60° steigen. Das mit Wasser, Alkohol und Ligroïn ausgekochte Rohprodukt krystallisirt man aus Benzol oder Toluol um (KLINGER, PITSCHKE, *B.* 17, 2440). — Rothe, hexagonale Krystalle. Schmelzp.: 244—245° (B.); schmilzt bei 216—220° unter Zersetzung (P.); 220—225° (Kl., P.). Sehr wenig löslich in Ligroïn und Alkohol, leichter in Aether und CS_2. Unlöslich in Wasser; löst sich in wässerigem, säurehaltigem Alkohol mit intensiv violettrother Farbe. Leicht löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Benzol. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe. Wird von Sn + HCl in p-Toluidin und p-Leukotoluidin $C_{21}H_{23}N_3$ gespalten. Geht durch alkoholisches Schwefelammonium in ein Hydrazoderivat $C_{28}H_{30}N_4$ über. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4—1,48) erzeugt ein Trinitroazoxytoluol, das über 350° schmilzt. Wird von Säuren sehr leicht verändert. — $C_{28}H_{24}N_4.2HCl$. Wird durch Schütteln einer Benzollösung von Azotolil mit verdünnter HCl in glänzend violetten Schuppen erhalten, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen mit intensiv violettrother Farbe (KL. P.). — $(C_{28}H_{24}N_4.HCl)_2.PtCl_4$ (?). Chokoladebrauner Niederschlag (P.).

Hydrazotolil $C_{28}H_{28}N_4$. *Bildung.* Entsteht aus Azotolil (S. 1152) beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium (BARSILOWSKY, *A.* 207, 107; KLINGER, PITSCHKE, *B.* 17, 2440). — Blättchen. Schmelzp.: 157—160° (KL., P.). Oxydirt sich sehr leicht an der Luft. Verbindet sich mit Säuren zu sehr unbeständigen Verbindungen. Das Oxalat $C_{28}H_{28}N_4.C_2H_2O_4 + H_2O$ ist beständiger. Es ist krystallinisch, wenig löslich in Wasser, reichlich in warmem Alkohol (B.). — Acetylchlorid liefert ein krystallinisches Produkt $C_{28}H_{24}(C_2H_3O)_4N_4$. Wandelt sich, beim Erhitzen mit konc. HCl, in eine isomere Base um.

Base $C_{28}H_{28}N_4$. *Bildung.* Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 100°, in mit CO_2 gefülltem Rohr, von Hydrazotolil mit konc. HCl (BARSILOWSKY, *Ж.* 19, 143). Man löst den Röhreninhalt in warmem Wasser, lässt mit Thierkohle 1 Tag lang stehen und verdunstet dann im Vakuum über H_2SO_4 und KOH. — Die freie Base, aus dem Hydrochlorid durch NH_3 gefällt, ist farblos, wird aber an der Luft sofort roth durch Bildung von p-Rosotoluidin (s. u.). — $C_{28}H_{28}N_4.4HCl + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle. Oxydirt sich, in feuchtem Zustande, rasch an der Luft. Zersetzt sich, beim Erwärmen im Wasserstoffstrome, schon von 75° an, unter Bildung von NH_4Cl. Leicht löslich in Wasser.

Rosotoluidin. *Bildung.* Beim Oxydiren von Hydrazotolil an der Luft; beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$ in eine, mit viel verdünnter H_2SO_4 versetzte, p-Toluidinlösung (BARSILOWSKY, *Ж.* 19, 146). — Dunkelrothe Krystalle, mit grünem Flächenschimmer. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Tolyltri-p-Toluylentriamin $C_{28}H_{27}N_3 = (C_7H_6)_3(C_7H_7)N_3H_2$ (?). *Bildung.* Siehe Azotolil (PERKIN). Die Darstellung dieses Körpers gelang BARSILOWSKY (*Ж.* 13, 451) nicht. — Kleine, braunrothe Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 175°. Mäſsig löslich in Aether, weniger in Ligroïn, leicht in Benzol. Verbindet sich mit Säuren zu sehr unbeständigen Salzen. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelvioletter Farbe, die bald in gelbgrün übergeht. — $(C_{28}H_{27}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Braunes Pulver.

Disazoverbindungen. **Phenylendiamin-Disazobenzoltoluol** $C_{19}H_{18}N_6 = (NH_2)_2.C_6H_2\langle{N:N.C_6H_5 \atop N:N.C_6H_4.CH_3}$. a. *α*-Verbindung. *Bildung.* Entsteht, neben der β-Verbindung, beim Behandeln von Phenylendiamin-p-Azotoluol mit Disazobenzolnitrat (S. 1146) (GRIESS, *B.* 16, 2029). — *Darstellung.* Wie bei der Diazobenzolverbindung. Das β-Derivat bleibt in der alkoholischen Mutterlauge. — Dunkelrothe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 192°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Aether, leicht in heiſsem Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

b. β-Verbindung. *Darstellung.* Siehe die α-Verbindung. Die Mutterlauge von der Darstellung der α-Verbindung wird mit NH_3 neutralisirt und verdunstet. Den Rückstand wäscht man mit Wasser, dann mit kaltem $CHCl_3$ und krystallisirt ihn aus heiſsem Chloroform um (GRIESS). — Hellgelbe, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 225°. Löslich in 200 Thln. kaltem Chloroform. In Alkohol und besonders in Aether leichter löslich als die α-Verbindung.

c. γ-Verbindung. *Bildung.* Aus Chrysoïdin und p-Diazotoluolnitrat, neben sehr wenig der β-Verbindung (GRIESS). — Dunkelrothe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 214°. Löslich in 30 Thln. kaltem Chloroform. In Aether und Benzol schwerer löslich als die α-Verbindung.

Benzoldisazobenzol-Toluylendiamin $C_{19}H_{18}N_6 = C_6H_5.N:N.C_6H_4.N:N.C_6H_2(CH_3).(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus m-Toluylendiamin und Diazoazobenzolchlorid (GRIESS, *B.* 16, 2035). — Hellbraune Nadeln.

Benzoldisazotoluylendiamin-p-Benzolsulfonsäure $C_{19}H_{18}N_6SO_3 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus p-Diazoazobenzolsulfonsäure und op-Toluylendiamin (GRIESS). — Rothbraune, mikroskopische Nadeln.

3. Azoverbindungen $C_{16}H_{18}N_2$.

1. v-**Azo-o-Xylol** $[(CH_3)_2.C_6H_3.N-]_2$ ($CH_3 : CH_3 : N = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* In ein erhitztes Gemisch aus 20 g v-o-Nitroxylol, 20 g Natronlauge (mit 32% NaOH) und 100 ccm Alkohol trägt man allmählich 20 g Zinkstaub ein, filtrirt nach einer Stunde ab, verdunstet das Filtrat, behandelt den Rückstand mit verdünnter HCl und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus Alkohol um (NÖLTING, STRICKER, *B.* 21, 3139) — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Amidoazo-v-o-Xylol $C_{16}H_{19}N_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_2(CH_3)_2.NH_2$($CH_3 : CH_3 : N—N : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 2 : 3 : 1—1' : 2' : 3' : 4'$). *Bildung.* Aus v-o-Xylidin und salpetriger Säure, wie die isomere Verbindung aus a-m-Xylidin (s. u.) (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2684). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 110,5°. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in o-Xylidin und p-Diamido-o-Xylol.

2. a-**Azo-o-Xylol** $[(CH_3)_2.C_6H_3.N-]_2$ ($CH_3 : CH_3 : N = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von a-Nitro-o-Xylol mit der theoretischen Menge Natriumamalgam (NÖLTING, STRICKER, *B.* 21, 3140). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 140—141°.

Amidoazo-a-o-Xylol $C_{16}H_{19}N_3$($CH_3 : CH_3 : N—N : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 3 : 4 : 1—1' : 3' : 4' : 6'$). *Bildung.* Beim Behandeln von a-o-Xylidin mit salpetriger Säure (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2685). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°. Schwer löslich in Alkohol.

3. **Amidoazo-v-m-Xylol** $C_{16}H_{19}N_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_2(CH_3)_2.NH_2$($CH_3 : CH_3 : N — N : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 2 : 6 : 1 — 1' : 3' : 5' : 4'$) (?). *Bildung.* Aus v-m-Xylidin und salpetriger Säure, wie die isomere Verbindung aus a-m-Xylidin (s. u.) (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2684). — Gelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 77,5°. Leicht löslich in koncentrirtem Alkohol und in Benzol. — $(C_{16}H_{19}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Rothes Krystallpulver.

4. a-**Azo-m-Xylol** $[(CH_3)_2.C_6H_3.N-]_2$ ($CH_3 : CH_3 : N = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Aus a-Nitro-m-Xylol und Natriumamalgam (SCHULTZ, *B.* 17, 476). — *Darstellung.* Man trägt allmählich 25—30 g Zinkstaub in ein erhitztes Gemisch aus 25 g a-Nitro-m-Xylol, 15 g Natronlauge (mit 32% NaOH) und 300 ccm Alkohol ein (NÖLTING, STRICKER, *B.* 21, 3141). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 129° (N., STR.). Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amidoazo-a-m-Xylol $C_{16}H_{19}N_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_2(CH_3)_2.NH_2$($CH_3 : CH_3 : N—N : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 2 : 4 : 1—1' : 3' : 5' : 2'$). *Bildung.* Man mischt, unter starkem Abkühlen, 121 g (a-)m-Xylidin mit 157 g m-Xylidinhydrochlorid, trägt langsam eine (20—25 procentige) Lösung von 69 g $NaNO_2$ ein, schüttelt das Produkt mit Aether aus, verdunstet rasch die ätherische Lösung und giebt zum Rückstande 120 g m-Xylidin und 10—15 g Xylidinhydrochlorid. Das Gemisch wird einige Stunden lang bei 50° digerirt und, nach dem Aufhören der Stickstoffentwickelung, mit mäfsig verdünnter Salzsäure ausgekocht. Das ausgeschiedene Salz wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, durch NH_3 zerlegt und die freie Base aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2682). — Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 78°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in m-Xylidin und o-Diamido-m-Xylol. Wird von CrO_3 (und Eisessig) in die Verbindung $C_{16}H_{17}N_3$ umgewandelt. — $C_{16}H_{19}N_3.HCl$. Hellgelbes Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol.

Azoxyloldisulfonsäure $C_{16}H_{18}N_2S_2O_6 = [CH_3)_2.C_6H_2(SO_3H).N]_2$ ($CH_3 : CH_3 : SO_3H : N = 1 : 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von xylidinsulfonsaurem Kalium mit einer verdünnten Chamäleonlösung (JACOBSEN, LEDDERBOGE, *B.* 16, 194). — Weiche, aus gelbrothen Blättchen bestehende Masse. Leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnten Mineralsäuren. Wird, beim Erhitzen mit Zinnchlorürlösung, zu Xylidinsulfonsäure reducirt. Die Salze sind meist gelbe Niederschläge, die in heifsem Wasser sich sehr schwer lösen. — $K.C_{16}H_{17}N_2S_2O_6 + 4H_2O$. Wird aus der koncentrirten Lösung der neutralen Salzen, durch HCl, als mussivgoldähnlicher Niederschlag gefällt. Sehr schwer löslich in verdünnten Mineralsäuren. Die gesättigte, wässerige Lösung giebt mit KCl einen Niederschlag des neutralen Salzes. — $K_2.C_{16}H_{16}N_2S_2O_6 + 4H_2O$. Gelbrothe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, in reinem Wasser schwerer als das saure Salz.

5. s-**Azo-m-Xylol** $[(CH_3)_2.C_6H_3.N-]_2$ ($CH_3 : CH_3 : N = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 10 g Zinkstaub in ein erhitztes Gemisch aus 10 g s-Nitro-m-Xylol, 10 g Natronlauge (mit 32% NaOH) und 60 ccm Alkohol (NÖLTING, STRICKER,

B. 21, 3142). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 136—137°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Amidoazo-s-m-Xylol $C_{16}H_{19}N_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_2(CH_3)_2.NH_2$($CH_3 : CH_3 : N—N : CH_3 : CH_3 : NH_2$ = 3 : 5 : 1—1' : 2' : 6' : 4'). *Bildung.* Durch Behandeln von s-m-Xylidin mit salpetriger Säure, wie das isomere m-Derivat (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2684). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in s-m-Xylidin und p-Diamido-m-Xylol.

6. **Azo-p-Xylol** $[(CH_3)_2.C_6H_3.N—]_2$($CH_3 : CH_3 : N$ = 1 : 4 : 5). *Bildung.* Aus Nitro-p-Xylol und Natriumamalgam (WERIGO, *Z.* 1865, 312). Bei der Oxydation von Amido-p-Xylol mit rothem Blutlaugensalz und Kali (SIMONOW, *Ж.* 14, 327). — *Darstellung.* Beim allmählichen Eintragen von 16—20 g Zinkstaub in ein warmes Gemisch aus 20 g Nitro-p-Xylol, 16 g Natronlauge (mit 32% NaOH) und 200 ccm Alkohol (NÖLTING, STRICKER, *B.* 21, 3143). — Gelbe Nadeln. Trimetrische Krystalle (ARMASCHEWSKY, *Ж.* 19, 120). Schmelzp.: 119° (N., STR.).

Amidoazo-p-Xylol $C_{16}H_{19}N_3$ ($CH_3 : CH_3 : N — N : CH_3 : CH_3 : NH_2$ = 2 : 5 : 1 — 1' : 2' : 5' : 4'). *Bildung.* Aus p-Xylidin und salpetriger Säure (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2685). — Rothe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Wird von Sn + HCl in p-Xylidin und p-Diamido-p-Xylol zerlegt.

7. **m-Xylolazo-p-Xylidin** $C_{16}H_{19}N_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_2(CH_3)_2.NH_2$($CH_3 : CH_3 : N—N : CH_3 : CH_3 : NH_2$ = 2 : 4 : 1—1' : 2' : 5' : 4'). *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemisches von a-m-Xylidin und p-Xylidin mit salpetriger Säure (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2686; vgl. NIETZKI, *B.* 13, 472). — Dunkelorangegelbe, blauschillernde Blättchen. Schmelzp.: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Sn + HCl in m-Xylidin und Diamido-p-Xylol zerlegt. — $C_{16}H_{19}N_3.HCl$. Rothe Nadeln. Wird durch reines Wasser zersetzt. Sehr wenig löslich in salzsäurehaltigem Wasser, leicht in Alkohol (NIEZTKI). — $(C_{16}H_{19}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Braunschillernde Nadeln (N.).

8. **Azoxylol** ($CH_3 : CH_3 : N — N : CH_3 : CH_3$ = 2 : 4 : 1 — 1' : 3' : 5'). Kleine, hellrothe Blätter oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 46—47° (ZINCKE, JÄNKE, *B.* 21, 543). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

p-Nitrobenzolazoamido-m-Xylol $C_{14}H_{14}N_4O_2 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_2(CH_3)_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) p-Nitrodiazobenzolchlorid mit einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) salzsaurem m-Xylidin fällt ein voluminöser, röthlicher Niederschlag aus, der offenbar aus der Verbindung $C_6H_4(NO_2)_2.N_2.NH(C_8H_9)$ besteht. Nach mehrstündigem Stehen wandelt sich diese Verbindung in das salzsaure Salz der Base $C_{14}H_{14}N_4O_2$ um, das man durch NH_3 zerlegt (MELDOLA, *Soc.* 43, 428). — Ziegelrothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Schwefelammonium in Amidobenzol-Azoamidoxylol umgewandelt. — Die Salze krystallisiren meist in rothen, violettglänzenden Nadeln und sind unlöslich in Alkohol. — $(C_{14}H_{14}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Metallgrüne Täfelchen.

p-Amidobenzol-Azoamido-m-Xylol $C_{14}H_{16}N_4 = NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_2(CH_3)_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Nitrobenzol-Azoamidoxylol mit Schwefelammonium (MELDOLA, *Soc.* 43, 432). — Goldgelbe Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 163°. Aeufserst löslich in Alkohol und Benzol. Die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{14}H_{16}N_4.2HCl.PtCl_4$. Brauner, amorpher Niederschlag.

9. **o-Azoäthylbenzol** $C_2H_5.C_6H_4.N_2.C_6H_4.C_2H_5$. *Bildung.* Eine Lösung von 50 g o-Nitroäthylbenzol in 200 g Alkohol und 50 g KOH wird allmählich mit 60 g Zinkstaub versetzt, dann 5—6 Stunden lang gekocht und heifs filtrirt. Das Filtrat wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter HCl, verdunstet sie dann und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (G. SCHULTZ, *B.* 17, 473). — Lange, dunkelrothe, tetragonale Nadeln (GRÜNLING, *J.* 1883, 786). Schmelzp.: 46,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

10. **p-Azoäthylbenzol** $C_2H_5.C_6H_4.N_2.C_6H_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Nitroäthylbenzol mit Kali und Zinkstaub (G. SCHULTZ, *B.* 17, 475). — Orangerothe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 63°. Siedet oberhalb 340°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

4. Azoverbindungen $C_{18}H_{22}N_2$.

1. **Azocumol** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.N_2.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer verdünnten alkoholischen Lösung von Nitrocumol mit Natriumamalgam (POSPECHOW, *Ж.* 18, 53). — Gelbe, glänzende, dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107,5°. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,796) lösen bei 19° 1,75 und bei 19,2° 2,0 Thle.; 100 Thle. Aether lösen bei 16,4° 29 Thle. und bei 15,2° 19,7 Thle.

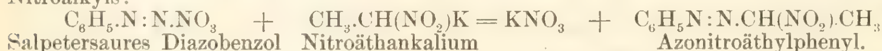
2. **Azopseudocumol** $(CH_3)_3.C_6H_2.N_2.C_6H_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Pseudocumidinsulfat mit rothem Blutlaugensalz und Kali; aus Nitropseudocumol und Natriumamalgam (POSPECHOW, Ж. 19, 114). — *Darstellung.* Man erwärmt Nitropseudocumol mit alkoholischer Kalilauge und Zinkstaub, bis fast zur Entfärbung der Lösung und giefst die warme filtrirte Lösung in Wasser (P.). — Kleine, ziegelrothe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 173—174°. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,796 bei 17°) lösen bei 14,5° 0,3825 Thle. 100 Thle. Aether lösen bei 14,5° 2,474 Thle. 100 Thle. Benzol lösen bei 15° 3,745 Thle. Sehr schwer löslich in kaltem Eisessig. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl mit blutrother Farbe.

o-**Amidoazopseudocumidin** $C_{18}H_{23}N_3 = (CH_3)_3.C_6H_2.N_2.C_6H(CH_3)_3.NH_2$ $([CH_3]_3 : N_2 : [CH_3]_3 : NH_2 = 2:4:5:1 - 1':2:4:5:6)$ (?). *Bildung.* Bei 4stündigem Erwärmen von 20 g Diazoamidopseudocumol mit 40 g Pseudocumidin und 13 g salzsaurem Pseudocumidin auf 60—80° (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1147). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139°. Leicht löslich in Aether, Aceton und Benzol, weniger in Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür, in Pseudocumidin und Cumylendiamin $(CH_3)_3.C_6H(NH_2)_2$.

3. **Azomesitylen** $(CH_3)_3.C_6H_2.N_2.C_6H_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von 5 g salzsaurem Amidomesitylen in Wasser allmählich mit einer Lösung von 10 g KOH und 40—50 g rothem Blutlaugensalz in Wasser (G. SCHULTZ, *B.* 17, 477). — Rothe, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Kann durch Reduktionsmittel nicht in eine zweisäurige Base umgewandelt werden.

5. **Azocymol** $C_{20}H_{26}N_2 = (CH_3.C_6H_3.C_3H_7)_2.N_2$. *Bildung.* Aus Nitrocymol (aus Kümmelölcymol) und Natriumamalgam (WERIGO, *J.* 1864, 532; SCHUMOW, Ж. 19, 118). Grofse, kirschrothe Tafeln. Trimetrische Krystalle (TUTKOWSKY, Ж. 19, 120). Schmelzp.: 86°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, $CHCl_3$ und Aether.

Gemischte Azoverbindungen. Zu den hier aufgeführten gemischten Azoverbindungen rechnen wir solche, in denen der Stickstoff mit zwei verschiedenen Radikalen verbunden ist, und zwar mit einem Radikal der aromatischen Reihe und einem Radikal der Fettreihe. Am leichtesten erhält man Azoverbindungen mit einem Nitroalkyl der Fettreihe. Man versetzt die Lösung eines Diazosalzes mit der Kaliumverbindung eines Nitroalkyls:



$$C_6H_5.N:N.NO_3 + CH_3.CH(NO_2)K = KNO_3 + C_6H_5N:N.CH(NO_2).CH_3$$

Salpetersaures Diazobenzol Nitroäthankalium Azonitroäthylphenyl.

Diese gemischten Azokörper sind gelb oder roth, krystallisiren, lösen sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, CS_2 u. s. w. Ist, neben der Nitrogruppe, noch ein Wasserstoffatom vorhanden, so verhalten sich die Körper wie Säuren und lösen sich dann leicht in Alkalien. — Die Darstellung dieser Körper, vom Anilin und seinen Homologen ausgehend, erfolgt leicht in folgender Weise. Man löst das Anilin u. s. w. in zwei Molekülen verdünnter Salpetersäure, giebt ein Molekül Kaliumnitrit in verdünnter Lösnng hinzu und dann die frisch bereitete Lösung des Nitroalkyls (3 g in 500—1000 ccm) in (1 Mol.) Aetzkali. Zu der Mischung giebt man sogleich Kalilauge hinzu, filtrirt die Lösung des gebildeten Azokörpers und fällt mit Schwefelsäure. Hat man die Nitroverbindung eines sekundären Alkyls angewendet [z. B. $(CH_3)_2.C(NO_2)H$], so löst sich der Azokörper nicht in Alkali (V. MEYER, *B.* 9, 385).

Gemischte Azoverbindungen ohne Nitroalkyl entstehen durch Oxydation (mit HgO) von gemischten Hydrazoderivaten (symmetrischen Alkylderivaten des Phenylhydrazins). $C_6H_5.NH.NH.CH_3 + HgO = C_6H_5.N:N.CH_3 + H_2O + Hg$. Aufser Alkylen, lassen sich auch die Ester der Acetessigsäure mit Diazosalzen zu gemischten Azoverbindungen vereinigen. Der Stickstoff des Diazosalzes verbindet sich, in diesem Falle, mit dem hydrogenisirten Kohlenstoff. $C_6H_5.N_2.NO_3 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = CH_3.CO.CH(N_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + HNO_3$. Es wird also der Wasserstoff aus der neben dem CO befindlichen Gruppe CH_2 verdrängt. Der Angriff des Diazosalzes auf den Acetessigester erfolgt mithin an derselben Stelle, wo auch die Einwirkung des Natriums, Chlors u. s. w. auf den Acetessigester erfolgt. Vielleicht findet aber bei der Bildung dieser gemischten Azoverbindungen eine molekulare Umlagerung statt, wobei Hydrazinderivate resultiren. $CH_3.CO.CH_2.N_2.C_6H_5 = CH_3.CO.CH:N.NH.C_6H_5$.

Methanazobenzol (Azomethylphenyl) $C_7H_8N_2 = CH_3.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von HgO in eine ätherische Lösung von Hydrazomethylphenyl $C_6H_5.NH.NH.CH_3$ (TAFEL, *B.* 18, 1742). Man schüttelt das Produkt mit HCl, verdunstet die ätherische Schicht und destillirt den Rückstand mit Wasser. — Gelbes Oel. Siedet nicht unzersetzt gegen 150°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Nitromethanazobenzol (*Azonitromethylphenyl*) $C_7H_7N_3O_2 = C_6H_5.N:N.CH_2(NO_2)$. *Darstellung*. 15 g Natriumnitromethan werden in $^1/_2$ l Wasser gelöst und dazu (1 Mol.) Diazobenzolnitrat, gleichfalls in $^1/_2$ l Wasser gelöst, hinzugefügt (FRIESE, *B.* 8, 1078). — Kirschrothe, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 153° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 ... Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit höchst intensiver, blauvioletter Färbung.

Aethanazobenzol (*Azoäthylphenyl*) $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5.N_2.C_2H_5$. *Bildung*. Bei der Oxydation von symmetrischem Aethylphenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH(C_2H_5)$ mit HgO, in ätherischer Lösung (FISCHER, EHRHARD, *A.* 199, 328). — Hellgelbes, stechend riechendes Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Destillirt unter geringer Zersetzung bei 175 bis 185°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Wenig löslich in sehr verdünnten Säuren, leicht in koncentrirten. Geht durch Reduktionsmittel (Natriumamalgam ..) in Hydrazophenyläthyl $C_6H_5.N_2H_2(C_2H_5)$ über.

Nitroäthanazobenzol (*Azonitroäthylphenyl*) $C_8H_9N_3O_2 = C_6H_5.N:N.CH(NO_2).CH_3$. *Bildung*. Aus Natriumnitroäthan und Diazobenzolnitrat (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* 8, 751). — Orangefarbene, rechtwinkelige Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 136—137°. Leicht löslich in Aether und in heißem Alkohol. Bleibt beim Kochen mit Wasser oder Kalilauge unverändert. Verhält sich wie eine *zweibasische* Säure, obgleich nur das eine Wasserstoffatom in der Gruppe $CH(NO_2)$ durch Metalle vertretbar ist. Die Salze mit zwei Aequivalenten Metall sind daher als *basische Salze* zu betrachten (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* 8, 1073). — $Na_2.C_8H_7N_3O_2 + 7H_2O = Na.C_8H_8N_3O_2 + NaOH + 6H_2O$. *Darstellung*. Aus Azonitroäthylphenyl und alkoholischem Natron. — Orangefarbene Blättchen. — $K_2.C_8H_7N_3O_2 + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser, schwer in Kalilauge. — $Zn.C_8H_7N_3O_2 + 3H_2O$. Chromgelber Niederschlag. — $Pb.C_8H_7N_3O_2 + PbO + 2^1/_2H_2O$. Ziegelrother Niederschlag.

Nitroäthanazo-p-Brombenzol (*Azonitroäthyl-p-Bromphenyl*) $C_8H_8BrN_3O_2 = C_6H_4Br.N:N.CH(NO_2).CH_3$. *Bildung*. Aus Kaliumnitroäthan und salpetersaurem p-Bromdiazobenzol (aus p-Bromanilin und HNO_2) (WALD, *B.* 9, 393). — Ziegelrothe Kryställchen (aus schwachem Weingeist). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 135—138° unter Zersetzung. — $K.C_8H_7BrN_3O_2$. Rothe Nadeln.

Nitroäthanazo-m-Nitrobenzol (*Azonitroäthyl-m-Nitrophenyl*) $C_8H_8N_4O_4 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_2H_4(NO_2)$. *Bildung*. Aus Kaliumnitroäthan und salpetersaurem m-Nitrodiazobenzol (aus m-Nitranilin und HNO_2) (HALLMANN, *B.* 9, 391). — Gelbes Pulver. In Alkohol leicht löslich. Das orangefarbene *Natriumsalz* ist unlöslich in Natronlauge. Behandelt man das Azonitroäthyl-m-Nitrophenyl mit Zinn und Salzsäure, so erhält man Krystalle $C_8H_{14}N_4.2HCl.SnCl_4$. Die freie *Base* $C_8H_{14}N_4 = C_6H_4(NH_2).N_2H_2.C_2H_4(NH_2)$ ist unbeständig; ebenso ihr salzsaures Salz.

α-Nitropropanazobenzol (*Azonitropropylphenyl*) $C_9H_{11}N_3O_2 = C_6H_5.N:N.CH(NO_2).CH_2.CH_3$. *Bildung*. Aus Kaliumnitropropan und Diazobenzolnitrat (V. MEYER, *B.* 9, 386). — Dunkelorangefarbene, breite Nadeln. Schmelzp.: 98—99°. Löslich in Alkalien. Löslich in koncentrirter Schwefelsäure mit violettrother Farbe, die sehr bald schmutzig wird.

Isonitropropanazobenzol (*Azonitroisopropylphenyl*) $C_9H_{11}N_3O_2 = C_6H_5.N:N.C(NO_2)(CH_3)_2$. *Bildung*. Aus Isonitropropan, Kalilauge und Diazobenzolnitrat (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* 8, 1076). — Goldgelbes Oel. Nicht flüchtig. Unlöslich in Alkalien.

Nitroisobutanazobenzol (*Azonitroisobutylphenyl*) $C_{10}H_{13}N_3O_2 = C_6H_5.N:N.CH(NO_2).CH(CH_3)_2$. *Bildung*. Aus Isonitrobutankalium und Diazobenzolnitrat (ZÜBLIN, *B.* 10, 2088). — Gelbes Oel. Löslich in Alkalien mit gelbrother Farbe.

Methazonsäure-Azobenzol (*Azophenylmethazonsäure*) $C_8H_8N_4O_3 = C_6H_5.N:N.C_2H_3N_2O_3$. *Bildung*. Man löst 5 g methazonsaures Natrium in 500 ccm Wasser und giebt eine frischbereitete Lösung von Diazobenzolnitrat hinzu. Der Niederschlag wird in verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und dann mit verdünnter H_2SO_4 gefällt (KIMICH, *B.* 10, 141). $Na.C_2H_3N_2O_3 + C_6H_5N_2.NO_3 = C_8H_8N_4O_3 + NaNO_3$. — Orangerothe, feine Nadeln (aus Alkohol und Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 164°. Verpufft bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit charakteristisch gelber Farbe. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam entsteht zunächst Hydroxylamin und dann Ammoniak. — $Na_2.C_8H_6N_4O_3 + 2H_2O$. *Darstellung*. Man zerreibt Azophenylmethazonsäure mit alkoholischem Natron und wäscht die rothen Krystalle mit Alkohol und Aether. — $Ba.C_8H_6N_4O_3 + H_2O$. Purpurrothes Pulver.

Benzol-α-Azopropionsäure $C_6H_5.N_2.CH(CH_3).CO_2H$ s. S. 949.

Benzolazocrotonsäure $C_6H_5.N_2.C(CH_3).CH.CO_2H$ s. Säurederivate des Phenylhydrazins S. 956.

Acetessigsäureazobenzol $C_{10}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.NH.N:C(C_2H_3O).CO_2H = C_6H_5.N:N.CH(C_2H_3O).CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Acetessigester, Kalilauge und Diazobenzolnitrat (V. MEYER, *B.* 10, 2076). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, nach dem Umkrystallisiren aus Aether, bei 162° (V. MEYER, *B.* 21, 2122). Zerfällt durch Erhitzen für sich auf 170—180° oder mit Alkalien in CO_2 und Acetonazobenzol.

Salze: ZÜBLIN, *B.* 11, 1417. — $K.C_{10}H_9N_2O_3$. Hellgelbe Blättchen. — Ag.Ā. Hellgelber, pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{14}N_2O_3 = C_{10}H_9N_2O_3.C_2H_5$. Entsteht direkt aus Acetessigester und Diazobenzolnitrat (ZÜBLIN, *B.* 11, 1418). — *Darstellung.* Man vermischt Acetessigester mit der Lösung von (1 Mol.) Natrium in absolutem Alkohol und giebt allmählich die wässerige Lösung von (1 Mol.) Diazobenzolchlorid hinzu. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (V. RICHTER, MÜNZER, *B.* 17, 1927). — Gelbe, glänzende Prismen. Schmelzp.: 75° (R., M.). Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge, zunächst in Alkohol und Acetessigsäureazobenzol und dann in CO_2 und Acetonazobenzol. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Eisessig auf 120° entsteht Benzol-Azophenylmethylpyrazolon $C_{16}H_{14}N_4O$ (S. 1159). Wird schon beim Schütteln mit verdünnter, wässeriger Kalilauge verseift.

Amid $C_{10}H_{11}N_3O_2 = CH_3.CO.CH(N_2.C_6H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine stark abgekühlte, alkoholische Lösung des Aethylesters (LEUCKART, HOLTZAPFEL, *B.* 22, 1406). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144.5°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge entstehen NH_3, Anilin und Essigsäure. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht Benzol-azo-Phenylmethylpyrazolon.

Acetessigsäureazo-o-Nitrobenzol $C_{10}H_9N_3O_5 = C_6H_4(NO_2).NH.N:C(C_2H_3O).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Acetessigsäureäthylester, o-Nitrodiazobenzolchlorid und Kali (BAMBERGER, *B.* 17, 2416). — *Darstellung.* Man löst je 3 g o-Nitranilin in möglichst wenig warmer, rauchender Salzsäure, kühlt auf 0° und giefst langsam eine verdünnte, wässerige Lösung von 1,5 g $NaNO_2$ hinzu. Nach 12 Stunden wird die Lösung stark mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt und dann tropfenweise, und unter Kühlung, mit der verdünnten Lösung von 2,9 g Acetessigäther und 1,3 g KOH versetzt. Man giebt jetzt einige Tropfen verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, lässt 12 Stunden stehen und filtrirt dann den Ester ab. Derselbe wird umkrystallisirt und durch 1—2 Minuten langes Erwärmen mit alkoholischem Kali verseift. Die alkalische Lösung verdünnt man stark mit Wasser und fällt mit HCl. — Hellbraune, stark wie Mussivgold glänzende Blättchen. Schwärzt sich gegen 183° und schmilzt bei 185° unter Abgabe von CO_2. Sehr schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol, leicht in Eisessig und in heifsem Alkohol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit braungrüner Farbe und daraus durch Wasser fällbar. Zerfällt oberhalb 120° theilweise in CO_2 und Acetonazo-o-Nitrobenzol; leichter erfolgt diese Spaltung durch Erwärmen mit Kali. — $Ag.C_{10}H_8N_3O_5$. Schwefelgelber Niederschlag. Setzt sich aus einer heifsen wässerigen Lösung flockig-krystallinisch ab.

Aethylester $C_{12}H_{13}N_3O_5 = C_{10}H_8N_3O_5.C_2H_5$. Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 92—93° (BAMBERGER). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig; löslich in heifsem Wasser.

Acetessigsäureazo-o-Amidobenzol $C_{10}H_{11}N_3O_3 = NH_2.C_6H_4.NH.N:C(C_2H_3O).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen einer koncentrirten warmen Lösung von 20 g Eisenvitriol in eine warme Lösung von 3 g Acetessigsäureazo-o-Nitrobenzol in viel NH_3 (BAMBERGER, *B.* 17, 2420). Man fällt die filtrirte Lösung mit NH_3, löst den Niederschlag in verdünnter HCl, fällt mit Natriumacetat und krystallisirt den Niederschlag aus Essigsäure (von 60%) um. — Orangerothe, atlasglänzende Täfelchen. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 157°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Eisessig, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Aether; etwas löslich in Wasser. Zersetzt sich sehr leicht.

Benzolazo-Acetylbrenztraubensäure-Aethylester $C_{13}H_{14}N_2O_4 = C_6H_5.N_2.CH(C_2H_3O).CO.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz des Acetylbrenztraubensäureesters und Diazobenzolchlorid (CLAISEN, BEYER, *B.* 21, 1705). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—116°.

Acetonazobenzol (Pyruvaldehydrazon) $C_9H_{10}N_2O = CH_3.CO.CH:N.NH.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetessigsäureazobenzol auf 170—180° oder besser durch Erwärmen des Aethyläthers von Acetessigsäure-Azobenzol mit einer Lösung von Natron in verdünntem Alkohol (RICHTER, MÜNZER, *B.* 17, 1928). $C_6H_5.N_2.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 = CO_2 + C_9H_{10}N_2O$. Man fällt die alkalische Lösung mit verdünnter HCl. Lässt sich leichter darstellen durch Versetzen einer frisch bereiteten Lösung von Acetessigsäure mit Diazobenzolchlorid und Natriumacetat (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 218). — Ledergelbe, glänzende Prismen und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148—149°. Wenig löslich in

heifsem Wasser und Natronlauge, sehr leicht in warmem Alkohol. Riecht eigenthümlich. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat. Mit Natriumäthylat und Chloressigester entsteht der Ester $C_{11}H_{11}N_2O_3.C_2H_5$. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu $C_{15}H_{16}N_4$.

Methylderivat $C_{10}H_{12}N_2O = CH_3.CO.CH:N.N(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Man tröpfelt eine Lösung von (4 Atome) Natrium in Holzgeist in eine kochende Lösung von 1 Thl. Pyruvaldehydrazon und 4 Thln. CH_3J in Holzgeist (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 200). — Flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 64°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger in Ligroïn. Schwache Base.

Aethylderivat $C_{11}H_{14}N_2O = CH_3.CO.CH:N.N(C_2H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Analog dem Methylderivat (JAPP, KLINGEMANN). — Dünne Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55°.

Acetylderivat $C_{11}H_{12}N_2O_2 = CH_3.CO.CH:N.N(C_2H_3O).C_6H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Pyruvaldehydrazon mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 499). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93°.

Säure $C_{11}H_{12}N_2O_3 = CH_3.CO.CH:N.N(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von (4 Mol.) Natriumäthylat in ein siedendes Gemisch aus Pyruvaldehydrazon und (4 Mol.) Chloressigsäureäthylester (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 203). Der gebildete Ester wird, durch Kochen mit zugefügtem Natron, verseift. — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 161—162°. Wird, in alkoholischer Lösung, von Sn und HCl zerlegt unter Bildung von Anilidoessigsäure $NH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$.

Acetonazo-o-Nitrobenzol (Nitrophenylazoaceton) $C_9H_9N_3O_4 = CH_3.CO.CH_2.N_2.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Zerlegen von Acetessigsäureazo-o-Nitrobenzol durch Schmelzen oder durch Erhitzen mit Alkalien (BAMBERGER, *B.* 17, 2418). — *Darstellung.* Man löst 1 g (1 Mol.) o-Nitranilin in absolutem Alkohol, leitet in die, durch Eis + NaCl gekühlte, Lösung 5 Minuten lang salpetrige Säure (aus As_2O_3 und Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,3), giefst dann in Wasser und versetzt die filtrirte Lösung, ohne abzukühlen, mit der verdünnten Lösung von (1 Mol.) Acetessigäther und (1 Mol.) KOH. Die jetzt noch sauer reagirende Lösung wird $^1/_4$ Stunde lang bei 40° digerirt und bleibt dann 1 Tag stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden 1—2 Minuten lang mit alkoholischem Kali erwärmt und dann in Wasser gegossen, wobei etwas Acetessigsäureazonitrobenzol in Lösung bleibt. — Lange, schwefelgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. und in siedendem Wasser; unlöslich in Alkalien.

Katechinazobenzol $C_{18}H_{16}O_8(N_2.C_6H_5)_2$ s. Bd. III, S. 440.

Benzol-Azophenylmethylpyrazolon $C_{16}H_{14}N_4O = C_6H_5.N\langle{}^{CO.CH.N:N.C_6H_5}_{N:\dot{C}.CH_3} = C_6H_5.N\langle{}^{CO.C:N.NH.C_6H_5}_{N:\dot{C}.CH_3}$. *Bildung.* Beim Kochen äquivalenter Mengen Rubazonsäure (s. S. 955) und Phenylhydrazin, in essigsaurer Lösung (KNORR, *A.* 238, 197). $C_{20}H_{17}N_5O_2 + C_6H_5.N_2H_3 = C_{16}H_{14}N_4O + C_{10}H_{11}N_3O$ (Phenylmethylpyrazolon). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenylmethylpyrazolon mit Diazobenzolchlorid (KNORR, *A.* 238, 183). Durch Erhitzen von Phenylmethylisonitrosopyrazolon mit Phenylhydrazin (KNORR, *B.* 21, 1203). Beim Fällen einer alkalischen Lösung von Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure $C_{16}H_{14}N_4O_2$ (s. S. 955) mit Essigsäure (K.). Beim Erhitzen von Benzol-Azoacetessigsäureester mit Phenylhydrazin und Eisessig auf 120° (JAPP, KLINGEMANN, *A.* 247, 205). $CH_3.CO.C(N_2H.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.N_2H_3 = C_{16}H_{14}N_4O + C_2H_5.OH + H_2O$. — Orangerothe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren. Löst sich in verdünnter Natronlauge erst beim Kochen und wird daraus durch Säuren gefällt. Wird durch Zink (und Eisessig) in Anilin und Phenylmethylpyrazolon zerlegt. Beim Erwärmen mit konc. HNO_3 entsteht ein bei 275° schmelzendes Nitroderivat.

Benzolazo-Diphenylpyrazol $C_{21}H_{16}N_4O = C_6H_5.N\langle{}^{CO.CH.N_2.C_6H_5}_{N:\dot{C}.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Vermischen einer abgekühlten, eisessigsauren Lösung von Diphenylpyrazolon mit Diazobenzolchlorid (KNORR, KLOTZ, *B.* 20, 2547). — Orangerothe, verfilzte Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 170—171°.

Benzolazo-α-Methylphenylpyrrol-β-Carbonsäure $C_{24}H_{19}N_3O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N\langle{}^{C(CH_3):C.CO_2H}_{C(C_6H_5):CH}$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei 2tägigem Stehen einer eisessigsauren Lösung von Amidoazobenzol mit Acetophenonacetessigester (PAAL, SCHNEIDER, *B.* 19, 3162). $NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_5 + C_{12}H_{11}O_4.C_2H_5 = C_{24}H_{18}N_3O_2.C_2H_5 + 2H_2O$. — Grofse,

rothe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Wasser und in konc. HCl, schwer löslich in Ligroïn und Eisessig, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Aethylester $C_{26}H_{23}N_3O_2 = C_{24}H_{18}N_3O_2.C_2H_5$. Tiefrothe Krystalle. Schmelzp.: 123° (PAAL, SCHNEIDER). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in Benzol und Ligroïn.

Nitroäthanazotoluol (Azonitroäthyltolyl) $C_9H_{11}N_3O_2 = CH_3.C_6H_4.N{:}N.CH(NO_2).CH_3$. a. o-Derivat. *Bildung.* Aus $C_2H_4(NO_2)K$ und o-Diazotolylnitrat (BARBIERI, *B.* 9, 387). — Orangefarbene, breite Nadeln. Schmelzp.: 87—88°. — $Na.C_9H_{10}N_3O_2$. Goldglänzende Flittern, sehr schwer löslich in Wasser.

b. p-Derivat. *Bildung.* Aus Nitroäthankalium und p-Diazotolylnitrat (BARBIERI). — Stahlglänzende, orangerothe Prismen. Schmilzt bei 133° unter Gasentwickelung. Löslich in Alkalien mit intensivrother Farbe, in koncentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe.

Methazonsäure-Azotoluol (Azo-p-Tolylmethazonsäure) $C_9H_{10}N_4O_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_2H_3N_2O_3$. *Bildung.* Aus methazonsaurem Natrium und p-Diazotolylnitrat (KIMICH, *B.* 10, 143). — Orangefarbene Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 154°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Acetessigsäure-p-Azotoluol $C_{11}H_{12}N_2O_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.CH(C_2H_3O).CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolnitrat, Acetessigester und Kalilauge (ZÜBLIN, *B.* 11, 1419). — Orangegelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 188—190°.

Aethylester $C_{13}H_{16}N_2O_3 = C_{11}H_{14}N_2O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Wie beim Aethylester vom Acetessigsäureazobenzol (RICHTER, MÜNZER, *B.* 17, 1929). Man löst den gebildeten Ester in Vitriolöl, gießt die Lösung, sobald sie braun geworden ist, in Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 69 bis 70° (R., M.; vgl. ZÜBLIN, *B.* 11, 1420). Liefert, beim Erwärmen mit Natronlauge, Aceton-p-Azototuol.

Acetessigsäure-p-Azo-m-Nitrotoluol (Nitrotolylazoessigsäure) $C_{11}H_{11}N_3O_5 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N_2.CH(C_2H_3O).CO_2H$ ($CH_3 : NO_2 : N_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Acetessigäther, m-Nitro-p-Diazotoluolchlorid und Kali (BAMBERGER, *B.* 17, 2421). — Lange, gelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in heißem Alkohol, leichter in Eisessig. — $Ba.\bar{A}_2$.

Acetessigsäure-p-Azo-m-Amidotoluol (Amidotolylazoessigsäure) $C_{11}H_{13}N_3O_3 = CH_3.C_6H_3(NH_2).N_2.CH(C_2H_3O).CO_2H$ ($CH_3 : NH_2 : N_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus Acetessigsäureazonitrotoluol mit Eisenvitriol und NH_3 (BAMBERGER, *B.* 17, 2421). — Ziegelrothe; glasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 162°.

Aceton-p-Azotoluol $C_{10}H_{12}N_2O = CH_3.CO.CH_2.N_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetessigsäureazotoluol oder beim Erwärmen dieser Säure mit Natronlauge (RICHTER, MÜNZER, *B.* 17, 1929). — Röthlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—113°. Wenig löslich in heißem Wasser und in wässerigen Alkalien.

Aceton-p-Azo-m-Nitrotoluol $C_{10}H_{11}N_3O_3 = CH_3.CO.CH_2.N_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$ ($CH_3 : NO_2 : N_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Durch Zerlegen von Acetessigsäure-p-Azo-m-Nitrotoluol durch alkoholisches Kali (BAMBERGER, *B.* 17, 2421). — Orangerothe, diamantglänzende Prismen. Schmelzp.: 134—134,5°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Sulfonsäuren der gemischten Azoderivate $C_nH_{2n}(NO_2).N_2.C_nH_{2n-8}.SO_3H$. Die Salze dieser Säuren werden durch Vermischen der Diazoderivate von Sulfonsäuren $C_nH_{2n-8}(SO_3)N_2$ mit alkalischen Lösungen von Nitrocarbüren $C_nH_{2n+1}(NO_2)$ erhalten (KAPPELER, *B.* 12, 2285). $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\SO_3\end{matrix}\right\rangle N + C_2H_5(NO_2) + KOH = KSO_3.C_6H_4.N_2.C_2H_4(NO_2) + H_2O$. Die Derivate primärer Nitroverbindungen $(C_nH_{2n+1}).CH_2(NO_2)$ sind gelb, in Alkalien mit intensiv rother Farbe löslich; die Derivate sekundärer Nitroverbindungen sind blassgelb und in Alkalien unlöslich.

Die freien Sulfonsäuren sind nicht bekannt; sie scheinen äußerst unbeständig zu sein. Von Schwefelammonium werden sie in normaler Weise reducirt. Die Reduktionsprodukte $KSO_3.C_nH_{2n-8}N_2.C_nH_{2n}(NH_2)$ sind völlig indifferent.

Derivate der p-Diazobenzolsulfonsäure. **Nitromethanazobenzolsulfonsaures Kalium** $KSO_3.C_6H_4.N_2.CH_2(NO_2) + 3H_2O$. *Darstellung.* Man vermischt äquivalente Mengen p-Anilinsulfonsäure, Kaliumnitrit und Nitromethankalium und säuert vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure an (KAPPELER, *B.* 12, 2286). — Orangefarbene Nadeln. Färbt Seide orangegelb.

Nitroäthan-Azobenzolsulfonsaures Kalium $KSO_3.C_6H_4.N_2.CH(NO_2).CH_3$. *Darstellung.* Man vertheilt p-Anilinsulfonsäure in Wasser, leitet salpetrige Säure ein und

giebt dann, in Kali gelöstes, Nitroäthan hinzu (KAPPELER, *B.* 12, 2286). — Goldgelbe Blättchen; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser mit gelber Farbe, sehr leicht löslich in Alkalien mit blutrother Farbe. Färbt Seide goldgelb.

Amidoäthan-Azobenzolsulfonsaures Kalium $KSO_3.C_6H_4N_2.C_2H_4(NH_2)$. *Bildung.* Beim Uebergießen des Kaliumsalzes der entsprechenden Nitrosäure mit Schwefelammonium (KAPPELER, *B.* 12, 2288). Man verdunstet zur Trockene und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. — Silberglänzende Blättchen. Verkohlt bei starkem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser. Unlöslich in Soda; löst sich leicht in Natronlauge mit Fuchsinfarbe. Reagirt neutral. Wird beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure nicht verändert. Geht, beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, in die Verbindung $HSO_3.C_6H_6.N_2H_2.C_2H_4(NH_2)$ (?) über. Dieselbe bildet perlmutterglänzende Krystalle, hat saure Eigenschaften und löst sich in freien und kohlensauren Alkalien zu farblosen Lösungen.

Isonitropropan-Azobenzolsulfonsaures Kalium $KSO_3.C_6H_4.N_2.C(NO_2)(CH_3)_2$. Sehr hellgelbe Blättchen (KAPPELER, *B.* 12, 2287). Wird von Alkalien nicht verändert. Färbt nicht Seide.

Nitroisobutan-Azobenzolsulfonsaures Kalium $KSO_3.C_6H_4.N_2.CH(NO_2).CH(CH_3)_2 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln (K., *B.* 12, 2288). Löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe.

B. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}.

Derivate des Tetrahydronaphtalins $C_{10}H_{12}$.

a-Benzolazo-α-Tetrahydronaphtylamin $C_{16}H_{17}N_3 = C_6H_5.N_2.C_{10}H_{10}.NH_2$. *Bildung.* Aus Diazobenzolchlorid und salzsaurem α-Tetrahydronaphtylamin $NH_2.C_6H_3\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}$ (BAMBERGER, BORDT, *B.* 22, 626). Man fällt mit Natriumacetat. — Stahlblaue, glasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, reichlich in Alkohol und Eisessig.

α-Tetrahydronaphtylamin-Azobenzolsulfonsäure $C_{16}H_{17}N_3SO_3 = NH_2.C_{10}H_{10}.N_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Aus Diazobenzolsulfonsäure und salzsaurem α-Tetrahydronaphtylamin (BAMBERGER, BORDT, *B.* 22, 626). — Rothbraune Flocken, mit metallgrünem Glanze. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Na.Ā. Gelbe Blättchen oder glänzende, hellorangerothe Tafeln.

α-Tetrahydronaphtyl-Azo-α-Naphtylamin $C_{20}H_{19}N_3 = C_{10}H_{11}.N_2.C_{10}H_6.NH_2$. *Bildung.* Man versetzt eine stark salzsaure Lösung von α-Tetrahydronaphtylamin mit $NaNO_2$, gießt das Gemisch in eine eisessigsaure Lösung von α-Naphtylamin und fällt mit Natriumacetat (BAMBERGER, BORDT, *B.* 22, 627). — Ziegelrothe, seideglänzende, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°.

C. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12}.

1. Azonaphtalin $C_{20}H_{14}N_2$.

1. **αα-Azonaphtalin** $C_{10}H_7.N:N.C_{10}H_7$. *Bildung.* Man gießt die koncentrirte Lösung von (1 Mol.) $NaNO_2$ in ein heißes Gemisch aus 1 Thl. α-Amidoazonaphtalin in 100 Thln. Alkohol (von 95%) und 5 Thln. Vitriolöl, kocht einige Stunden lang und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag wird in heißem Anilin gelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt (NIETZKI, GOLL, *B.* 18, 298, 3252). — Stahlblaue Krystalle. Schmilzt bei 190° und sublimirt schon unterhalb dieser Temperatur in dünnen, gelben Blättchen, die beim Reiben zinnoberroth werden. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Eisessig und Fuselöl, sehr leicht in Benzol. Unzersetzt löslich mit blauer Farbe in kaltem Vitriolöl; die Lösung fluorescirt bei 180° ziegelroth.

2. **αβ-Azonaphtalin.** *Bildung.* Beim Behandeln von α-Amido-β-Azonaphtalin mit Alkohol und HNO_2, in der Wärme (NIETZKI, GÖTTIG, *B.* 20, 612). — Dunkelbraune, stahlblauschimmernde Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 136°. In Alkohol und Eisessig löslicher als αα-Azonaphtalin. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe.

Naphtalin-Azoamidonaphtalin (Amidodinaphtylamid, α-Amidoazonaphtalin) $C_{20}H_{15}N_3 = NH_2.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_7$. a. α-Derivat. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine warme alkoholische α-Naphtylaminlösung oder beim Behandeln von α-Naphtylamin mit zinnsaurem Natrium (MARTIUS, *Z.* 1866, 138). Beim Erwärmen von

α-Naphtylamin mit Vitriolöl oder beim Schmelzen desselben mit Oxalsäure(?) (CHAPMAN, *Z.* 1866, 568). — *Darstellung.* Man vermischt die Lösungen von 2 Mol. salzsaurem α-Naphtylamin, 1 Mol. Kali und 1 Mol. KNO_2, löst den entstandenen Niederschlag in kochendem Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser (PERKIN, CHURCH, *A.* 129, 108; LECCO, *B.* 7, 1291; vgl. CHAPMAN, *Z.* 1866, 331). NIETZKI, GOLL (*B.* 18, 297) versetzen eine ziemlich verdünnte Lösung von 2 Mol. salzsaurem α-Naphtylamin mit 1 Mol. KNO_2 und hierauf mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion. Dann wird, durch Wasser, das Amidoazonaphtalin gefällt, dasselbe in heißem Alkohol gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, bis zur Violettfärbung, versetzt (vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* 22, 590). — Rothbraune Nadeln mit grünem Metallglanze. Schmelzp.: 173 bis 175° (LECCO); 183° (kor.) (G. SCHULTZ, *B.* 17, 477). Destillirt fast unzersetzt. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 190). Nicht leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich mit dunkelgrüner Farbe in Vitriolöl; die Lösung wird auf Zusatz einer Spur Wasser intensiv blau und durch mehr Wasser violett. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Naphtylendiamin und Naphtylamin. Die Salze sind meist violett gefärbt.

Salze: PERKIN, CHURCH, *A.* 129, 109. — $(C_{20}H_{15}N_3)_4.HCl$. Goldbraune flache Prismen. — $C_{20}H_{15}N_3.HCl$. Dunkel purpurrothe Krystalle. — $C_{20}H_{15}N_3.2HCl$. Löslich in Alkohol mit violetter Farbe. — $(C_{20}H_{15}N_3)_2.H_2SO_4$. Grünlichbraune, goldglänzende Krystalle, löslich in Alkohol mit rother Farbe.

Tolylamido-Azonaphtalin $C_{27}H_{21}N_3 = NH(C_7H_7).C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von $\alpha\alpha$-Amidoazonaphtalin mit salzsaurem p-Toluidin auf 178—180° (LECCO, *B.* 7, 1292). — $C_{27}H_{21}N_3.HCl$. Kleine Nadeln, mit grünem Metallglanze. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Naphtylamidoazonaphtalin (Naphtalinroth, Magdalaroth) $C_{30}H_{20}N_4$. *Bildung.* Das salzsaure Salz $C_{30}H_{20}N_4.HCl$ entsteht beim Erhitzen von $\alpha\alpha$-Amidoazonaphtalin mit salzsaurem Naphtylamin (HOFMANN, *B.* 2, 374, 412; JULIUS, *B.* 19, 1365). Es scheidet sich aus Alkohol in grünen, metallglänzenden Nadeln aus. Wenig löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 100° das Krystallwasser nicht. Wird beim Kochen mit Natronlauge oder NH_3 nicht zerlegt. Giebt nur bei längerem Digeriren mit Silberoxyd die Salzsäure ab. — $(C_{30}H_{20}N_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). — Pikrat $C_{30}H_{20}N_4.C_6H_3(NO_2)_3O$ (bei 100°).

Spektrum des Naphtalinrothes: VOGEL, *B.* 11, 623.

Benzoylamidoazonaphtalin $C_{27}H_{19}N_3O = C_7H_5O.NH.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von $\alpha\alpha$-Amidoazonaphtalin mit Benzoylchlorid (PERKIN, CHURCH, *A.* 129, 112). — Dunkelrothe Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe. Sehr beständig; zersetzt sich nur sehr langsam beim Kochen mit Kalilauge.

b. β-Naphtalinazo-β-Naphtylamin $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6.NH_2$. *Bildung.* Aus β-Diazonaphtalinchlorid und β-Naphtylamin (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 2900). — Die Salze können nur in Gegenwart von Eisessig dargestellt werden; von Wasser und Alkohol werden sie rasch zerlegt. Liefert ein Diazoderivat. — $C_{20}H_{15}N_3.HCl$. Kleine, bräunlichgelbe Nadeln. — $C_{20}H_{15}N_3.H_2SO_4$. Bräunliche Nadeln.

c. β-Naphtalinazo-β-Naphtylamin (?). *Bildung.* Aus β-Naphtylamin und Isoamylnitrit (LAWSON, *B.* 18, 2422). — Rothgelbe Krystallwarzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in 1,2-Naphtylendiamin umgewandelt.

Acetylderivat $C_{22}H_{17}N_3O = C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Durch Kochen der eisessigsauren Lösung von Naphtalinazonaphtylamin mit Essigsäureanhydrid (LAWSON, *B.* 18, 2422). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 218°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leicht in Benzol.

Benzoylderivat $C_{27}H_{19}N_3O = C_{20}H_{14}N_3(C_7H_5O)$. Rothe, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 177° (LAWSON, *B.* 18, 2423). Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leicht in Benzol.

d. α-Amido-β-Azonaphtalin $C_{10}H_7.N_\beta:N_\alpha.C_{10}H_6(NH_2)_\alpha$. *Bildung.* Man versetzt das Diazosalz des β-Naphtylamins mit salzsaurem α-Naphtylamin (NIETZKI, GÖTTIG, *B.* 20, 612). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Löslicher in Lösungsmitteln als $\alpha\alpha$-Amidoazonaphtalin. Löslich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Wird von Aethylnitrit in α-β-Azonaphtalin übergeführt.

Diamidoazonaphtalin $C_{20}H_{16}N_4 = C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_5(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Diazonaphtalinnitrat und β-Naphtylendiamin (STEBBINS, *B.* 13, 717). — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die Salze sind braun. — $C_{20}H_{16}N_4.HCl$. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

β-**Benzolazo-α-Chlornaphtalin** $C_{16}H_{11}ClN_2 = C_6H_5.N_2.C_{10}H_6Cl$. *Bildung.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von α-Dichlor-β-Ketonaphtalin mit Phenylhydrazin (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3542). $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl_2.CO\\CH:CH\end{matrix}\right. + C_6H_5.N_2H_3 = C_{16}H_{11}ClN_2 + H_2O + HCl$. — Röthliche Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Benzol-Azonaphtylamin $C_{16}H_{13}N_3 = C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.NH_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_{10}H_7$ (?). a. α-Derivat. *Darstellung* des Nitrates. Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von Diazobenzolnitrat mit einer alkoholischen α-Naphtylaminlösung (GRIESS, *A.* 137, 60). — Das Nitrat bildet grasgrüne Prismen, die im durchfallenden Lichte rubinroth erscheinen. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol. — Die freie Base bildet rubinrothe Säulen oder Prismen, die sich sehr leicht in Alkohol und Aether lösen. — $(C_{16}H_{13}N_3)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Mikroskopische, sammtschwarze Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* 12, 228).

b. β-Derivat. *Bildung.* Man verdünnt die Lösung von 20 g Diazobenzolsulfat in 50 g Wasser mit dem gleichen Vol. Alkohol und fügt die alkoholische Lösung von 14 g β-Naphtylamin hinzu (LAWSON, *B.* 18, 798). — Rothe, rhombische Täfelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 102—104°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Wird von CrO_3 zu Benzolazimidonaphtalin $C_{16}H_{11}N_3$ (s. u.) oxydirt. Zerfällt, beim Kochen mit Schwefelsäure (von 20%), in Phenol und β-Naphtylamin. Zerfällt, beim Kochen mit $SnCl_2$, in Anilin und Naphtylendiamin (Schmelzp.: 95°).

Acetylderivat $C_{18}H_{15}N_3O = C_{16}H_{12}N_3(C_2H_3O)$. *Bildung.* Bei kurzem Erwärmen einer Eisessiglösung von Benzolazo-β-Naphtylamin mit Essigsäureanhydrid (LAWSON, *B.* 18, 799). — Kleine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, in Essigsäure und Benzol-Azonaphtylamin.

Benzoylderivat $C_{23}H_{17}N_3O = C_{16}H_{12}N_3(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Benzolazo-β-Naphtylamin mit 2 Thln. Benzoësäureanhydrid (LAWSON, *B.* 18, 799). — Rothe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 162—163°.

Benzolazimido-β-Naphtalin $C_{16}H_{11}N_3 = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle C_{10}H_6$ (?). *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. CrO_3 (gelöst in wenig Wasser) in eine Lösung von 1 Thl. Benzolazo-β-Naphtalin in 20—30 Thln. Eisessig (ZINCKE, *B.* 18, 3136). Man läfst einige Stunden stehen, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 107—108°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in heifsem Eisessig. Wird durch Reduktionsmittel nicht verändert. Essigsäureanhydrid ist ohne Wirkung.

c. Benzolazo-β-Naphtylamin $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.NH_2$. *Bildung.* Aus β-Diazonaphtalinsalz und Anilin (LAWSON, *B.* 18, 799). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 148—150°. Liefert kein Acetylderivat. Liefert mit HNO_2 ein Diazoderivat. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Anilin, β-Naphtylamin, Phenol und β-Naphtol (NÖLTING, BINDER, *B.* 20, 3013). Beim Erhitzen mit Anilin entstehen Amidoazobenzol und β-Naphtylamin; mit überschüssigem Phenol werden Oxyazobenzol und β-Naphtylamin erhalten (N., B.).

Salze: ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 2897. — $C_{16}H_{13}N_3.HCl$. Gelbliche Nadeln. — $C_{16}H_{13}N_3.H_2SO_4$. Bräunlichgelbe Nadeln.

Nitrobenzol-Azoamidonaphtalin $C_{16}H_{12}N_4O_2 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_{10}H_6.NH_2$. a. m-Nitrobenzolazo-$\alpha$-Amidonaphtalin. *Bildung.* Beim Vermischen von m-Nitrodiazobenzolchlorid mit (1 Mol.). salzsaurem α-Naphtalidin (MELDOLA, *Soc.* 45, 114). Der erhaltene Niederschlag wird mit NH_3 behandelt und das Ungelöste aus Toluol umkrystallisirt. — Braune, metallglänzende, mikroskopische Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 202—203°. Leicht löslich in Aceton.

b. m-Nitrobenzolazo-β-Amidonaphtalin. *Bildung.* Beim Vermischen von m-Nitrodiazobenzolchlorid mit salzsaurem β-Naphtylamin (MELDOLA, *Soc.* 45, 116). — Orangefarbene Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 182° (M., *Soc.* 53, 463). Beim Eintragen von $NaNO_2$ in eine warme eisessigsaure Lösung entsteht m-Nitrobenzolazo-β-Naphtolacetat $C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OC_2H_3O$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 20%) auf 130°, in m-Nitrophenol, Stickstoff und β-Naphtylamin (LAWSON, *B.* 18, 797).

c. p-Nitrobenzolazonaphtylamin. *Bildung.* Beim Vermischen einer Lösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem α-Naphtylamin (MELDOLA, *Soc.* 43, 430). — Braune, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 252°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol. — $(C_{16}H_{12}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Violetter, amorpher Niederschlag.

d. p-Nitrobenzolazo-β-Naphtylamin. *Bildung.* Aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und salzsaurem β-Naphtylamin (in wässeriger Lösung) (MELDOLA). — Löslich in Alkohol, Aceton und $CHCl_3$ mit rother Farbe. Die Salze sind in Alkohol leicht löslich (Unterschied von den Salzen der isomeren α-Verbindung). — $(C_{16}H_{12}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothbraunes, amorphes Pulver.

p-Amidobenzolazo-α-**Naphtylamin** $C_{16}H_{14}N_4 = NH_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Nitrobenzolazo-α-Amidonaphtalin mit Schwefelammonium (MELDOLA, *Soc.* 43, 432). — Ockergelbe Nadeln. Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol. Behandelt man das salzsaure Salz mit Zinkstaub, so tritt Entfärbung ein, und Eisenchlorid scheidet dann aus der Lösung Chinon $C_6H_4O_2$ und α-Naphtochinon aus. — Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser mit rother Farbe. $C_{16}H_{14}N_4.2HCl.PtCl_4$. Roth.

Phenylendiamin-β-Azonaphtalin $C_{16}H_{14}N_4 = (NH_2)_2.C_6H_3.N_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus m-Phenylendiamin und β-Diazonaphtalinchlorid (GRIESS, *B.* 16, 2031). — Hellgelbe, längliche Blättchen. Leicht löslich in Alkohol.

Benzolazo-Aethylnaphtylamin $C_{18}H_{17}N_3 = C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.NH.C_2H_5$. a. α-Derivat. *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, neben viel α-Aethylnaphtylamin, beim Erwärmen von Nitroso-α-Aethylnaphtylamin $C_{10}H_7.N(NO).C_2H_5$ mit Anilin und Eisessig (HENRIQUES, *B.* 17, 2671). — Grofse, hellrothe, durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 58—59°. Löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe.

b. Benzolazo-β-Aethylnaphtylamin $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.NH(C_2H_5)$ (?). *Bildung.* Aus Diazobenzolnitrat und β-Aethylnaphtylamin; beim Erwärmen von Nitroso-β-Aethylnaphtylamin mit Anilin und Eisessig (HENRIQUES, *B.* 17, 2669). $C_{10}H_7.N(NO).C_2H_5 + C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{17}N_3 + H_2O$. — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 102—103°. Löslich in Alkohol u. s. w. mit orangerother Farbe. Liefert, mit salpetriger Säure, ein bei 97° schmelzendes Nitrosoderivat, das aber, mit Anilin und Essigsäure, wieder Benzolazoäthylnaphtylamin erzeugt.

Benzolazo-β-Phenylnaphtylamin $C_{22}H_{17}N_3 = C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.NH(C_6H_5)$ oder $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N.C_6H_5\\N.NH.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Entsteht, neben β-Phenylnaphtylamin, beim Erwärmen von Nitroso-β-Phenylnaphtylamin $C_{10}H_7.N(NO)C_6H_5$ mit Anilin und Eisessig (HENRIQUES, *B.* 17, 2671). Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Diazobenzolchlorid (aus 20 g Anilin dargestellt) mit dem gleichen Volum Alkohol und Eingiefsen des Gemisches in eine warme Lösung von 47 g β-Phenylnaphtylamin in 900—1000 ccm Alkohol (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 1168). — Kleine, glänzende, intensivrothe Nadeln, mit dunklem Metallglanz (aus Essigsäure). Schmelzp.: 141—142°. Zerfällt, beim Kochen mit Eisessig und konc. HCl, in Anilin und Naphtophenazin $C_{16}H_{10}N_2$. Beim Eingiefsen von Brom in die eisessigsaure Lösung entsteht Tetrabromphenylnaphtylamin. Wird von $SnCl_2$ in Anilin und o-Phenylnaphtylamin $NH_2.C_{10}H_6.NH(C_6H_5)$ zerlegt. Mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure entsteht eine Base $C_{22}H_{17}N_3O$.

Base $C_{22}H_{17}N_3O = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle N(C_6H_5)_2.OH$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung von 1 Thl. Benzolazo-β-Phenylnaphtylamin in 10 Thln. Eisessig mit einer heifsen, koncentrirten Lösung von $K_2Cr_2O_7$, bis die Lösung braunroth wird (ZINCKE, LAWSON, B. 20, 1174). Man zerlegt das auskrystallisirende Chromat durch Kochen mit HCl und Alkohol. — Die freie Base kann aus dem Chlorid durch Ag_2O, aber nicht durch Kalilauge, abgeschieden werden. — Die Salze schmecken intensiv bitter; die Lösung derselben fluorescirt grünlich. — $C_{22}H_{16}N_3Cl$. Glänzende Prismen. Leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser. — $(C_{22}H_{16}N_3Cl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in Wasser. — $C_{22}N_{16}N_3.NO_3$. Lange, flache, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $C_{22}H_{16}N_3.HSO_4$. Glänzende Prismen und Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $(C_{22}H_{16}N_3)_2.Cr_2O_7$. Lange, gelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. — Das in Wasser wenig lösliche Pikrat schmilzt bei 243°.

Benzosulfonsäure-Azonaphtylamin $C_{16}H_{13}N_3SO_3 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.NH_2$. a. p-Benzolsulfonsäureazo-α-Naphtylamin. *Bildung.* Durch Vereinigung von p-Diazobenzolsulfonsäure mit salzsaurem α-Naphtylamin (GRIESS, *B.* 12, 427). — Braunviolette, mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Wird, selbst in den verdünntesten Lösungen, durch Kali orangefarben und durch Säuren tief magentaroth gefärbt. (Höchst empfindliche Reaktion auf salpetrige Säure.) Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in α-Naphtylendiamin und Anilinsulfonsäure. — $K.\bar{A} + 3H_2O$. Braungelbe, undeutliche Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem (GRIESS, *B.* 15, 2191). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Braune Nädelchen, schwer löslich in heifsem Wasser.

b. p-Benzolsulfonsäure-p-Azo-β-Naphtylamin. *Darstellung.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und salzsaurem β-Naphtylamin, in wässeriger Lösung (GRIESS, *B.* 15, 2191). Man kocht, bis die anfangs ausgeschiedene Säure krystallinisch geworden ist, und bindet sie dann an Kali. Das umkrystallisirte Kaliumsalz wird durch verdünnte HCl zerlegt. — Gelbrothe, kleine, dicke Nadeln oder Warzen. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Wird von Sn und HCl in p-Anilinsulfonsäure und Naphtylendiamin (Schmelzp.: 95°) gespalten. Beim Kochen mit Schwefelsäure (von 20%) wird β-Naphtylamin gebildet (LAWSON, *B.* 18, 797). — K.A + $7^1/_2 H_2O$. Gelbrothe, goldglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

p-**Benzolsulfonsäure-Azodimethyl-α-Naphtylamin** $C_{14}H_{17}N_3SO_3 = HSO_3.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in eine essigsaure Lösung von Dimethyl-α-Naphtylamin (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* 21, 3125). — Stahlblaue Nädelchen. Schwer löslich in Wasser mit rothvioletter Farbe, leicht in Alkalien mit rothbrauner Farbe. — $Ba.A_2$. Gelbrothe Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Benzolsulfonsäure-Azophenyl-β-Naphtylamin $C_{22}H_{17}N_3SO_3 = NH(C_6H_5).C_{10}H_6.N_2.C_6H_4.SO_3H$ (NH : N—N : SO_3H = 2 : 1—1 : 4). *Bildung.* Man kühlt die Lösung von 22 g β-Phenylnaphtylamin in 100 ccm siedendem Eisessig auf 50° ab und trägt allmählich 18 g ganz reine trockene p-Diazobenzolsulfonsäure und dann 7 g trockenes K_2CO_3 ein (WITT, *B.* 20, 572). — Blutrothe Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser. Die Lösung in reinem Wasser erstarrt in der Kälte zu einer rothen, durchsichtigen Gallerte. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, in p-Anilinsulfonsäure und Naphtophenazin $C_{16}H_{10}N_2$. Beim Erwärmen mit salzsaurem $SnCl_2$ wird Phenyl-o-Naphtylendiamin gebildet.

p-**Benzolsulfonazo-α-Naphtylaminsulfonsäure** $C_{16}H_{13}N_3S_2O_6 = SO_3H . C_6H_4 . N_2 . C_{10}H_5(NH_2) . SO_3H$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von α-Naphtylaminsulfonsäure in mäfsig verdünnter Kalilauge mit (1 Mol.) p-Diazobenzolsulfonsäure, säuert nach kurzer Zeit mit Essigsäure stark an, kocht auf und fällt mit $BaCl_2$. Das gefällte saure Baryumsalz wird durch die theoretische Menge H_2SO_4 zerlegt (GRIESS, *B.* 15, 2194). — Gelbrothe, schwach-krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird aus der koncentrirten wässerigen Lösung durch konc. HCl in undeutlichen Nadeln oder Blättchen gefällt. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in p-Anilinsulfonsäure und Naphtylendiaminsulfonsäure. — $Ba(C_{16}H_{12}N_3S_2O_6)_2 + 8H_2O$. Violettbraune, etwas grün glänzende Nädelchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — $Ba.C_{16}H_{11}N_3S_2O_6 + 7^1/_2 H_2O$. Wird durch Kochen des sauren Salzes mit $BaCO_3$ dargestellt. — Dunkelrothe Nadeln oder Blättchen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem.

p-**Toluolazo-α-Naphtylamin** $C_{17}H_{15}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(NH_2)$. *Bildung.* Das schwefelsaure Salz entsteht aus p-Diazotoluolsulfat und α-Naphtylamin (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* 12, 229). — Rubinrothe Blätter. Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und Benzol. — $(C_{17}H_{15}N_3)_2 . H_2SO_4 + 3 H_2O$. Stahlblaue Nadeln, die bei 105° unter Wasserverlust grün werden.

Toluol-Azoäthylnaphtylamin $C_{19}H_{19}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.NH.C_2H_5$. a. o-Toluolazo-β-Aethylnaphtylamin. *Bildung.* Aus Nitroso-β-Aethylnaphtylamin, o-Toluidin und Eisessig (HENRIQUES, *B.* 17, 2670). — Schmelzp.: 132°.

b. p-Toluolazo-β-Aethylnaphtylamin. *Bildung.* Aus Nitroso-β-Aethylnaphtylamin, p-Toluidin und Eisessig (HENRIQUES, *B.* 17, 2670). — Schmelzp.: 112—113°.

Disazoverbindungen. **α-Naphtalindisazo-Benzol** $C_{22}H_{16}N_4 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Amidonaphtalindisazo-Benzol $C_{22}H_{17}N_5$ (s. u.) mit Alkohol, H_2SO_4 und (1 Mol.) $NaNO_2$ (NIETZKI, DIESTERWEG, *B.* 21, 2146). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°.

Amidonaphtalindisazo-Benzol $C_{22}H_{17}N_5 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.NH_2$. a. α-Derivat. Beim Vermischen von Diazoazobenzolchlorid $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2Cl$ mit salzsaurem α-Naphtylamin (NIETZKI, DIESTERWEG, *B.* 21, 2146). — Kantharidengrüne Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 170°. Löst sich in Vitriolöl mit tiefblauer Farbe.

Acetylderivat $C_{24}H_{19}N_5O = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.NH.C_2H_3O$. Gelbrothe Blättchen. Schmelzp.: 275° (NIETZKI, DIESTERWEG). Löst sich mit grüner Farbe in Vitriolöl.

b. β-Derivat. *Bildung.* Aus $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2Cl$ und salzsaurem β-Naphtylamin (NIETZKI, DIESTERWEG, *B.* 21, 2146). — Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°. Wird durch Vitriolöl blau gefärbt. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Acetylderivat $C_{24}H_{19}N_5O = C_{12}H_9N_4.C_{10}H_6.NH.C_2H_3O$. Rothe Blättchen. Schmelzp.: 206° (NIETZKI, DIESTERWEG). Löst sich mit rother Farbe in Vitriolöl.

c. α-Naphtylamindisazo-Benzol $NH_2.C_{10}H_5\langle^{N_2.C_6H_5}_{N_2.C_6H_5}$ ($NH_2 . N_2 : N_2$ = 1 : 2 : 4).

Man versetzt eine alkoholische Lösung von α-Naphtylaminazobenzol mit Natriumacetat und dann mit 1 Mol. Diazobenzolchlorid und lässt 12 Stunden stehen (KROHN, *B.* 21, 3241). — Rothe Nadeln (aus Anilin). Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Alkohol u. s. w. Wird von Sn und HCl in Anilin und Triamidonaphtalin zerlegt.

Acetylderivat. Schmelzp.: 265° (KROHN). Löst sich in Schwefelsäure mit brauner Farbe.

Azobenzolazo-β-Aethylnaphtylamin $C_{24}H_{21}N_5 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Nitroso-β-Aethylnaphtylamin, Amidoazobenzol und Eisessig oder aus dem Diazosalz des Amidoazobenzols und Aethylnaphtylamin (HENRIQUES, *B.* 17, 2670). — Kleine kirschrothe Krystalle. Schmelzp.: 141—142°.

Phenylendisamindisazo-p-Toluol-β-Naphtalin $C_{23}H_{20}N_6 = (NH_2)_2.C_6H_2\langle{N_2.C_7H_7 \atop N_2.C_{10}H_7}$. *Bildung.* Aus m-Phenylendiamin, β-Diazonaphtalin und p-Diazotoluolnitrat (GRIESS, *B.* 16, 2031). — Kupferrothe, stark glänzende, sehr kleine Blättchen. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$; wird daraus durch Alkohol gefällt.

Toluoldisazotoluol-β-Naphtylamin $C_{24}H_{21}N_5 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).N_2.C_{10}H_6.NH_2$. *Bildung.* Beim Vermischen einer Lösung des Diazoderivates des p-Amido-p-Azotoluols ($CH_3 : N—N : CH_3 : NH_2 = 4 : 1—1' : 3' : 6'$) mit einer alkoholischen Lösung von β-Naphtylamin (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 1180). — Tiefrothe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 201—203°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Behandeln $SnCl_2$, in Toluolazimidotoluol $C_{14}H_{13}N_3$ (S. 1150) und Naphtylendiamin (?).

β-Naphtylaminazotetrahydro-1,5-Naphtylendiamin $C_{20}H_{20}N_4 = NH_2.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_{10}.NH_2$. *Bildung.* Die durch Behandeln von 2 g salzsaurem Tetrahydro-1,5-Naphtylendiamin mit 0,6 g $NaNO_2$ bereitete Diazolösung wird langsam zur schwach lauwarmen, alkoholischen Lösung von 1,2 g β-Naphtylamin gegeben (BAMBERGER, BAUMANN, *B.* 22, 959). Man fällt schliefslich durch Natriumacetat. — Orangerothe, metallglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 226° unter Gasentwickelung. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit blauer, in konc. HCl mit dunkelviolettkarmoisinrother Farbe.

D. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}.

p-Azodiphenyl $C_{24}H_{18}N_2 = (C_6H_5.C_6H_4.N)_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer heifsen, alkoholischen Lösung von Hydrazodiphenyl mit einer heifsen, alkoholischen Lösung von Eisenchlorid (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1962). — Orangerothe Plättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 249—250°. Unlöslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Aether.

Isodinitroazodiphenyl (?) $C_{24}H_{16}N_4O_4 = (NO_2)C_{12}H_8.N_2.C_{12}H_8(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isodinitrodiphenyl mit Alkohol und Natriumamalgam (WALD, *B.* 10, 139). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit braunrother Farbe.

Benzol-Azodiphenyl $C_{18}H_{14}N_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.C_6H_5$. *Bildung.* Fällt, neben Azobenzol, aus beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Diazobenzolnitrat mit einer wässerigen Lösung von gelbem Blutlaugensalz, bis die Lösung bleibend grün wird (GRIESS, *B.* 9, 132). Man presst den gebildeten Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus kochendem Alkohol um. — Sehr kleine, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 150°. Fast unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Wird durch konc. HJ (und etwas Phosphor) bei 120° in Anilin und Amidodiphenyl $NH_2.C_6H_4.C_6H_5$ gespalten (LOCHER, *B.* 21, 912).

Disulfonsäure $C_{18}H_{14}N_2S_2O_6 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Benzolazodiphenyl mit 3—4 Thln. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (GRIESS, *B.* 21, 1565). Man fällt die Lösung durch das 6fache Volumen Wasser. — Dunkelrothe Körner. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und wird daraus durch konc. HCl gefällt. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $K_2.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Weifsgelber, körnig-krystallinischer Niederschlag.

Tetrazodiphenylnaphthionsäure $C_{22}H_{15}N_5SO_3 = {C_6H_4.N_2.SO_3 \atop C_6H_4.N_2.C_{10}H_5.NH_2}$. *Bildung.* Man bringt in die stark angesäuerte Lösung von 2 Mol. $NaNO_2$ überschüssiges Benzidinsulfat, lässt einige Zeit stehen, filtrirt dann, giebt zum Filtrate Soda und hierauf (1 Mol.) naphthionsaures Natrium (LANGE, *B.* 19, 1968). — Unlöslich in Wasser, NH_3 und Soda. Verbindet sich, in alkalischer Lösung, mit Phenolen und Basen; mit $C_6H_5.OH$ entsteht z. B.: $OH.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5(NH_2).SO_3H$.

E. Derivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18}.

Tetrabromtetraimido-Azoanthracen $C_6H_4(C.NH)_2.C_6HBr_2.N_2.C_6HBr_2.(C.NH)_2.C_6H_4$ s. Bd. II, S. 192.

F. Azoderivate der Phenole $C_nH_{2n-6}O$.

1. Azophenole $C_{12}H_{10}N_2O_2 = OH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OH$. a. o-Azophenol. *Bildung.* Beim Eintragen von o-Nitrophenol in die 4—5fache Menge, mit wenig Wasser geschmolzenen, Aetzkalis (WESELSKY, BENEDIKT, *A.* 196, 344). Man erhitzt, bis die Masse dunkelgrün-metallglänzend wird, löst dann in wenig Wasser, übersättigt mit verdünnter H_2SO_4 und wäscht den Niederschlag mit Wasser. Er wird hierauf getrocknet und aus Aether umkrystallisirt. — Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 171°. Unzersetzt sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in 300 Thln. kaltem Alkohol. Leicht löslich in Aether. Löst sich in Kalilauge mit rothgelber Farbe und ist daraus durch Säuren fällbar. Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Azophenol entsteht Trichlorazophenol, während beim Erwärmen mit koncentrirter Salpetersäure Pikrinsäure gebildet wird (BOHN, HEUMANN, *B.* 17, 273). — $C_{12}H_8N_2O_2.Pb$. Rother Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen).

Dimethyläther $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_{12}H_8N_2O_2(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitranisol $C_6H_4(NO_2).OCH_3$ mit Natriumamalgam (KANONNIKOW, *Ж.* 17, 369). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 103°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol.

Diäthyläther (o-Azophenetol) $C_{16}H_{18}N_2O_2 = C_{12}H_8N_2O_2(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus o-Nitrophenoläthyläther und Natriumamalgam (s. o-Azoxyphenetol). — *Darstellung.* Wie die p-Verbindung (HEPP). — Lange, granatrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Siedet unter Zersetzung bei 240°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol und Aether. Sehr leicht löslich in kalter, koncentrirter Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar.

o-Azophenoxylessigsäure $C_{16}H_{14}N_2O_6 + 2H_2O = (-N.C_6H_4O.CH_2.CO_2H)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitrophenoxylessigsäure durch Natriumamalgam (THATE, *J. pr.* [2] 29, 161). — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von o-Azoxyphenoxylessigsäure (S. 1125), verwendet aber 210—220 Thle. Natriumamalgam und fällt die Lösung mit Essigsäure. Der Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Enthält das Produkt Azoxysäure beigemengt, so löst man es in heißem, stark verdünntem Alkohol, fällt mit $AgNO_3$ und filtrirt den aus dem Silbersalze der Azosäure bestehenden Niederschlag sofort ab. — Orangefarbene, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Wird bei 110° wasserfrei und ziegelroth. Schmelzp.: 162°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Na_2.C_{16}H_{12}N_2O_6 + 3H_2O$. Gleicht dem Kaliumsalz, — $K_2.\bar{A} + 3H_2O$. Orangefarbene Blättchen. Aeußerst löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 8H_2O$. Rother Niederschlag. Krystallisirt aus heißem Wasser in goldrothen Nadeln. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Kurze, gelbrothe Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + 3H_2O$. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit $AgNO_3$ einen zinnoberrothen, gelatinösen Niederschlag. Reiner erhält man das Salz durch Fällen einer heißen, verdünnten Lösung des Kaliumsalzes mit $AgNO_3$ und Waschen des Niederschlages mit heißem Wasser. — Amorph. Explodirt bei raschem Erhitzen oberhalb 170°. Schwer löslich.

Diäthylester $C_{20}H_{22}N_2O_5 = C_{16}H_{12}N_2O_5(C_2H_5)_2$. Rothe Krystalle. Schmelzp.: 110—111° (THATE, *J. pr.* [2] 29, 171. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Trichlorazophenol $C_{12}H_7Cl_3N_2O_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von o-Azophenol (BOHN; HEUMANN, *B.* 17, 275). — Lange, rothgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 235°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, ziemlich leicht in Benzol. Wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt.

Tetrabromazophenol $C_{12}H_6Br_4N_2O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Azophenol mit Brom (WESELSKY, BENEDIKT). — Dunkelgelbe, metallglänzende Nadeln.

Dinitro-o-Azophenetol $C_{16}H_{16}N_4O_6 = \begin{matrix} C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).N \\ C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).\dot{N} \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Eintragen von o-Azophenetol in kalte, rauchende Salpetersäure entstehen zwei isomere Dinitroderivate von ungleicher Löslichkeit in Alkohol. Das Hauptprodukt ist die in kochendem Alkohol unlösliche p-Modifikation (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 320).

a. α-Dinitroazophenetol. Hellrothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 190°.

b. p-Dinitroazophenetol. Bräunlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 284—285°. Wird beim Erhitzen mit Alkalien, Salzsäure oder Salpetersäure nicht angegriffen. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Löslich in 150 Thln. kochendem Chloroform und in 180 Thln. kochendem Benzol.

b. m-Azophenol. **Diäthyläther** $C_{16}H_{18}N_2O_2 = C_{12}H_8N_2O_2(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus m-Nitrophenetol $C_6H_4(NO_2).OC_2H_5$ und Natriumamalgam (BUCHSTAB, *J. pr.* [2] 29, 299). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 91°.

c. p-Azophenol $C_{12}H_{10}N_2O_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Nitrosophenol (JAEGER, *B.* 8, 1499) oder von p-Nitrophenol (WESELSKY, BENEDIKT, *A.* 196, 340) mit Kali. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von p-Diazophenolnitrat mit Phenolkalium (WESELSKY, BENEDIKT). $OH.C_6H_4.N_2.NO_3 + C_6H_5.OK = C_{12}H_8N_2(OH)_2 + KNO_3$. Beim Erhitzen von p-Benzolsulfonsäure-p-Azophenol $OH.C_6H_4.N_2.C_6H_4.SO_3H$ oder von p-Azobenzoldisulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.SO_3H$ mit Kali auf 250° (BOHN, HEUMANN, *B.* 15, 3037). — *Darstellung.* Man schmilzt 1 Thl. p-Nitrophenol mit 5 Thln. Aetzkali und etwas Wasser, bis die Masse braunviolett wird. Dann säuert man mit Schwefelsäure an und löst das gefällte p-Azophenol in Aether. Zur Reinigung wird es — nach dem Verdunsten des Aethers — in ganz verdünnter Kalilauge gelöst, aus der Lösung durch CO_2 gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (WESELSKY, BENEDIKT). — Hellbraune, trikline Krystalle. Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei etwa 204° (W., B.); 200° (BOHN, HEUMANN, *B.* 17, 275). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser. Liefert beim Behandeln mit konc. HNO_3, sogar in Gegenwart von Eisessig, nur (a-)m-Dinitrophenol. Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von p-Oxyphenol entsteht Trichlorphenol (Schmelzp.: 67°). — $C_{12}H_8N_2O_2.Ba + 4H_2O$. Gelbe Krystallkörner (W., B.).

Diäthyläther (p-Azophenetol) $C_{16}H_{18}N_2O_2 = (C_2H_5)_2.C_{12}H_8N_2O_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des p-Azophenols und C_2H_5J oder aus p-Nitrophenetol und alkoholischem Kali (HEPP) oder mit (5procentigem) Natriumamalgam (SCHMITT, MÖHLAU, *J. pr.* [2] 18, 199; ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 320 und 333). — *Darstellung.* In die Lösung von 1 Thl. Nitrophenetol in 15 Thln. Alkohol (von 90%) und 3 Thln. Aetzkali trägt man Zinkstaub in kleinen Portionen ein und kocht. Aus dem heifsen Filtrat krystallisirt reines Azophenetol aus (HEPP, *B.* 10, 1652). — Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 157° (H.), 160° (SCHM., M.). Siedet nicht unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in kaltem, sehr leicht in $CHCl_3$, Aether. Wird von schmelzendem Kali nicht angegriffen, zerfällt aber mit Salzsäure bei 180° in Aethylchlorid und p-Azophenol. Bei 130° entsteht mit Salzsäure p-Amidochlorphenol (SCHMITT, *J. pr.* [2] 19, 313). Liefert, beim Eintragen in rauchende Salpetersäure, (s-)m-Dinitrophenoläthyläther und zwei isomere Trinitroazoxyphenetole.

Tetrabrom-p-Azophenol $C_{12}H_6Br_4N_2O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von p-Azophenol mit Brom (WESELSKY, BENEDIKT). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). Nicht unzersetzt löslich in Kalilauge.

p-Azophenolsulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2SO_5 = OH.C_6H_3(SO_3H).N_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Azophenol mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100° (BOHN, HEUMANN, *B.* 15, 3039). — Goldgrünglänzende, krystallinische Masse. Zerfällt, beim Erwärmen mit Salpetersäure, in H_2SO_4 und (a-)m-Dinitrophenol (B., H., *B.* 17, 272). — $Ba.\bar{A}_2$. Braunrothe Krusten.

Dinitroazophenol-o-Phenolsulfonsäure $C_{12}H_8N_4SO_9 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.N_2.C_6H_3.(OH).SO_3H$. *Bildung.* Durch Eintragen von Dinitrodiazophenol in eine alkalische Lösung von o-Phenolsulfonsäure (STEBBINS, *Am. Chem.* 2, 241). — Gelbbraune, metallglänzende Nadeln, wenig löslich in Wasser. Giebt mit Sn und HCl o-Amidophenolsulfonsäure und Dinitroamidophenol.

Gemischte Azoverbindungen. Oxyazoderivate, z. B. $C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH$, entstehen: 1. Beim Stehen der wässerigen Lösungen von Diazosalzen mit $BaCO_3$ (GRIESS). $2C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O = C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH + N_2 + 2HNO_3$. 2. Durch Vermischen von Diazosalzen mit Kaliumphenolaten (KEKULÉ, HIDEGH, *B.* 3, 234). $C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_5.OK = C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH + KNO_3$. 3. Beim Erwärmen von Diazoamidokörpern mit Phenolen (HEUMANN, OECONOMIDES, *B.* 20, 372). $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.OH = C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH + C_6H_5.NH_2$. 4. Beim Schmelzen von Sulfonsäuren der Azokörper mit Kali (G.). $C_6H_5.N_2.C_6H_4.SO_3H + 2KHO = C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH + K_2SO_3 + H_2O$.

p-Oxyazobenzol (Benzolazophenol) $C_{12}H_{10}N_2O = OH.C_6H_4.N:N.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenoldiazobenzol $C_{18}H_{14}N_4O$, wenn eine wässerige Lösung von Diazobenzolnitrat einige Zeit mit $BaCO_3$ in Berührung bleibt (GRIESS, *A.* 137, 84). $2C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O = C_{12}H_{10}N_2O + N_2 + 2HNO_3$. Beim Schmelzen von azobenzolsulfonsaurem Kalium mit 2 Thln. Aetzkali (GRIESS, *A.* 154, 211). Beim Vermischen der Lösungen von Diazobenzolnitrat mit Kaliumphenylat (KEKULÉ, HIDEGH, *B.* 3, 234). $C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_5.$

$OK = KNO_3 + C_6H_5.N_2.OC_6H_5$ [$= C_6H_5.N_2.C_6H_4(OH)$]. (Es tritt sofort eine Umlagerung des zunächst gebildeten Körpers $C_6H_5N_2.OC_6H_5$ ein.) Entsteht, neben Azophenin, beim Erwärmen von p-Nitrosophenol mit Anilinacetat auf 100° (KIMICH, *B.* 8, 1027). $C_6H_4(NO).OH + C_6H_5.NH_2 = C_{12}H_{10}N_2O + H_2O$. Beim Erwärmen von Azoxybenzol mit Vitriolöl (WALLACH, BELLI, *B.* 13, 525; WALLACH, KIEPENHEUER, *B.* 14, 2617). Beim Erwärmen von Diazoamidobenzol mit Phenol (HEUMANN, OECONOMIDES, *B.* 20, 372). — *Darstellung.* Zur Lösung von 30 g KNO_2 in 4 l Wasser setzt man 20 g Anilinnitrat und 20 g Phenol, gelöst in 2 l Wasser. Man filtrirt nach 24 Stunden und erwärmt den gewaschenen Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (MAZZARA, *J.* 1879, 465). — Orangefarbene, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (KIMICH); 152° (WALLACH, KIEPENHEUER). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; sehr wenig löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne Verpuffung. Verbindet sich mit Basen, zerlegt aber nicht kohlensaure Salze. Löst sich in NH_3, Potasche u. s. w. Liefert mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,2) Dinitrophenol. Ueberschüssige Salpetersäure erzeugt Pikrinsäure (TSCHIRWINSKY, *B.* 6, 560). Mit PCl_5 entsteht ein Chlorid $C_{12}H_{10}N_2OCl_2$ (?) (siehe Oxyazoxybenzol). Mit Brom entsteht ein bei 139,5° schmelzendes Derivat. Beim Erwärmen mit alkoholischem Schwefelammonium entsteht **Oxyhydrazobenzol** $C_{12}H_{12}N_2O = OH.C_6H_4.NH.NH.C_6H_5$ (?), das, aus Wasser, in schmalen Blättchen krystallisirt, in heifsem Wasser ziemlich löslich ist und sich, in feuchtem Zustande, an der Luft rasch blau färbt (GRIESS, *A.* 154, 212). — $Ag.C_{12}H_9N_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. Verpufft bei 100° (GRIESS). — Das Bleisalz ist ein gelber, amorpher Niederschlag, welcher durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Oxyazobenzol mit Bleiessig entsteht.

Methyläther $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_5.N_2.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Aus Oxyazobenzol, CH_3J und Kali (SCICHILONE, *G.* 12, 110). — Grofse, braungelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 53,5—54°.

Acetat $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_{12}H_9N_2O.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Oxyazobenzol und Essigsäureanhydrid (WALLACH, KIEPENHEUER, *B.* 14, 2617). — Orangefarbene Krystallblätter (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 84—85°. Siedet oberhalb 360° unter theilweiser Zersetzung. In Alkohol und Aether schwerer löslich als Oxyazobenzol. Wird durch Alkalien leicht verseift.

Benzoat $C_{19}H_{14}N_2O_2 = C_{12}H_9N_2O.C_7H_5O$. Krystalle. Schmelzp.: 136° (TSCHIRWINSKY, *B.* 6, 561). Leicht löslich in Toluol, schwieriger in Aether, am schwierigsten in Weingeist.

p-**Chlorbenzolazophenol** $C_{12}H_9ClN_2O = C_6H_4Cl.N_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Chlordiazoamidobenzol mit Phenol (HEUMANN, OECONOMIDES, *B.* 20, 906). $C_6H_4Cl.N_2.NH.C_6H_4Cl + C_6H_5.OH = C_{12}H_9ClN_2O + C_6H_4Cl.NH_2$. — Rothgelbe Nädelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 151—152°.

m-**Dichloroxyazobenzol** $C_{12}H_8Cl_2N_2O = C_6H_4Cl.N_2.C_6H_3Cl.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen von m-Dichlorazoxybenzol $(C_6H_4ClN-)_2O$ in rauchende Schwefeläure (G. SCHULTZ, *B.* 17, 464). Man fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in Barytwasser, fällt mit HCl und reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in heifsem Alkohol und Fällen mit Wasser. — Braune Blättchen. Schmelzp.: 114—115°.

Nitrooxyazobenzol $C_{12}H_9N_3O_3$. a. Benzolazo-o-Nitrophenol $C_6H_5.N_2.C_6H_3(NO_2).OH$. *Bildung.* Aus Diazobenzolchlorid und o-Nitrophenol, gelöst in Alkali (NÖLTING, *B.* 20, 2997). — Orangegelbe Nädelchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in Ligroïn.

b. o-Nitrobenzolazophenol $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Aus o-Nitrodiazobenzolchlorid und Phenol (NÖLTING, *B.* 20, 2998). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 155 bis 157°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

c. m-Nitrobenzolazophenol $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid und Phenol (NÖLTING, *B.* 20, 2998). — Rothgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol.

d. p-Nitrobenzol-p-Azophenol $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Aus p-Nitrodisazobenzolchlorid, Phenol und Natron (MELDOLA, *Soc.* 47, 658). Man übergiefst die im Kältegemisch befindliche Lösung von 2 Thln. Oxyazobenzol in 15 Thln. Vitriolöl allmählich mit einem Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure (von 50 %) und 2 Thln. H_2SO_4 (NÖLTING, *B.* 20, 2997). — Grofse, goldgelbe Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 183 bis 184° (M.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol.

Nach NÖLTING krystallisirt dieser Körper, aus Alkohol, in rothbraunen Nädelchen, die bei 211° schmelzen.

Dinitrooxyazobenzol $C_{12}H_8N_4O_5$. a. op-Dinitrobenzolazophenol $C_6H_3(NO_2)_2.N_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Aus op-Dinitrodiazobenzolchlorid und Phenol; beim Behandeln von Benzolazophenol mit Salpeterschwefelsäure (NÖLTING, *B.* 20, 2997). — Orangerothe Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Alkohol.

b. m-Dinitrooxyazobenzol $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_3(NO_2).OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Dinitroazoxybenzol $[C_6H_4(NO_2)N]_2O$ mit Vitriolöl auf 140° (KLINGER, PITSCHKE, *B.* 18, 2552). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Hellbraune, undeutliche Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. — Ag.Ā. Rother, krystallinischer Niederschlag.

p-Amidobenzol-p-Azophenol $C_{12}H_{11}N_3O$. a. p-Amidobenzol-p-Azophenol $C_6H_4(NH_2).N_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrobenzol-p-Azophenol mit Schwefelammonium (MELDOLA, *Soc.* 47, 659). — Braune Schüppchen (aus Wasser). Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Alkohol. — $(C_{12}H_{11}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Schwarze Schuppen.

b. Phenolazoamidobenzol $OH.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Durch Kochen von Phenolazoacetamidobenzol mit 10–12 Thln. Salzsäure (von 25%) (WALLACH, SCHULZE, *B.* 15, 3021). — Braungelbe Schuppen. Schmelzp.: 168°. Verbindet sich mit Säuren.

Phenolazoacetamidobenzol $C_{14}H_{13}N_3O_2 = OH.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. *Darstellung.* Wie bei Phenolazoamidotoluol (WALLACH, SCHULZE, *B.* 15, 3021). — Ziegelroth. Schmelzp.: gegen 280°.

Oxyazobenzolsulfonsäuren $C_{12}H_{10}N_2SO_4$. a. p-Phenolazo-m-Benzolsulfonsäure $OH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.SO_3H(OH:N:N\cdot SO_3H = 4:1:1^1:3^1)$. *Bildung.* Durch Vermischen von m-Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4N_2SO_3$ mit einer alaklischen Phenollösung (GRIESS, *B.* 11, 2193). — Fünfseitige, lange, schmale, violettschimmernde Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (in der Wärme nicht viel mehr wie in der Kälte), unlöslich in Aether. Zerfällt, mit Zinn und Salzsäure, in p-Amidophenol und m-Anilinsulfonsäure. — $K.C_{12}H_9N_2SO_4$. Lange Nadeln.

b. Phenolazo-p-Benzolsulfonsäure $OH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.SO_3H(OH:N:N:SO_3H = 4:1:1^1:4^1)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Oxyazobenzol $OH.C_6H_4.N_2.C_6H_5$ mit rauchender Schwefelsäure (TSCHIRWINSKY, *Ж.* 5, 217). Beim Eintragen von (1 Mol.) p-Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4N_2SO_3$ in eine Lösung von (1 Mol.) Phenol in der 10fachen Menge 10procentiger Kalilauge. Nach einigem Stehen erwärmt man und übersättigt dann mit Essigsäure, wodurch das Monokaliumsalz gefällt wird (GRIESS, *B.* 11, 2192). Beim Behandeln von p-Amidazobenzol-p-Sulfonsäure mit salpetriger Säure und Zerlegen des gebildeten Diazoderivates durch längeres Kochen mit Wasser (GRIESS, *B.* 15, 2186).
$\overset{N:N\ \ \ \ SO_3}{C_6H_4.N_2.C_6H_4} + H_2O = C_{12}H_{10}N_2SO_4 + N_2$. — Gelbrothe Prismen mit stark violettem Flächenschimmer. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem und in Alkohol; fast unlöslich in Aether und Salzsäure. Zerfällt, mit Zinn und Salzsäure, in p-Amidophenol und p-Anilinsulfonsäure. Liefert, beim Erhitzen mit Kali, p-Azophenol. — $K.C_{12}H_9N_2SO_4$. Gelbe Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser (GR.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,255 Thle. (WILSING, *A.* 215, 232). — $Mg(C_{12}H_9N_2SO_4)_2 + 6H_2O$. Hellgelbe Blättchen (T.). — $Ba(C_{12}H_9N_2SO_4)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe Blättchen (T.); krystallisirt mit $5H_2O$ in rothgelben Täfelchen. Schwer löslich in kochendem Wasser (G.); — $Ba.C_{12}H_8N_2SO_4$. Orangefarbener Niederschlag, sehr schwer löslich in kochendem Wasser (G.). — $Cu(C_{12}H_9N_2SO_4)_2 + 6H_2O$. Gleicht dem Magnesiumsalz; in Wasser ziemlich löslich (T.).

Chlorid. Rothe Nadeln. Verkohlt bei 250°, ohne zu schmelzen (WILSING). Schwer löslich in Benzol.

c. Oxyazobenzolsulfonsäure $OH.C_6H_4.N_2.C_6H_4.SO_3H$ (identisch mit Phenolazo-p-Benzolsulfonsäure?). *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. Azoxybenzol mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure so lange auf 100—110°, bis eine Probe sich klar in Wasser löst (WILSING, *A.* 215, 228). — Röthliche, metallglänzende, schmale Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Weingeist und verdünnten Säuren. Liefert, beim Behandeln mit Zinnchlorür, kein Anilin. Brom wirkt auf eine kochende Lösung des Kaliumsalzes nicht ein. — $K.C_{12}H_9N_2SO_4 + H_2O$. Gelbrothe, glänzende Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,85 Thle. wasserfreies Salz. Schwer löslich in Weingeist. — Ba.Ā₂. Gelber, flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in röthlichgelben Blättchen. Schwer löslich in heifsem Wasser. — Ag.Ā. Gelber, flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in gelblichen bis röthlichen, stark glänzenden Blättchen.

Chlorid. Rothgelbe, glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 122° (W.) Leicht löslich in Aether und Benzol.

Amid. Fleischfarbene, glänzende Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 212° (W.). Schwer löslich in kaltem Wasser oder Weingeist.

d. p-Benzolazo-o-Phenolsulfonsäure $C_6H_5.N:N.C_6H_3(OH).SO_3H$. *Bildung.* Durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf eine alkalische Lösung von o-Phenolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 11, 2194). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Wird aus der wässerigen Lösung, durch koncentrirte Salzsäure, in gelbrothen, rhombischen Blättchen abgeschieden. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Anilin und p-Anilinsulfonsäure. — $K.C_{12}H_9N_2SO_4$. Längliche, vierseitige Blättchen oder Nadeln.

Oxyazobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2S_2O_7$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Azoxybenzol mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure 2—3 Stunden lang auf 150°, neutralisirt die Lösung mit Kalk und fällt den gelösten Kalk durch K_2CO_3 aus. Beim Verdunsten der Lösung scheidet sich erst das Kaliumsalz der Disulfonsäure, hierauf jenes der Tetrasulfonsäure und zuletzt das der Trisulfonsäure aus (WILSING, *A.* 215, 230). — Gelbrothe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in verdünnten Säuren. Brom wirkt auf eine siedende Lösung des Kaliumsalzes nicht ein. — $K_2.C_{12}H_8N_2S_2O_7 + 2H_2O$. Dunkelrothe Nadeln. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; schwer löslich in Weingeist. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Rothgelber, krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag.

Oxyazobenzoltrisulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2S_3O_{10} = OH.C_6H_2(SO_3H)_2N_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Siehe die Disulfonsäure. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von viel rauchender Schwefelsäure auf Azoxybenzol, in der Wärme (WILSING, *A.* 215, 234). — Kleine, flache, rubinrothe, grünlich schillernde Nadeln. Zerfliefslich. Weniger leicht löslich in Weingeist und in verdünnten Säuren als in Wasser. Unlöslich in Aether. Aus der Lösung des Kaliumsalzes scheidet sich, auf Zusatz von Brom, Tribromphenol (Schmelzp.: 92°) ab. Wird von Reduktionsmitteln in p-Amidobenzolsulfonsäure und p-Amidophenoldisulfonsäure zerlegt. — $K_3.C_{12}H_7N_2S_3O_{10} + 3H_2O$. Goldgelbe, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen. Leicht löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in heifsem; schwer in Weingeist. — $Ba_3.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Dunkelbrauner, krystallinischer Niederschlag. — $Pb_2.C_{12}H_6N_2S_3O_{10} + 1^1/_2H_2O$. Hellrother krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker, ziemlich löslich in kaltem Wasser. — Das Silbersalz ist ein dunkelrother Niederschlag, der sich in der Wärme sogleich zersetzt, unter Abscheidung eines Silberspiegels.

Chlorid. Rothes Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 217—220° (WILSING).

Amid. Kleine, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 260° (W.). Schwer löslich in heifsem Weingeist, unlöslich in kaltem Wasser.

Oxyazobenzoltetrasulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2S_4O_{13}$. *Darstellung.* Siehe die Trisulfonsäure (WILSING, *A.* 215, 241). — Amorph. Die Lösung des Kaliumsalzes reducirt sogleich Silberlösung und giebt mit Bromwasser einen Niederschlag von Tribromphenol. — $K_5.C_{12}H_5N_2S_4O_{13} + 7^1/_2H_2O$. Lange, goldgelbe, kugelig vereinigte feine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem, schwer in Weingeist. — $Ba_2.C_{12}H_6N_2S_4O_{13} + 7H_2O$. Gelbrother, krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

p-Benzolsulfonsäure-o-Nitro-p-Azophenol $C_{12}H_9N_3SO_6 = OH.C_6H_3(NO_2).N:N.C_6H_4(SO_3H)$ ($OH:NO_2:N:N:SO_3H = 4:3:1:1^1:4^1$). *Bildung.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und o-Nitrophenol (GRIESS, *B.* 11, 2195). Hierbei entsteht zugleich ein Farbstoff $[C_6H_4)SO_3K)N_2]_2.C_6H_2(NO_2)(OH)$ (?) (R. MEYER, KREIS, *B.* 16, 1332). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Die trockene Säure verpufft stark beim Erhitzen.

Oxyazoxybenzol $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.\overset{O}{\overbrace{N—N}}.C_6H_4.OH$ (?). *Bildung.* Erwärmt man Oxyazobenzol mit PCl_5 auf 100°, so entsteht ein rothbraunes, krystallinisch erstarrendes Oel ($C_{12}H_{10}N_2O.Cl_2$?), das man mit wässerigem Ammoniak behandelt (KEKULÉ, HIDEGH, *B.* 3, 235; WALLACH, KIEPENHEUER, *B.* 14, 2617). — Lange, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Verbindet sich, selbst bei 200°, nicht mit Essigsäureanhydrid. Wird, in alkoholischer Lösung, von Natrium in Oxyazobenzol zurück verwandelt. Liefert mit HNO_3 (a-)m-Dinitrophenol (BOHN, HEUMANN, *B.* 15, 2039).

p-Phenolazotoluol $C_{13}H_{12}N_2O = OH.C_6H_4.N_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Azo-p-Toluolphenin und einem dritten Körper, beim Erwärmen von p-Nitrosophenol mit p-Toluidinacetat (KIMICH, *B.* 8, 1030). Nur das erstere Einwirkungsprodukt ist in verdünntem NH_3 löslich. Beim Erwärmen von p-Diazoamidotoluol mit Phenol (HEUMANN, OECONOMIDES, *B.* 20, 905). — Orangerothe, monokline Prismen, mit blauem Oberflächenglanz. Schmelzp.: 151°. Etwas löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von orangeglänzenden Nadeln.

Phenolazo-p-Amidotoluol $C_{13}H_{13}N_3O = CH_3.C_6H_3(NH_2).N_2.C_6H_4.OH$ ($CH_3:N_2:NH_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Man kocht das entsprechende Acetat (S. 1172) mit 20 Thln. Salzsäure (von 20%), bis eine tiefrothe Lösung entsteht, läfst dann erkalten, zerlegt die ausgeschiedenen

Krystalle durch K_2CO_3 und krystallisirt aus wässerigem Alkohol um (WALLACH, *B.* 15, 2827). — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 172°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkalien und Säuren, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, bei längerem Kochen mit konc. HCl, in (a-)m-Toluylendiamin und p-Amidophenol.

Acetat $C_{15}H_{15}N_3O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_{12}N_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Natriumnitrit in eine gut gekühlte Lösung von Acettoluylendiamin $NH(C_2H_3O).C_7H_6.NH_2$ in (2 Mol.) HCl und Hinzufügen einer alkalischen Lösung von (1 Mol.) Phenol (WALLACH). Man fällt die Lösung durch Säure und reinigt durch wiederholtes Lösen in Alkali und Fällen mit Säure. — Goldgelbe bis rothgelbe Blättchen. Schmelzp.: 252—253°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und daraus durch Wasser fällbar.

Dinitroamidophenolazoxylol $C_{14}H_{13}N_5O_5 = OH.C_6H(NO_2)_2(NH_2).N_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht durch Vermischen von Diazoxylolchlorid mit einer alkalischen Lösung von Dinitroamidophenol (STEBBINS, *Am. Chem.* 2, 242). — Die freie Säure bildet ein braunrothes Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

p-Phenolazo-α-Naphtylamin $C_{16}H_{13}N_3O + 3H_2O = OH.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.NH_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Aus p-Diazophenolsulfat und α-Naphtylamin (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* 12, 229). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 170°. — $(C_{16}H_{13}N_3O)_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Grüne Nadeln. In Alkohol mit blauer Farbe löslich.

o-Nitrophenolazonaphthionsäure $C_{16}H_{11}N_3SO_6 = OH.C_6H_3(NO_2).N_2.C_{10}H_6.SO_3H$. *Bildung.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Eintragen von Diazonaphthionsäure in eine alkalische Lösung von o-Nitrophenol (STEBBINS, *Am. Chem.* 2, 243). — Die freie Säure bildet rothbraune, mikroskopische Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt mit Sn und HCl in Naphthionsäure und o-Nitroamidophenol. — $Na.C_{16}H_{10}N_3SO_6$. Braunes Krystallpulver, leicht löslich in Wasser.

Phenolsulfonazonaphtalinsulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2S_2O_7 = OH.C_6H_3(SO_3H).N_2.C_{10}H_6(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Phenolsulfonsäure mit Diazonaphtalinsulfonsäure (STEBBINS, *J.* 1881, 490). — Das mit NaCl abgeschiedene Natriumsalz ist ein gelbbrauner, in Wasser löslicher Niederschlag.

Phenol-p-Azodiphenylsulfonsäure $C_{18}H_{14}N_2SO_4 = OH.C_6H_4.N_2.C_{12}H_8.SO_3H$. *Bildung.* Man stellt aus p-Amidodiphenylsulfonsäure $NH_2:C_{12}H_8.SO_3H$ durch KNO_2 und HCl ein Diazoderivat dar und versetzt dies mit einer alkalischen Lösung von Phenol (CARNELLEY, SCHLESELMAN, *Soc.* 49, 381). — $Na.C_{18}H_{13}N_2SO_4$. Zinnoberfarbener Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser. Färbt Seide und Wolle gelb. — $Ba.\bar{A}_2$. Gelbbrauner Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

Disazoverbindungen. **Phenoldisazobenzol** $C_{18}H_{14}N_4O = OH.C_6H_3\langle{N:N.C_6H_5 \atop N:N.C_6H_5}$ $(OH:N_2:N_2 = 1:2:4)$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxyazobenzol, beim Behandeln von Diazobenzolnitrat mit $BaCO_3$, in der Kälte (GRIESS, *A.* 137, 86). $3C_6H_5N_2.NO_3 + H_2O = C_{18}H_{14}N_4O + N_2 + 3HNO_3$. Man trennt es vom Oxyazobenzol durch kalten Alkohol, worin sich nur Oxyazobenzol löst. Aus Diazobenzolnitrat und einer Lösung von Oxyazobenzol in Kalilauge (GRIESS, *B.* 9, 628). $C_{12}H_9KN_2O + C_6H_5.N_2.NO_3 = C_{18}H_{14}N_4O + KNO_3$. — Gelb- oder rothbraune, metallischglänzende Nadeln oder Blättchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 131°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aether und in kochendem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol. Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, aber sehr schwer in NH_3 und gar nicht löslich in kohlensauren Alkalien. Bei der Reduktion der Ester des Phenoldisazobenzols entsteht m-Diamidophenol (?) (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 369).

Methyläther $C_{19}H_{16}N_4O = CH_3O.C_6H_3(N_2.C_6H_5)_2$. *Darstellung.* In eine Lösung von 3 g Phenoldisazobenzol in 20 ccm absolutem Alkohol bringt man 0,4 g Kalium und dann 2—2,5 g Methyljodid und erhitzt einige Stunden im Wasserbade (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 368). — Kleine, gelbe Warzen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 110°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, Aceton und Benzol. Liefert, beim Erwärmen mit Alkalien, wieder Phenoldisazobenzol.

Acetat $C_{20}H_{16}N_4O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_3(N_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Phenoldisazobenzol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 369). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°.

Benzoat $C_{25}H_{18}N_4O = C_7H_5O_2.C_6H_3(N:N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Phenoldisazobenzol und Benzoylchlorid (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 369). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dimethylanilin-p-Azobenzol-p-Azophenol $C_{20}H_{19}N_5O = N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Aus dem Diazoderivat von Dimethylanilinazoanilin $N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$ und einer alkalischen Phenollösung (MELDOLA, *Soc.* 45, 111). — Braunes Pulver.

Benzoldisazophenol $C_{18}H_{14}N_4O_2 = C_6H_4(N:N.C_6H_4.OH)_2$. a. Verbindung. *Bildung.* Durch Diazotirung von Phenolazoamidobenzol und Behandlung des Diazoproduktes mit Phenol in alkalischer Lösung (WALLACH, SCHULZE, *B.* 15, 3021). — Sehr dunkles Pulver. Leicht löslich in Natronlauge.

b. p-Benzoldisazophenol. *Bildung.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von p-Amidobenzol-p-Azophenol mit (1 Mol.) $NaNO_2$ und dann mit einer alkalischen Lösung von Phenol (MELDOLA, *Soc.* 47, 659). Man säuert mit HCl an. — Braunes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 205—207°. Unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Toluol.

Phenoldisazobenzoltoluol $C_{19}H_{16}N_4O = OH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N_2.C_6H_5\\N_2.C_6H_4(CH_3)\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolnitrat und einer Lösung von Phenoldiazobenzol in Kali (GRIESS, *B.* 9, 628). — Kleine, braungelbe Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°.

Toluol-o-Azodimethylanilin-p-Azophenol $C_{21}H_{21}N_5O = N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2[2].C_6H_3(CH_3)[1].N_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Man löst p-Amidotoluol-o-Azodimethylanilin $CH_3[1].C_6H_3(NH.C_2H_3O)[2].NH_2[4]$ in überschüssiger, koncentrirter Salzsäure, giebt, unter guter Kühlung, 1 Mol. $NaNO_2$ hinzu und dann eine alkalische Phenollösung (WALLACH, *A.* 234, 357). — Röthlichgelbe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in konc. HCl und daraus durch Wasser fällbar. Löst sich in verdünnten, warmen Alkalien und wird daraus durch Säuren, schon durch CO_2, gefällt.

2. Azokresole. **m-Amidoazo-p-Kresoldimethyläther** $C_{16}H_{19}N_3O_2 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).N_2.C_6H_2(CH_3, NH_2).OCH_3$ ($CH_3 : NH_2 : OCH_3 = 1:3:4$). *Bildung.* Man löst 5 g salzsauren m-Amido-p-Kresolmethyläther und 10 g m-Amido-p-Kresolmethyläther in 10 g Alkohol, fügt die koncentrirte wässerige Lösung von 1,4 g $NaNO_2$ hinzu, lässt 24 Stunden stehen und fällt mit HCl (LIMPACH, *B.* 22, 352). Das gefällte Hydrochlorid zerlegt man durch Soda. — Metallglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 156° unter Zersetzung.

Benzolazokresol (Phenylazokresol) $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_5.N_2.C_6H_3(CH_3).OH$. a. o-Kresolderivat ($CH_3:OH:N_2 = 1:6:3$). *Bildung.* Aus Anilinnitrat, o-Kresol, Kaliumnitrit und HCl (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 131; NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 363). Man mischt zunächst das Anilinsalz mit dem Nitrit und der Salzsäure und giebt nicht eher die alkalische Kresollösung hinzu, bis sich das Diazobenzolsalz gebildet hat. Sonst ist dem Niederschlage viel in verdünntem Kali unlösliches Diazoamidobenzol beigemengt (LIEBERMANN, KOSTANELKI, *B.* 17, 879). Aus dem erhaltenen Niederschlage wird die Verbindung durch verdünnte Kalilauge ausgezogen. — Goldglänzende Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 128—130°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn. Leicht löslich in verdünnten Alkalien.

Acetat $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_7H_6.O.C_2H_3O$. Gelbe Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 81—82° (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 364). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Benzoat $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_7H_6.O.C_7H_5O$. Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 110—111° (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 364) Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Aceton.

b. m-Kresolderivat ($CH_3 : OH : N = 1:3:6$). *Bildung.* Beim Eingieſsen von Diazobenzolchlorid in eine alkalische Lösung von m-Kresol (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 366). Man behandelt den Niederschlag mit Natronlauge, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Ligroïn um. — Gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit Sn + HCl (a-)o-Amidokresol.

c. p-Kresolderivat ($CH_3:N_2:OH = 1:3:4$). *Bildung.* Aus Anilinnitrat, p-Kresol und KNO_2 (MAZZARA, *J.* 1879, 465; LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 131). — *Darstellung.* Man giebt zu einer Lösung von 20 g Anilin in 52 g Salzsäure (von 30%) und 400—450 ccm Wasser eine Lösung von 15 g $NaNO_2$ und gieſst die abgekühlte Lösung in eine eiskalte Lösung von 22 g p-Kresol in überschüssiger Natronlauge (verdünnt auf 500 ccm). Nach 24 Stunden säuert man an und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol oder Benzol + Ligroïn um (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 352). Man mischt die Lösung von 10 g salzsaurem Anilin in 4 l Wasser mit einem Gemisch aus 7 g KNO_2, 500 ccm H_2O und 30 g Salzsäure (von 20%), wartet, bis das Diazosalz sich gebildet hat und giebt dann die Lösung von 9 g p-Kresol in 500 ccm Wasser und 15 g KOH hinzu (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 878). — Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 108—109°. Sublimirt, in kleinen Mengen erhitzt, fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe. Wird

von Sn + HCl in Anilin und m-Amido-p-Kresol zerlegt. Wenig löslich in koncentrirter Natronlauge, leicht in verdünnter, warmer Natronlauge. Die alkalische Lösung reagirt nicht mit Diazobenzolchlorid.

Acetat $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_7H_6.OC_2H_3O$. Feine, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 67—68° (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 353). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton.

Benzoat $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(CH_3)O.C_7H_5O$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 113° (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 353). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in kochendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol.

Sulfonsäuren der Benzolazokresole $C_{13}H_{12}N_2SO_4$. a. Kresolazo-p-Benzolsulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).OH(CH_3:OH:N—N:SO_3H = 1:6:3—1':4')$. *Bildung.* Durch Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in eine alkalische Lösung von o-Kresol (wie bei dem isomeren p-Kresolderivat) (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 365). — Kleine, rothbraune Nadel (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, fast gar nicht in Alkohol. Liefert, beim Behandeln mit Sn + HCl, (α-)m-Amido-o-Kresol. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Gelbe Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Täfelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

b. p-Kresolazo-p-Benzolsulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).OH$ $(CH_3:OH:N—N:SO_3H = 1:4:3—1':4')$. *Bildung.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und p-Kresol, gelöst in Natron; aus Benzolazo-p-Kresol und rauchender Schwefelsäure (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 355). — *Darstellung.* Man löst 8 g NaOH, 32 g p-Anilinsulfonsäure und 12,1 g $NaNO_2$ in 200—300 ccm Wasser, fügt zu der durch Eis gekühlten Lösung 43—45 g Salzsäure (von 30%), lässt 1/4 Stunde lang stehen und giefst dann das Gemisch in eine stark alkalische Lösung von 20 g p-Kresol. Nach einiger Zeit säuert man mit HCl an, löst das ausgeschiedene saure Natriumsalz in heifsem Wasser und fällt mit konc. HCl die freie Säure, welche aus verdünnter HCl umkrystallisirt wird (NÖLTING, KOHN *B.* 17, 355). — Hellbraune Blättchen mit violettem Flächenschimmer.. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen. Liefert bei der Reduktion p-Anilinsulfonsäure. — $Na.C_{13}H_{11}N_2SO_4$. Gelbe Blättchen. — $K.\bar{A} + 3H_2O$. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Gelbbraune Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2$. Gelbbraune Tafeln (aus sehr verdünnter HCl). Fast unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in siedendem.

c. Benzolazo-p-Kresolsulfonsäure $C_6H_5.N_2.C_6H_2(CH_3)(OH).SO_3H(CH_3:SO_3H:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Aus Diazobenzolchlorid und einer alkalischen Lösung von p-Kresol-m-Sulfonsäure (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 357). — Kleine, rothbraune Tafeln oder Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $Na.C_{13}H_{11}N_2SO_4$. Rothbraune Blättchen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

d. Benzolazo-Kresolsulfonsäure $C_6H_5.N_2.C_6H_2(OH,CH_3).SO_3H$. *Bildung.* Aus Diazobenzolnitrat und einer alkalischen Lösung von (welcher?) Kresolsulfonsäure (STEBBINS, *B.* 13, 718). — Lange, braune Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

p-Toluolazo-p-Kresol $C_{14}H_{14}N_2O = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).OH$ $(CH_3:OH:N—N:CH_3 = 1:4:3—1':4')$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolchlorid und einer alkalischen Lösung von p-Kresol; beim Behandeln einer Lösung von p-Toluolazo-p-Toluidin in Vitriolöl mit Nitrosylsulfat (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 354, 362). — Röthliche Krystalle oder gelbe Tafeln (aus Toluol). Schmelzp.: 112—113°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Acetat $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_7H_7.N_2.C_7H_6.OC_2H_3O$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 91° (N., K.).

Benzoat $C_{21}H_{18}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).O.C_7H_5O$. Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95° (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 354).

Kresolazotoluolsulfonsäuren $C_{14}H_{14}N_2SO_4 = CH_3.C_6H_3(SO_3H).N_2.C_6H_3(CH_3).OH$. a. Säure $(CH_3:OH:N—N:CH_3:SO_3H = 1:3:6—2:1:4)$. *Bildung.* Beim Eintragen des Diazoderivates der o-Toluidinsulfonsäure $(CH_3:NH_2:SO_3H = 1:2:5)$ in eine alkalische Lösung von m-Kresol (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 366). — Kleine, rothbraune Krystalle mit violettem Flächenschimmer. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwieriger in Alkohol. — $Na.\bar{A}$. Kleine, gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Gelbe Blättchen. Fast unlöslich in siedendem Alkohol.

b. Säure $(CH_3:SO_3H:N—N:CH_3:OH = 1:3:4—3':1':4')$. *Bildung.* Aus dem Diazoderivat der p-Toluidin-m-Sulfonsäure und p-Kresol (gelöst in Alkali) (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 358). — Rothbraune Kryställchen mit stark violettem Flächenschimmer. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Na.\bar{A}$. Gelbe, glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, rothbraune Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Oxyazotoluidin (o-Toluidinazoamidokresol) $C_{14}H_{16}N_2O = CH_3.C_6H_3(NH_2).N_2.C_6H_2(NH_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von 1 Thl. o-Amido-p-Azoxytoluidin $[CH_3.C_6H_3(NH_2).N-]_2O$ mit 10 Thln. Vitriolöl auf 100—110° (GRAEFF, *A.* 229, 346). — Kleine, dunkelrothe Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmilzt unter Zersetzung bei 212°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Wird von Sn + HCl in op-Toluylendiamin und Diamidokresol zerlegt. — $C_{14}H_{16}N_2O.2HCl$. Kleine, rothgelbe Prismen. — $C_{14}H_{16}N_2.O.2HCl.PtCl_4$. Dunkelrothe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{16}N_2O.H_2SO_4$. Hellrothe, mikroskopische Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Phenolazokresol $C_{13}H_{12}N_2O_2 = OH.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).OH$. a. o-Phenol-o-Azokresol. **Methyläther** $C_{14}H_{14}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).OH$. *Bildung.* Aus o-Diazoanisol und o-Kresol (KANONNIKOW, *Ж.* 17, 370). — Orangerothe, rhombische Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 68°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, äufserst leicht in Aether.

b. o-Phenol-p-Azokresol. **Methyläther** $C_{14}H_{14}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).OH$. *Bildung.* Aus o-Diazoanisol und p-Kresol (KANONNIKOW, *Ж.* 17, 369). — Orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 161°. Etwas löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol.

c. p-Phenol-p-Azokresol. **Aethyläther** $C_{15}H_{16}N_2O = C_2H_5O.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).OH$. *Bildung.* Aus salzsaurem p-Amidophenoläthyläther, p-Kresol und salpetriger Säure (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 883). — Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 103 bis 104°. Löslich in Vitriolöl mit brauner Farbe. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn + HCl, in Amidophenetol $NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$ und m-Amidokresol (Schmelzp.: 136°).

Disazoverbindungen. **Kresoldisazobenzol** $C_{19}H_{16}N_4O = OH.C_6H_2(CH_3)(N:N.C_6H_5)_2$. a. o-Kresolderivat ($CH_3 : OH : N_2 : N_2 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Entsteht, neben Benzolazokresol, bei der Einwirkung von (2 Mol.) Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von o-Kresol (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 363). Man fällt die alkalische Lösung mit HCl und behandelt den Niederschlag erst mit verdünnter HCl und dann mit kaltem Alkohol. Hierbei löst sich Benzolazokresol, während Kresoldisazobenzol ungelöst bleibt. — Rothbraune Blättchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 114—115°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Soda und Ammoniak. Wird von Natronlauge erst in der Wärme gelöst.

Acetat $C_{21}H_{18}N_4O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_5(N_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Kresoldisazobenzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NÖLTING, KOHN). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert mit Zinkstaub und Essigsäure ein m-Diamidokresol (?).

b. m-Kresolderivat ($CH_3 : OH : N_2 : N_2 = 1:3:4:6$). *Bildung.* Beim Eingiefsen von 2 Mol. Diazobenzolchlorid in eine alkalische Lösung von m-Kresol (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 367). Etwa beigemengtes Benzolazokresol wird durch Natronlauge entfernt. — Rothbraune Blättchen oder Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von verdünnter Kalilauge erst in der Wärme gelöst.

Acetat $C_{21}H_{18}N_4O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_6(N_2.C_6H_5)_2$. Kleine, gelbbraune Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 156—157° (N., K.). Liefert, mit Zinkstaub und Essigsäure, ein m-Diamidokresol (?).

c. Benzolazobenzolazo-p-Kresol $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).OH$. *Darstellung.* Man löst Amidoazobenzol in möglichst wenig heifsem Alkohol, setzt (2 Mol.) Salzsäure hinzu, giefst in Eiswasser und giebt allmählich (1 Mol.) $NaNO_2$ hinzu. Man lässt einige Zeit stehen und giefst dann das Gemisch in eine eiskalte, alkalische Lösung von p-Kresol. Nach mehrstündigem Stehen erwärmt man und krystallisirt den ausgeschiedenen Niederschlag aus Eisessig um (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 354). — Kleine, braune Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 160°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in heifsem Eisessig. Wenig löslich in heifsen Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe.

3. Derivate des Xylenols.

Benzolazo-m-Xylenol $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.N_2.C_6H_2(CH_3)_2.OH$ ($CH_3 : CH_3 : OH : N_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Durch Eintragen von m-Xylenol in eine alkalische Lösung von Diazobenzolchlorid (GREVINGK, *B.* 19, 148). — Haarfeine, braunrothe, violettschimmernde Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w.

p-Benzolsulfonsäureazo-m-Xylenol $C_{14}H_{14}N_2SO_4 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_2(CH_3)_2.OH$ ($CH_3 : CH_3 : OH : N_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Vermischen einer alkalischen

Lösung von Diazobenzolsulfonsäure mit m-Xylenol (GREVINGK, *B.* 19, 148). — Wird durch Reduktion in Sulfanilsäure und Amidophenol ($CH_3 : CH_3 : OH : NH_2 = 1:3:4:5$) gespalten.

4. Derivate des Cumenols.

Benzolazo-Pseudocumenol $C_{15}H_{16}N_2O = C_6H_5.N_2.C_6H(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Aus salzsaurem Anilin, Pseudocumenol und salpetriger Säure (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 886). — Braune, glänzende Säulchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 93—94°. Destillirt, bei vorsichtigem Erhitzen, fast unzersetzt.

Sulfanilsäureazo-Pseudocumenol $C_{15}H_{16}N_2SO_4 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Das Kaliumsalz $C_{15}H_{15}N_2SO_4.K + 2H_2O$ erhält man durch Vermischen der Lösung von 40 g sulfanilsaurem Kalium und 100 g Salzsäure (von 20 %) in 2 l Wasser mit der Lösung von 16 g KNO_2 in ½ l Wasser und Hinzufügen, nach einiger Zeit, von 25 g Pseudocumenol, gelöst in 2½ l Wasser und 22 g KOH (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 887). Durch KCl wird das gebildete Kaliumsalz ausgefällt. — Das Kaliumsalz krystallisirt, aus Alkohol, in hellorangefarbenen Nadeln, die sich leicht in warmem Alkohol lösen.

Pseudocumolazo-Pseudocumenol $C_{18}H_{22}N_2O = (CH_3)_3.C_6H_2.N_2.C_6H(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Aus salzsaurem Pseudocumidin, Pseudocumenol, KNO_2 und HCl (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 885). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—148°. Unlöslich in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit Orangefarbe.

5. Derivate der Phenole $C_{10}H_{14}O$.

1. **Benzolazothymol** $C_{16}H_{18}N_2O = C_6H_5.N_2.C_6H_2(CH_3, C_3H_7).OH$ ($CH_3 : OH : C_3H_7 : N_2 = 1:3:4:6$). *Bildung.* Entsteht, neben Thymoldisazobenzol, beim Versetzen einer Lösung von Diazobenzolchlorid mit einer verdünnten, alkalischen Lösung von Thymol (MAZZARA, POSSETTO, *G.* 15, 53). Man behandelt den gebildeten Niederschlag mit kalter Kalilauge, wobei Thymoldisazobenzol ungelöst bleibt. Man fällt die alkalische Lösung mit Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus wenig Alkohol um. — Glänzende, rothgelbe, monokline Nadeln. Schmelzp.: 85—90°. Liefert, beim Kochen mit Sn und HCl und darauffolgender Behandlung mit Eisenchlorid, Thymohydrochinon.

Benzolazo-α-Thymolsulfonsäure $C_{16}H_{18}N_2SO_4 = C_6H_5.N_2.C_6H(CH_3)(C_3H_7)(OH).SO_3H$. *Darstellung.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Eintragen von Diazobenzolchlorid (dargestellt aus 9,3 g Anilin, 22 g koncentrirter Salzsäure, 200 ccm H_2O und 7 g $NaNO_2$, gelöst in 50 ccm H_2O) in eine Lösung von (23,6 g) α-Thymolsulfonsäure in Natronlauge (STEBBINS, *B.* 14, 2793). — Die freie Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, gelben, sechsseitigen Prismen, die bei 215,8° unter völliger Zersetzung schmelzen. — $Na.C_{16}H_{17}N_2SO_4$ (bei 100°). Kleine, gelbe, haarfeine Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Gelber Niederschlag, der aus kochendem Wasser in haarfeinen Nadeln krystallisirt. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in Alkohol von 90 %.

p-Toluolazo-α-Thymolsulfonsäure $C_{17}H_{20}N_2SO_4 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_{10}H_{11}(OH).SO_3H$. *Darstellung.* Aus p-Diazotoluolchlorid und α-thymolsulfonsaurem Natrium (STEBBINS, *B.* 14, 2795). — Das Natriumsalz bildet haarfeine, gelbe Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem und in Alkohol.

Xylolazo-α-Thymolsulfonsäure $C_{18}H_{22}N_2SO_4 = (CH_3)_2.C_6H_3.N_2.C_{10}H_{11}(OH).SO_3H$. *Darstellung.* Aus Diazoxylolchlorid und α-thylmolsulfonsaurem Natrium (STEBBINS). — — Feine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine, haarfeine, gelbe Nadeln oder (bei langsamem Verdunsten) kleine, citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Thymoldisazobenzol $C_{22}H_{22}N_4O = OH.C_6H(CH_3, C_3H_7)(N_2.C_6H_5)_2$ ($CH_3 : N_2 : OH : C_3H_7 : N_2 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Siehe Benzolazothymol (MAZZARA, POSSETTO, *G.* 15, 55, 230). — Rothbraune, seideglänzende Krystalle (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 168°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und Benzol, wenig in Alkohol. Behandelt man Thymoldisazobenzol mit Sn + HCl und oxydirt die entzinnte Lösung mit Eisenchlorid, so resultirt Oxythymochinon.

2. **Benzolazo-Carvakrol** $C_{16}H_{18}N_2O = C_6H_5.N_2.C_6H_2(CH_3, C_3H_7).OH$ ($CH_3 : OH : C_3H_7 : N_2 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Entsteht, neben Carvakroldisazobenzol, beim Versetzen einer verdünnten, alkalischen Lösung von Carvakrol mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid (MAZZARA, *G.* 15, 214). Man behandelt den gebildeten Niederschlag mit kalter Natronlauge, wobei Carvakroldisazobenzol ungelöst bleibt. — Röthlichgelbe Krystalle (aus Ligroïn). Erweicht gegen 60° und schmilzt bei 80—85°. Löslich in $CHCl_3$ und Aether, leicht löslich in verdünntem Alkohol und in Alkalien. Liefert, beim Kochen mit Sn und HCl und darauf folgendes Behandeln der entzinnten Lösung mit Eisenchlorid, Thymochinon.

Carvakroldisazobenzol $C_{22}H_{22}N_4O = OH.C_6H(CH_3,C_3H_7)(N_2.C_6H_5)_2$ ($CH_3 : OH : N_2 : C_3H_7 : N_2 = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* Siehe Benzolazocarvakrol (MAZZARA, *G.* 15, 217). — Rothbraune Krystalle (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 126°. Löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Alkalien, sehr wenig löslich in verdünntem Alkohol. Liefert, beim Behandeln mit Sn + HCl und dann mit Eisenchlorid, Oxythymochinon.

Carvakrolbidiazotriphenylmethan $C_{39}H_{40}N_4O_2 = C_6H_5.CH[C_6H_4.N_2.C_6H_2(OH,CH_3,C_3H_7)]_2$ ($CH_3 : OH : C_3H_7 : N_2 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Diamidotriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2.2HCl$ mit KNO_2 und dann mit einer Lösung von (2 Mol.) Carvakrol in nicht zu viel Kalilauge (MAZZARA, *G.* 15, 307). — Purpurrothe, amorphe Masse. Schmelzp.: 130°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Die bei 100° getrocknete Substanz entspricht der Formel $C_{78}H_{78}N_8O_3$; sie löst sich schwer in Kalilauge. Beim Behandeln mit Sn und HCl und darauf folgender Oxydation mit Eisenchlorid entsteht Thymochinon. — $Ag_2.C_{78}H_{76}N_8O_3$. Rother Niederschlag.

Verbindung $C_{45}H_{44}N_6O_2$ (?) $= C_6H_5.CH\left\langle\begin{matrix}C_6H_4.N_2.C_6H(OH,CH_3,C_3H_7).N_2.C_6H_5\\C_6H_4.N_2.C_6H_2(OH,CH_3,C_3H_7)\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Carvakrolbidiazotriphenylmethan in verdünnter Kalilauge mit Diazobenzolchlorid (MAZZARA, *G.* 15, 311). — Dunkelroth, krystallinisch. Löslich in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Beim Behandeln mit Sn + HCl und darauf mit Eisenchlorid entstehen Thymochinon und Oxythymochinon.

G. Azoderivat der Phenole $C_nH_{2n-8}O$.

Tetrahydro-1,5-Amidonaphtolazo-Benzolsulfonsäure $C_{16}H_{17}N_3SO_4 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_9(NH_2).OH$. *Bildung.* Aus salzsaurem Tetrahydro-1,5-Amidonaphtol und Diazobenzolsulfonsäure (BAMBERGER, BAUMANN, *B.* 22, 961). — Glänzende, citronengelbe Rosetten (aus Wasser). Wenig löslich in Wasser.

H. Derivate der Phenole $C_nH_{2n-12}O$.

1. Derivate der Naphtole.

Benzolazonaphtol $C_{16}H_{12}N_2O = C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.OH$. a. α-Derivat. *Bildung.* Aus Diazobenzolnitrat und α-Naphtol, in Gegenwart von Alkali (TYPKE, *B.* 10, 1580; vgl. DENARO, *G.* 15, 408). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von α-Naphtochinon mit salzsaurem Phenylhydrazin (ZINCKE, BINDEWALD, *B.* 17, 3026). $C_{10}H_6O_2 + C_6H_5.N_2H_3 = C_{16}H_{12}N_2O + H_2O$. — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 144 g α-Naphtol in (1 Mol.) Natron und 10—15 l Wasser, unter Rühren, mit HCl, bis die Lösung neutral reagirt. Dann fügt man die ziemlich koncentrirte, eiskalte Lösung von 129 g salzsaurem Anilin und hierauf eine 20procentige Lösung von 70 g $NaNO_2$ hinzu. Man schüttelt $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag wiederholt aus Alkohol um (LIEBERMANN, *B.* 16, 2859). Zur Reinigung löst man Benzolazonaphtol in heifsem Barytwasser, fällt die filtrirte Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol oder Benzol um (Z., B.). — Stahlblaue Nadeln. Schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 206° (Z., B.). Leicht löslich in kalter, verdünnter Natronlauge. Löslich in Vitriolöl mit violettblauer Farbe. Aeufserst wenig löslich in koncentrirter Salzsäure. Leicht löslich in heifsem Eisessig, weniger leicht in heifsem Alkohol oder Benzol. Löslich in Soda, Ammoniak und Barytwasser mit rothbrauner Farbe; wird aus der Lösung in Baryt durch CO_2 gefällt. — Das Hydrochlorid krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bläulichen, metallglänzenden Nadeln. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure.

Methyläther $C_{17}H_{14}N_2O = C_{16}H_{11}N_2O.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz mit Methyljodid und Alkohol (ZINCKE, BINDEWALD, *B.* 17, 3028). — Kleine, braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol.

Aethyläther $C_{18}H_{16}N_2O = C_{16}H_{11}N_2O.C_2H_5$. Lange, bräunlichgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 98—100° (ZINCKE, BINDEWALD, *B.* 17, 3028).

Acetat $C_{18}H_{14}N_2O_2 = C_{16}H_{11}N_2O.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Benzolazonaphtol mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid bei 120° (ZINCKE, BINDEWALD, *B.* 17, 3030). — Kleine, braunrothe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in heifsem Alkohol oder Essigsäure.

b. β-Derivat. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von β-Naphtol mit Diazobenzolchlorid (MARGARY, *G.* 13, 438; DENARO, *G.* 15, 406). Beim Eintragen

von Diazoamidobenzol in geschmolzenes β-Naphtol (FISCHER, WIMMER, *B.* 20, 1579). — *Darstellung.* Wie bei Benzolazo-α-Naphtol (LIEBERMANN, *B.* 16, 2860). — Rothgoldglänzende, langgestreckte Blättchen oder dunkelkantharidenglänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134° (L.). Kleine Mengen lassen sich unzersetzt sublimiren und destilliren. Löslich in Aether, CS_2, Benzol und Ligroïn. Unlöslich in wässerigem Kali; löslich in Natriumalkoholat und daraus durch Wasser fällbar. Löslich in Vitriolöl mit fuchsinrother Farbe. Löslich in konc. HCl, damit ein sehr unbeständigesSalz bildend. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in Anilin und α-Amido-β-Naphtol zerlegt. Giebt mit Brom ein Monobromderivat. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,41) erzeugt Dinitro-β-Naphtol (ZINCKE, RATHGEN, *B.* 19, 2484). Beim Erhitzen mit CS_2 auf 250° entsteht Carbanilamidonaphtol $C_{10}H_6\langle{}^{N}_{O}\rangle C.NH.C_6H_5$, neben etwas Phenylsenföl und Thiocarbamidonaphtol $C_{10}H_6\langle{}^{O}_{NH}\rangle CS$ (JACOBSON, *B.* 21, 415).

Acetat $C_{18}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Benzolazo-β-Naphtol und Essigsäureanhydrid bei 200° (DENARO, *G.* 15, 407). — Braunrothe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 95°.

Nach MELDOLA und EAST (*Soc.* 53, 466) entsteht beim Kochen von Benzolazo-β-Naphtol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein **Acetat** $C_{18}H_{14}N_2O_2$, das in dunkelorangefarbenen Schuppen krystallisirt und bei 117° schmilzt. Zerfällt, beim Kochen in alkoholischer Lösung, mit Sn und HCl in Anilin, α-Amido-β-Naphtol und Essigsäure. Versetzt man die kalte, alkoholische Lösung mit salzsaurem Zinnchlorür, so entstehen Anilin und der Körper $NH_2.C_6H_4.C_{10}H_5(OH).NH.C_2H_3O$, neben wenig α-Amido-β-Naphtol (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* 55, 117).

Benzoat $C_{23}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.OC_7H_5O$. *Bildung.* Durch Erwärmen auf 100° von Benzolazonaphtol mit trockenem Natriumbenzoat und Benzoylchlorid (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* 55, 115). — Dunkelrothe Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Sn und HCl erfolgt Spaltung in α-Amido-β-Naphtol, Anilin und Benzoësäure. Versetzt man die kalte, alkoholische Lösung mit salzsaurem Zinnchlorür, so entsteht daneben eine kleine Menge eines **Körpers** $C_{23}H_{18}N_2O_2 = NH_2.C_6H_4.C_{10}H_5(OH).NH.C_7H_5O$ (?), der (aus Alkohol) in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 172—173° schmilzt.

p-Chlorbenzolazo-β-Naphtol $C_{16}H_{11}ClN_2O = C_6H_4Cl.N_2.C_{10}H_6.OH$. Orangerothe, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162,5° (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 53, 676).

p-Brombenzolazonaphtol $C_{16}H_{11}BrN_2O = C_6H_4Br.N_2.C_{10}H_6.OH$. a. α-Derivat. *Bildung.* Entsteht in zwei isomeren Modifikationen, die bei 185° und bei 195—196° schmelzen, beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Benzolazonaphtol mit einer Lösung von (2 Mol.) Brom in Eisessig oder aus p-Bromdiazobenzolnitrat und α-Naphtol (MARGARY, *G.* 14, 271).

b. β-Derivat. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Benzolazonaphtol mit (1 Mol.) Brom; aus p-Bromdiazobenzolchlorid und β-Naphtol (MARGARY, *G.* 13, 439). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167—168° (ZINCKE, BINDEWALD, *B.* 17, 3032). Zerfällt, beim Behandeln mit Sn + HCl, in p-Bromanilin und β-Amidonaphtol.

Nitrobenzolazonaphtol $C_{16}H_{11}N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_{10}H_6.OH$. a. m-Nitrobenzolazo-α-Naphtol. Braunroth, löslich in Wasser (STEBBINS, *J.* 1881, 490).

b. m-Nitrobenzolazo-β-Naphtol. *Bildung.* Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid, β-Naphtol und Alkali (MELDOLA, *Soc.* 45, 668). Beim Eintragen von $NaNO_2$ in eine kochendheifse Lösung von 1 Thl. m-Nitrobenzol-β-Naphtylamin in 50 Thln. Eisessig (MELDOLA, EAST, *Soc.* 53, 463). — Orangefarbene, metallglänzende Schuppen (aus Toluol). Schmelzp.: 193—194° (M., *Soc.* 51, 440).

Acetat $C_{18}H_{13}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_{10}H_6O.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Mol. festem $NaNO_2$ in eine 60—70° warme Lösung von 1 Thl. m-Nitrobenzolazo-β-Amidonaphtalin $C_6H_4(NO_2).N_2.C_{10}H_6.NH_2$ in 70 Thln. Eisessig (MELDOLA, EAST, *Soc.* 53, 465). Bei 12stündigem Kochen von m-Nitrobenzolazo-β-Naphtol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (M., E.). — Rothe, haarförmige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161—162°. Wird durch 1 Mol. alkoholischen Alkalis in Essigsäure und m-Nitrobenzolazo-β-Naphtol zerlegt.

Benzoat $C_{23}H_{15}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_{10}H_6.O.C_7H_5O$. *Bildung.* Man trägt gepulvertes Natriumnitrit in ein geschmolzenes Gemisch aus m-Nitrobenzolazo-β-Naphtylamin und überschüssiger Benzoësäure ein (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* 55, 116). Entsteht leichter aus m-Nitrobenzolazo-β-Naphtol mit Natriumbenzoat und Benzoylchlorid (M., M.). — Dunkelorangerothe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol.

c. p-Nitrobenzolazo-β-Naphtol. *Bildung.* Aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und β-Naphtol (MELDOLA, *Soc.* 47, 662). Aus p-Nitrobenzolazo-β-Naphtylamin und HNO_2 (MELDOLA, EAST, *Soc.* 53, 466). — Orangebraune, metallglänzende Tafeln (aus Toluol). Schmelzp.: 249°. Unlöslich in Alkohol, mäfsig löslich in heifsem Eisessig. Unlöslich in wässeriger Kalilauge, löslich in alkoholischem Kali.

Acetat $C_{18}H_{13}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_{10}H_6.OC_2H_3O$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Mol. $NaNO_2$ in die Lösung von 1 Thl. m-Nitrobenzolazo-β-Naphtylamin in 150 Thln. Eisessig (MELDOLA, EAST, *Soc.* 53, 466). — Flache, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Wird durch (1 Mol.) alkoholisches Kali leicht verseift.

Benzolazonaphtolsulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2SO_4$. a. m-Benzolsulfonsäureazo-α-Naphtol $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von α-Naphtol mit m-Diazobenzolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 11, 2197). — Sehr kleine, schwarzgrüne Blättchen. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol.

b. p-Benzolsulfonsäureazo-α-Naphtol $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* In eine Lösung von 40 g Sulfanilsäure in 12 g Soda und 1 l Wasser giefst man die Lösung von 20 g KNO_2 in 800 ccm Wasser und von 24 g H_2SO_4 in 800 ccm Wasser und fügt die Lösung von 33 g α-Naphtol in 26 g KOH und 2½ l kalkfreiem Wasser hinzu. Durch NaCl wird das Natriumsalz ausgefällt und dieses aus kochendem Wasser umkrystallisirt (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 60). — Wird von salzsaurem Zinnchlorür in α-Amido-α-Naphtol und Sulfanilsäure zerlegt. — Das Natriumsalz krystallisirt in scharlachrothen Nadeln. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 184. Wird in der Färberei als Tropaeolin 000 Nr. 1 oder Orange I benutzt.

c. m-Benzolsulfonsäureazo-β-Naphtol. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkalischen Lösung von β-Naphtol mit m-Diazobenzolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 11, 2197). — Rothe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. — $Ba(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2 + 5H_2O$. Gelbrothe, goldglänzende Schuppen; sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

d. p-Benzolsulfonsäure-β-Naphtol. *Bildung.* Aus β-Naphtol und p-Diazobenzolsulfonsäure (GRIESS). Absorptionsspektrum des Natriumsalzes: HARTLEY, *Soc.* 51, 187. Das Natriumsalz wird in der Färberei benutzt als Tropaeolin 000 Nr. 2, MANDARIN oder POIRRIER's Orange Nr. II (*B.* 11, 2198).

e. Benzolazo-α-Naphtolsulfonsäure $C_6H_5.N:N.C_{10}H_5(OH).SO_3H$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Vermischen einer Lösung des Natriumsalzes der α-Naphtolsulfonsäure mit Anilinnitrat und Kaliumnitritlösung (HOFMANN, *B.* 10, 1380). — Die freie Säure krystallisirt, aus alkoholischer Salzsäure, in braunrothen, feinen Nadeln. — $Ag.C_{16}H_{11}N_2SO_4$. Rothe Nadeln.

Einen nach der Formel $Na.C_{16}H_{11}N_2SO_4$ zusammengesetzten käuflichen Farbstoff hielt HOFMANN für das Natriumsalz der obigen Benzolazonaphtolsulfonsäure. Die freie Säure bildete braunrothe Nadeln, die sich nicht in Aether lösten, aber ziemlich leicht in Wasser und noch leichter in Alkohol. — Das in ziegelrothen Nadeln krystallisirende Silbersalz war $Ag.C_{16}H_{11}N_2SO_4$; das schwer lösliche, krystallinische Baryumsalz $Ba(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2$ zusammengesetzt.

GRIESS (*B.* 11, 2198) glaubt, dass die von HOFMANN analysirte Handelswaare POIRRIER's „Orange II" $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$ war (s. o.).

f. Benzolazo-β-Naphtolsulfonsäure $C_6H_5.N:N.C_{10}H_5(OH).SO_3H$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Diazobenzolnitrat in eine alkalische Lösung von β-Naphtolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 11, 2197). — Rothbraune Nädelchen von goldgrünem Flächenschimmer. Mäfsig löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{16}H_{11}N_2SO_4)_2$. Gelbrothe Warzen; sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

Naphtoldibromazobenzolsulfonsäure $C_{16}H_{10}Br_2N_2SO_4 = SO_3H.C_6H_2Br_2.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Aus Dibrom-p-Diazobenzolsulfonsäure und β-Naphtol (STEBBINS, *Am. Soc.* 2, 246). — Die freie Säure ist ziemlich löslich in heifsem Wasser.

β-Naphtolazonitrobenzolsulfonsäure $C_{16}H_{11}N_3SO_6 = OH.C_{10}H_6.N_2.C_6H_3(NO_2).SO_3H$. *Bildung.* Aus dem Diazoderivat der a-o-Nitro-m-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NH_2:NO_2 = 1:3:6$) und β-Naphtol (EGER, *B.* 22, 848). — $Na.C_{16}H_{10}N_3SO_6$ (bei 120°). Grün und roth schillernde Blättchen. Löst sich in Natronlauge mit violetter Farbe und wird daraus durch Essigsäure gefällt.

p-Benzolsulfonsäureazo-β-Naphtolsulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2S_2O_7 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5(OH).SO_3H$. *Darstellung.* Durch Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in eine alkalische Lösung von β-Naphtol (GRIESS, *B.* 11, 2198). — Gelbrothe, krystallinische Masse; in jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol löslich. Das Natronsalz wird als

gelber Farbstoff benutzt. — $Ba.C_{16}H_{10}N_2S_2O_7 + 7^1/_2H_2O$. Tief orangerothe, mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Benzolazo-β-Naphtoldisulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2S_2O_7 = C_6H_5.N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von Diazobenzolnitrat in eine alkalische Lösung von β-Naphtoldisulfonsäure (STEBBINS, *Am. Soc.* 2, 244). — Metallglänzende Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 196. Zerfällt, mit Sn und HCl, in Anilin und Amidonaphtoldisulfonsäure. — $Na_2.C_{16}H_{10}N_2S_2O_7$. Kleine, orangerothe, metallgrün glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Orangefarbene Blättchen, wenig löslich in Wasser.

m-Nitrobenzolazo-β-Naphtodisulfonsäure $C_{16}H_{11}N_3S_2O_9 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Das Natriumsalz $Na_2.C_{16}H_9N_3S_2O_9$ entsteht beim Versetzen einer alkalischen Lösung von β-Naphtoldisulfonsäure mit m-Nitrodiazobenzol und Fällen der Lösung mit NaCl (STEBBINS, *J.* 1881, 489). — Das Natriumsalz ist ein gelber, in Wasser löslicher Farbstoff.

Amidobenzolazonaphtoldisulfonsäure $C_{16}H_{13}N_3S_2O_7 = NH_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Trägt man Diazoacetanilid (dargestellt durch Azotiren von Amidoacetanilid) in eine alkalische Lösung von β-Naphtoldisulfonsäure ein, so erhält man goldglänzende Blättchen eines scharlachrothen Farbstoffes $NH(C_2H_3O).C_6H_4.N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$ (NIETZKI, *B.* 17, 344). Durch Kochen desselben mit verdünnter H_2SO_4 gewinnt man daraus die Amidobenzolazonaphtoldisulfonsäure (NIETZKI, *B.* 17, 1350). — Braungelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser. Die wässerige Lösung ist gelbroth, färbt aber Seide und Wolle dunkelbordeauxroth. Löslich in wenig Alkali mit kirschrother, in viel Alkali mit violetter Farbe, in Vitriolöl mit scharlachrother Farbe. Liefert, mit salpetriger Säure, ein Diazoderivat, aus welchem, durch eine alkalische Lösung von Naphtoldisulfonsäure, die Verbindung $C_6H_4[N_2.C_{10}H_4(OH).SO_3H]_2$ hervorgeht.

p-Benzolsulfoazo-β-Naphtoldisulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2S_3O_{10} = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in alkalische Naphtoldisulfonsäurelösung (STEBBINS). — Orangefarbene Blätter, sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt, mit Sn und HCl, in p-Anilinsulfonsäure und Amidonaphtoldisulfonsäure. — $Na_3.C_{16}H_9N_2S_3O_{10}$. Orangefarbenes Pulver, äufserst löslich in Wasser.

α-Naphtoldisazobenzol $C_{22}H_{16}N_4O = OH.C_{10}H_5\langle^{N_2.C_6H_5}_{N_2.C_6H_5}$ $(OH:N_2:N_2 = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Eingiefsen von 2 Mol. Diazobenzolchlorid in eine schwach alkalisch gehaltene Lösung von (1 Mol.) α-Naphtol (KROHN, *B.* 21, 3240). Man kocht den erhaltenen Niederschlag mit verdünntem Alkali und krystallisirt ihn aus Anilin um. — Feine, dunkelgrüne Nadeln. Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in Alkohol, Ligroïn und Eisessig, leicht in Aether, Benzol und in siedendem Anilin, sehr leicht in $CHCl_3$. Wird von Sn und HCl in Anilin und Diamido-α-Naphtol zerlegt.

Benzoldisazobenzol-β-Naphtol (Benzol-Azobenzol-Azonaphtol) $C_{22}H_{16}N_4O = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$. *Darstellung.* Durch Zusammenbringen einer aus Amidoazobenzol, $NaNO_2$ und HCl bereiteten Lösung von Diazoazobenzol mit einer alkalischen β-Naphtollösung (NIETZKI, *B.* 13, 1838). — Ziegelrothes Pulver. Krystallisirt aus heifsem Eisessig in metallgrünglänzenden, braunen Blättchen. Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Eisessig. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in Amidonaphtol, Anilin und p-Phenylendiamin.

m-Nitrobenzol-p-Azobenzol-β-Azonaphtol $C_{22}H_{15}N_5O_3 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$. *Bildung.* Beim Eintragen des Diazosalzes von m-Nitrobenzol-p-Azoanilin in eine alkalische Lösung von β-Naphtol (MELDOLA, *Soc.* 45, 113). Der erhaltene Niederschlag wird in alkoholischem Natron gelöst, daraus durch HCl gefällt und aus Toluol umkrystallisirt. — Orangefarbene, metallgrünlichglänzende, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 217—218°. Wenig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Toluol.

p-Dimethylanilin-Azobenzol-Azonaphtol $C_{24}H_{21}N_5O = N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. a. α-Naphtolderivat. *Bildung.* Beim Versetzen des Diazosalzes von p-Amidobenzol-p-Azodimethylanilin mit einer alkalischen Lösung von α-Naphtol (MELDOLA, *Soc.* 45, 110). — Amorphes, bronzefarbenes Pulver (aus Toluol). Wenig löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Zersetzt sich gegen 200°.

b. β-Naphtolderivat. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von p-Anilinazodimethylanilin $NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ in verdünnter HCl mit (1 Mol.) $NaNO_2$, und dann mit einer kalten, alkalischen Lösung von β-Naphtol. Der gebildete Niederschlag wird in kochendem, alkoholischem Natron gelöst, daraus mit Wasser gefällt und hierauf nach einander aus Eisessig und Toluol krystallisirt (MELDOLA, *Soc.* 45, 109). — Bronzegrüne Nadeln. Schmelzp.: 209—210°. Wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in heifsem Eisessig, Benzol und $CHCl_3$ mit tiefrother Farbe. Leicht löslich in alkoholischem

Kali. Die alkoholische Lösung wird durch HCl grün gefärbt. Die Lösung in Vitriolöl ist grün und wird auf Zusatz von Wasser blau, dann violett und zuletzt braun, wobei zugleich Fällung erfolgt.

Diphenylaminazo-p-Benzolazo-β-Naphtol $C_{28}H_{21}N_5O = NH(C_6H_5).C_6H_4.N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Man löst p-Amidobenzol-Azodiphenylamin $NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH(C_6H_5)$ in Alkohol, giebt HCl und dann, unter guter Kühlung, (1 Mol.) Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser hinzu. Die erhaltene Lösung gieſst man in eine alkalische Lösung von (1 Mol.) β-Naphtol (MELDOLA, *Soc.* 43, 441). — Bronzeglänzende Tafeln (aus heiſsem Eisessig). Schmelzp.: 203—204°. Wenig löslich in kochendem Alkohol, leicht in Benzol mit rother Farbe. Sehr leicht löslich in alkoholischem Kali mit rother Farbe; die verdünnte Lösung wird auf Zusatz von HCl blau.

Aethyldiphenylaminazo-p-Benzolazo-β-Naphtol $C_{30}H_{25}N_5O = N(C_2H_5)(C_6H_5).C_6H_4.N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$. *Bildung.* Man vermischt die wässerige Lösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid mit der alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Aethylphenylamin und behandelt das resultirende Produkt mit alkoholischem Schwefelammonium. Es resultirt die amorphe Verbindung $N(C_2H_5)(C_6H_5).C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$, welche man mit salpetriger Säure behandelt; der gebildete Diazokörper wird mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol vermischt (MELDOLA, *Soc.* 45, 111). — Amorphes, dunkelbronzefarbenes Pulver. Leicht löslich in alkoholischem Kali mit rother Farbe, in Vitriolöl mit dunkelindigblauer Farbe. Löslich in Alkohol und Benzol.

Sulfonsäure $C_{22}H_{16}N_4SO_4 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Darstellung.* Aus dem Diazoderivat der Amidoazobenzolsulfonsäure und β-Naphtol (NIETZKI, *B.* 13, 1838). — Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Zerfällt, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Amidonaphtol und Amidoazobenzolsulfonsäure. — $Na.C_{22}H_{15}N_4SO_4$ (bei 130°). Rothe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem. Wird nur von koncentrirter Salzsäure zerlegt. — Das Calcium- und Baryumsalz sind unlöslich.

Disulfonsäure $C_{22}H_{16}N_4S_2O_7 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(SO_3H).N_2.C_{10}H_6.OH$. *Darstellung.* Aus dem Diazoderivat der Amidoazobenzoldisulfonsäure und β-Naphtol (NIETZKI). — Verhält sich ganz wie die Monosulfonsäure. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 194. — $Na_2.C_{22}H_{14}N_4S_2O_7$ (bei 130°). Haarfeine, hochrothe Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich und daraus durch NaCl fällbar. Wird beim Trocknen unter Wasserverlust braun.

Die Natriumsalze der Mono- und Disulfonsäure werden als rother Farbstoff (Biebricher Scharlach) verwendet.

Benzolsulfonsäuredisazobenzol-β-Naphtolsulfonsäure $C_{22}H_{16}N_4S_2O_7 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5(OH).SO_3H$. *Bildung.* Aus Diazo-Azobenzolsulfonsäure und β-Naphtol-α-Sulfonsäure. — Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 195. Das Natriumsalz findet in der Färberei als Croceïnscharlach 3 B Verwendung.

Benzoldisazonaphtol $C_{26}H_{18}N_4O_2 = C_6H_4(N_2.C_{10}H_6.OH)_2$. *Bildung.* Man versetzt ein esalzsaure Lösung von p-Amidobenzol-Azonaphtol $C_6H_4(NH_2).N_2.C_{10}H_6.OH$ mit (1 Mol.) $NaNO_2$ und dann mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol (MELDOLA, *Soc.* 47, 664). — Kleine, metallgrüne Nadeln (aus Anilin). Schmilzt oberhalb 275°. Unlöslich in Alkohol und in wässeriger Kalilauge, löslich in alkoholischer Kalilauge. Schwer löslich in heiſsem Toluol, leichter in kochendem Anilin.

Toluolazonaphtol $C_{17}H_{14}N_2O = CH_3.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. a. o-Toluolazo-α-Naphtol. *Bildung.* Man gieſst die Lösung von 21 g o-Diazotoluolsulfat in 30 g Wasser in eine Lösung von 14 g α-Naphtol in 50 g Alkohol, läſst einige Zeit stehen und filtrirt dann. Der Niederschlag wird in verdünnter Natronlauge gelöst, daraus durch HCl gefällt und dann aus Benzol und hierauf aus Alkohol (von 66%) umkrystallisirt (ZINCKE, RATHGEN, *B.* 19, 2488). Beim Versetzen einer Lösung von α-Naphtochinon in viel Eisessig mit (etwas mehr als 1 Mol.) salzsaurem o-Tolylhydrazin, gelöst in Wasser, und hierauf mit viel koncentrirter Salzsäure (ZINCKE, RATHGEN). — Rothe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 144—146°. Leicht löslich mit dunkelrother Farbe in Alkohol, Eisessig und Benzol, weniger in Ligroïn. Die Lösungen werden auf Zusatz starker Säuren blau. Salpetersäure erzeugt Dinitro-α-Naphtol.

Methyläther $C_{18}H_{16}N_2O = C_7H_7.N_2.C_{10}H_6.OCH_3$. *Bildung.* Aus o-Toluolazonaphtol, KOH, CH_3J und Holzgeist (ZINCKE, RATHGEN, *B.* 19, 2489). — Rothbraune, goldglänzende Nadeln. Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Aethyläther $C_{19}H_{18}N_2O = C_7H_7.N_2.C_{10}H_6.OC_2H_5$. Rothe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 94° (ZINCKE, RATHGEN).

b. p-Toluolazo-α-Naphtol. *Bildung.* Wie Benzolazonaphtol (ZINCKE, RATHGEN, *B.* 19, 2486). Man reinigt das Produkt durch Lösen in heiſsem, alkalihaltigem Alkohol und Fällen der heiſsen Lösung durch Essigsäure. Entsteht auch beim Versetzen einer Lösung von

α-Naphtochinon in viel Eisessig mit (etwas mehr als 1 Mol.) salzsaurem p-Tolylhydrazin, gelöst in Wasser (ZINCKE, RATHGEN). — Dunkelrothe, metallglänzende Flitter (aus Nitrobenzol). Schmilzt bei 208° unter starkem Aufschäumen. Leicht löslich in Aceton, heifsem Nitrobenzol und Anilin; schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Löslich in kalter, verdünnter Natronlauge; beim Erwärmen scheidet sich eine unlösliche Verbindung ab. Salpetersäure erzeugt Dinitro-α-Naphtol. — $C_{17}H_{14}N_2O.HCl$. Bläulich grüne, metallglänzende Blättchen. Wird durch Wasser langsam zersetzt, rasch durch Alkohol oder Essigsäure. — $C_{17}H_{14}N_2O.HBr$.

Methyläther $C_{18}H_{16}N_2O = C_7H_6.N_2.C_{10}H_6.OCH_3$. *Bildung.* Aus p-Toluolazonaphtol, NaOH, CH_3J und Holzgeist (ZINCKE, RATHGEN, *B.* 19, 2488). — Schmelzp.: 103—104°. Liefert mit HCl ein in kantharidengrünen Nadeln krystallisirendes Salz, das nach dem Abfiltriren rasch roth wird.

Aethyläther $C_{19}H_{18}N_2O = C_7H_7.N_2.C_{10}H_6.OC_2H_5$. Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127° (ZINCKE, RATHGEN).

Acetat $C_{19}H_{16}N_2O_2 = C_7H_7.N_2.C_{10}H_6.O.C_2H_3O$. Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 101—102° (ZINCKE, RATHGEN).

c. o-Toluolazo-β-Naphtol. *Bildung.* Aus o-Diazotoluolsulfat und β-Naphtol (ZINCKE, RATHGEN, *B.* 19, 2491). Aus o-Diazoamidotoluol und geschmolzenem β-Naphtol (FISCHER, WIMMER, *B.* 20, 1580). — Feine rothe, goldglänzende Nadeln oder Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 131° Unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge. Bildet mit Säuren sehr unbeständige Salze. Liefert mit Brom ein Monobromderivat. Salpetersäure erzeugt Dinitro-β-Naphtol.

d. p-Toluolazo-β-Naphtol. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolsulfat und β-Naphtol (ZINCKE, RATHGEN, *B.* 19, 2490). Aus p-Amidoazotoluol und geschmolzenem β-Naphtol (FISCHER, WIMMER, *B.* 20, 1580). — Granatrothe, dicke Nadeln oder Tafeln mit grünem Metallglanze (aus Eisessig). Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton. Unlöslich in verdünnter Natronlauge. Liefert mit Brom ein Dibromderivat. Salpetersäure erzeugt Dinitro-β-Naphtol.

Bromtoluolazonaphtol $C_{17}H_{13}BrN_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von o-Toluolazo-β-Naphtol mit Brom (ZINCKE, RATHGEN). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 167°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Dibromtoluolazonaphtol $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von p-Toluolazo-β-Naphtol mit Brom (ZINCKE, RATHGEN, *B.* 19, 2490). — Feine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 190°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig.

p-Toluolazo-β-Naphtoldisulfonsäure $C_{17}H_{14}N_2S_2O_7 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolnitrat und Naphtoldisulfonsäure (STEBBINS, *Am. Soc.* 2, 244). — Rothe Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Na_2.A$. Rothbraunes Krystallpulver. — Ba.Ā. Rothes Krystallpulver, wenig löslich in Wasser.

β-Naphtolazo-p-Acetamidotoluol $C_{19}H_{17}N_3O_2 = CH_3.C_6H_3(NH.C_2H_3O).N_2.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Durch Behandeln von op-Acettoluylendiamin mit salpetriger Säure und dann mit β-Naphtol, wie bei Phenolazoamidotoluol (WALLACH, *B.* 15, 2830). — Roth. Schmelzp.: 275—276°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$ + Alkohol.

Toluol-o-Azodimethylanilin-p-Azo-β-Naphtol $C_{25}H_{23}N_5O = N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2[2].C_6H_3(CH_3)[1].N_2.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Aus p-Amidotoluol-o-Azodimethylanilin, HNO_2 und β-Naphtol (WALLACH, *A.* 234, 358). — Rothe Nädelchen (aus CHCl). Schmilzt bei etwa 244°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem $CHCl_3$.

Disazoverbindungen $C_{24}H_{20}N_4O = CH_3.C_6H_3\left\langle{N:N.C_6H_4.CH_3 \atop N:N.C_{10}H_6.OH}\right.$. a. p-Toluol-α-Naphtolderivat. *Bildung.* Man versetzt eine erkaltete Lösung von 5 g Amido-p-Azotoluol in 50 g Alkohol und 5 g konc. HCl allmählich mit der Lösung von 1,6 g $NaNO_2$ in 8 g H_2O, fügt die alkoholische Lösung von 3 g α-Naphtol hinzu und fällt mit koncentrirter Natronlauge. Der Niederschlag wird durch Essigsäure zerlegt und die freie Disazoverbindung aus Anilin umkrystallisirt (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 1178). — Braunrothe Nädelchen (aus Anilin). Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Lösungsmitteln. Löst sich leicht in verdünnter alkoholischer Natronlauge mit violettrother Farbe, unlöslich in wässeriger Natronlauge. Wird von $SnCl_2$ in Amidonaphtol und Toluolazimidotoluol $C_{14}H_{13}N_3$ (S. 1150) zerlegt.

b. o-Toluol-β-Naphtolderivat. *Bildung.* Aus dem Diazoderivat des o-Amidoazotoluols (CH_3:N—N:CH_3:NH_2 = 2 : 1—1′ : 3 : 4′), β-Naphtol und Natronlauge (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 1182). — Tiefrothe Nadeln. Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol.

c. p-Toluol-β-Naphtolderivat. *Bildung.* Aus dem Diazoderivat des p-Amidoazotoluols (CH_3 : N — N : CH_3 : NH_2 = 4 : 1 — 1′ : 3′ : 6′), β-Naphtol und Natronlauge (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 1179). — Tiefrothe lange, vierseitige Prismen, mit intensivem

Metallglanz (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 177°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton, Ligroïn und alkoholischer Natronlauge, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von SnCl in Amido-β-Naphtol, p-Toluidin und m-p-Toluylendiamin zerlegt.

Naphtolazoxylolsulfonsäure $C_{18}H_{16}N_2SO_4 = SO_3H.C_6H_2(CH_3)_2.N_2.C_{10}H_6.OH$. a. Derivat des α-Naphtols. *Bildung.* Aus Diazoxylolsulfonsäure und α-Naphtol (STEBBINS, *J.* 1881, 490). — Wird aus der alkalischen Lösung, durch HCl, als ein brauner flockiger, in Wasser löslicher Niederschlag erhalten.

b. β-Naphtolazo-m-Xylolsulfonsäuren ($CH_3 : CH_3 : N_2 : SO_3H = 1:3:4:6$). *Bildung.* Aus dem Diazoderivat der m-Xylolsulfonsäure und β-Naphtol (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 139). — Grüne, metallglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem.

c. β-Naphtolazo-p-Xylolsulfonsäure. *Bildung.* Durch Vermischen der Lösungen von Diazo-p-Xylolsulfonsäure und β-Naphtol (STEBBINS, *Am. Soc.* 2, 447). — Bronzeglänzende, mikroskopische Nadeln. — Das Natriumsalz bildet kleine, röthliche Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Feine, rothe Nadeln.

d. Xylolazo-β-Naphtolsulfonsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.N_2.C_{10}H_5(OH).SO_3H$. *Bildung.* Aus Diazoxylolchlorid und β-Naphtol-α-Sulfonsäure, in sehr koncentrirten Lösungen (G. SCHULTZ, *B.* 17, 461). — Rothe Nadeln.

p-Nitrobenzolazo-m-Xylolazo-β-Naphtol $C_{24}H_{19}N_5O_3 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_2(CH_3)_2.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von p-Nitrobenzolazoamido-m-Xylol $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_2(CH_3)_2.NH_2$ mit der Lösung von (1 Mol.) $NaNO_2$ in wenig Wasser, säuert die abgekühlte Lösung mit HCl an und gieſst die Lösung, so wie sie klar geworden ist, in eine alkalische Lösung von (1 Mol.) β-Naphtol (MELDOLA, *Soc.* 43, 434). — Kleine, metallgrüne Nadeln (aus kochendem Anilin). Schmelzp.: 278°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Löslich in kochendem Toluol und Nitrobenzol mit rother Farbe.

β-Naphtolazo-p-Benzolazo-m-Xylolazo-β-Naphtol $C_{34}H_{26}N_6O_2 = OH.C_{10}H_6.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_2(CH_3)_2.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Darstellung.* Man versetzt eine abgekühlte Lösung von p-Amidobenzolazoamido-m-Xylol $NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_2(CH_3)_2.NH_2$ in verdünnter HCl allmählich mit (2 Mol.) Natriumnitrit und gieſst die Lösung allmählich in eine alkalische Lösung von β-Naphtol (MELDOLA, *Soc.* 43, 439). — Kleine, grüne Nadeln (aus kochendem Xylol). Unlöslich in Alkohol und Eisessig; löslich in heiſsem, alkoholischem Kali mit violettblauer Farbe.. Löst sich in Xylol mit violetter Farbe.

Nitropseudocumolsulfonsäureazo-β-Naphtol $C_{19}H_{17}N_3SO_6 + 2H_2O = (CH_3)_3.C_6(NO_2)(SO_3H).N_2.C_{10}H_6.OH + 2H_2O = C_6[CH_3.NO_2.CH_3.CH_3.SO_3H.N_2...]$. *Bildung.* Beim Uebergieſsen des Diazoderivates der Nitropseudocumidinsulfonsäure mit einer Lösung von β-Naphtol in verdünnter Kalilauge (MAYER, *B.* 20, 2067). Man fällt die Lösung durch NaCl und zerlegt das gefällte Salz durch HCl. — Orangefarbene, metallglänzende Blättchen (aus verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_{19}H_{16}N_3SO_6)_2$. Rother, flockiger Niederschlag, der aus heiſser, verdünnter Essigsäure in rothen, metallglänzenden Blättchen krystallisirt.

Naphtalinazonaphtol (Oxyazonaphtalin) $C_{20}H_{14}N_2O = C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6.OH$. a. α-Naphtolderivat. *Bildung.* Beim Eintragen von salzsaurem α-Diazonaphtalin in eine Lösung von α-Naphtolnatrium (F. FRANKLAND, *Soc.* 37, 752). — Dunkelcarminrothes Pulver.

b. β-Naphtolderivat. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Amidoazonaphtalin $NH_2.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_7$ mit salpetriger Säure; aus β-Diazonaphtalin und β-Naphtol (NIETZKI, GOLL, *B.* 19, 1282). — Rothbraune Nadeln (aus Anilin + Alkohol). Schmelzp.: 176°. Sublimirt in goldglänzenden Nädelchen. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe.

α-Naphtolsulfonsäureazo-β-Naphtol $C_{20}H_{14}N_2SO_4 = SO_3H.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Durch Eintragen von Diazonaphthionsäure in eine alkalische Lösung von β-Naphtol (GRIESS, *B.* 11, 2199). — Kleine, rothbraune Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 197. Die Salze werden als rother Farbstoff benutzt (Echtroth, Roccellin). Ein Gemisch von 7 Thln. des Natronsalzes dieser Säure mit 3 Thln. des Natronsalzes der β-Naphtolazo-p-Benzolsulfonsäure (Tropäolin 000 Nr. 2) bildet das käufliche „rouge français" (MILLER, *B.* 13, 268). — $Ba(C_{20}H_{13}N_2SO_4)_2$. Wird durch Fällen der Säure mit $BaCl_2$ als braunrother, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten (GRIESS).

β-Naphtolazonaphtalin-α-Disulfonsäure $C_{20}H_{14}N_2S_2O_7 = (SO_3H)_2.C_{10}H_5.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Aus dem Diazoderivat der α-Naphtylamin-α-Disulfonsäure und β-Naphtol (ALÉN, Privatmittheilung). — Mikroskopische Nadeln. Die Lösungen sind intensiv blutroth. — $Ba.C_{20}H_{12}NS_2O_7 + 7H_2O$. Braunrothe, mikroskopische Nadeln. Löst sich schwer, selbst in kochendem Wasser. Verliert bei 100° $5H_2O$.

Nitrobenzol-Azonaphtalin-Azonaphtol $C_{26}H_{17}N_5O_3 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_6.OH$. a. m-Nitrobenzolazo-α-Naphtalinazo-α-Naphtol. *Darstellung.* Wie bei der isomeren Verbindung des β-Naphtols (s. u.) (MELDOLA, *Soc.* 45, 116). — Dunkles, amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in Alkohol, löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Toluol mit rother Farbe.

b. m-Nitrobenzolazo-α-Naphtalinazo-β-Naphtol *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von m-Nitrobenzolazo-α-Amidonaphtalin mit einer kleinen Menge $NaNO_2$, gelöst in Wasser, und dann mit HCl bis zur deutlich sauren Reaktion, lässt ½ Stunde stehen und giebt dann wieder etwas $NaNO_2$ und HCl hinzu. Man wiederholt diesen Zusatz von $NaNO_2$ und HCl alle halbe Stunden, bis 1 Mol. $NaNO_2$ verbraucht ist und gieſst dann die Lösung in eine alkalische Lösung von β-Naphtol. Der erhaltene Niederschlag wird erst aus Anilin und dann aus Toluol umkrystallisirt (MELDOLA, *Soc.* 45, 115). — Dunkelbronzefarbene, mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich bei 245°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol oder Eisessig. Löst sich mit violetter Farbe in $CHCl_3$ und in heiſsem Anilin.

β-Naphtolazo-p-Benzolazo-α-Naphtalinazo-β-Naphtol $C_{36}H_{24}N_6O_2 = OH.C_{10}H_6.N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Man versetzt eine salzsaure Lösung von p-Amidobenzolazo-α-Naphtylamin mit (2 Mol.) $NaNO_2$ und gieſst die erhaltene Lösung in eine alkalische Lösung von β-Naphtol (MELDOLA, *Soc.* 43, 437). Hierbei entstehen zwei isomere Modifikationen, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Anilin unterscheiden; die α-Modifikation ist in Anilin viel schwerer löslich.

α-Modifikation. Kleine, metallgrüne Nadeln (aus heiſsem Anilin). Schmilzt oberhalb 295°. Unlöslich in kochendem Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Sehr schwer löslich in alkoholischem Kali mit blauer Farbe. Die Lösung in kochendem Nitrobenzol ist violettroth und wird beim Erkalten violettblau.

β-Modifikation. Amorph. Löst sich in kochendem Eisessig; die Lösung ist in der Hitze violett und wird beim Erkalten blau. Löst sich leicht in alkoholischem Kali mit violetter Farbe.

Naphtol-Azodiphenylsulfonsäure $C_{22}H_{16}N_2SO_4 = OH.C_{10}H_6.N_2.C_{12}H_8.SO_3H$. a. α-Naphtolderivat. *Bildung.* Man bereitet aus p-Amidodiphenylsulfonsäure $NH_2.C_{12}H_8.SO_3H$ (mit KNO_2 und HCl) ein Diazoderivat und versetzt dieses mit einer Lösung von α-Naphtol in Soda (CARNELLY, SCHLESELMANN, *Soc.* 49, 383). — $Na.C_{22}H_{15}N_2SO_4$. Dunkelrothbrauner Niederschlag. Färbt Seide und Wolle tiefdunkelbraun. — $Ba.\bar{A}_2$. Dunkelbrauner Niederschlag.

b. β-Naphtolderivat. *Bildung.* Aus dem Diazoderivat der p-Amidodiphenylsulfonsäure $NH_2.C_{12}H_8.SO_3H$ und β-Naphtol (gelöst in Soda) (CARNELLEY, SCHLESELMAN, *Soc.* 49, 383). — $Na.C_{22}H_{15}N_2SO_4$. Siegellackrother Niederschlag. Wenig löslich in kaltem Wasser. Färbt Seide und Wolle glänzend gelb. — $Ba.\bar{A}_2$. Rother Niederschlag.

I. Derivate der Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Derivate des Resorcins.

Azoresorcin s. Bd. II, S. 596.

Resorcin-Azoresorcindiäthyläther $C_{16}H_{18}N_2O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_3(OH)_2$. a. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Diazoresorcindiäthylätherchlorid $(C_2H_5O)_2.C_6H_3.N_2Cl$ und Resorcin, wie das isomere p-Derivat (PUKALL, *B.* 20, 1151). — Schwach rothgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 182,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether mit schwach braunrother Farbe. Löslich in koncentrirter Kalilauge mit rothgelber Farbe.

b. p-Derivat. *Bildung.* Beim Vermischen einer wässerigen Lösung von p-Diazoresorcindiäthylätherchlorid $(C_2H_5O)_2.C_6H_3.N_2Cl$ mit Resorcin (PUKALL, *B.* 20, 1144). Man versetzt die Lösung mit überschüssigem Natron und fällt dann durch HCl. — Grünschillernde, kurze, rothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 193,5°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien.

Thiazol-Azoresorcin $C_9H_7N_3SO_2 = \begin{matrix} CH.N \\ \vdots \\ CH.S \end{matrix} \!\!>\! C.N:N.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Eine Lösung von Amidothiazol in verdünnter HCl wird bei 0° mit HNO_2 gesättigt, die überschüssige salpetrige Säure durch Einblasen von Luft entfernt und dann in eine wässerige Resorcinlösung eingetragen (TRAUMANN, *A.* 249, 40). — Braune, kupferglänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Löst sich in NH_3 mit dunkelrother Farbe.

Benzolazoresorcin (α-Dioxyazobenzol) $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Das o- und p-Derivat entstehen beim Zusammenbringen von Diazobenzolnitrat mit Resorcin (TYPKE, *B.* 10, 1577; vgl. BAEYER, JÄGER, *B.* 8, 151).

a. α-Derivat. *Bildung.* Entsteht nur in kleiner Menge, neben dem p-Derivat, aus Resorcin und Diazobenzolnitrat (PUKALL, *B.* 20, 1146).

Aethyläther $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH).OC_2H_5$. *Bildung.* Man behandelt rohes Benzolazoresorcin mit KOH,C_2H_5J und Alkohol, filtrirt den Niederschlag ab und verdunstet das Filtrat. Der hierbei verbleibende Rückstand wird mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung erst mit Wasser und dann mit verdünntem Alkali gewaschen. Die alkalische Lösung säuert man mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit kaltem Alkohol (von 40%) behandelt und die alkoholische Lösung durch Wasser gefällt. — Karminrothe, glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 150°. Aufserordentlich löslich in Alkohol und Aether, löslich in Alkalien.

Diäthyläther $C_{16}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Monoäthyläther mit KOH und C_2H_5J (PUKALL, *B.* 20, 1147). — Grofse, rubinrothe, glänzende Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Aether, in heifsem Alkohol und Eisessig.

b. p-Derivat. *Bildung.* Siehe oben. Entsteht auch beim Eintragen von Diazoamidobenzol in geschmolzenes Resorcin (HEUMANN, OECONOMIDES, *B.* 20, 905; B. FISCHER, WIMMER, *B.* 20, 1578). $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + C_6H_4(OH)_2 = C_{12}H_{10}N_2O_2 + C_6H_5.NH_2$. — *Darstellung.* Man versetzt salzsaures Anilin mit 1 Mol. $NaNO_2$, giebt, wenn alle salpetrige Säure verschwunden ist, 1 Mol. Resorcin hinzu und giefst das Gemisch, unter Umrühren, in überschüssige verdünnte Natronlauge ein. Man fällt die Lösung durch HCl (KOSTANECKI, *B.* 21, 3119). — Scheidet sich aus der koncentrirten, alkoholischen Lösung, durch Wasser, in feinen, kurzen dunkelrothen Nadeln aus, die bei 170° schmelzen. Aus einer Lösung von 1 Thl. p-Benzolazoresorcin in 250 Thln. heifsem Alkohol (von 35—40°) scheidet es sich aber, bei langsamem Erkalten, in langen, rothgelben Nadeln ab, die bei 161° schmelzen (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1121; vgl. WALLACH, FISCHER, *B.* 15, 2816). Beide Modifikationen lassen sich in einander überführen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Alkalien mit gelbrother Farbe. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in Anilin und Amidoresorcin. Beim Eintragen von Diazobenzolchlorid in eine alkalische Lösung von Benzolazoresorcin entstehen zwei isomere Benzolazoresorcinazobenzole. Auch beim Zusammenbringen von Resorcin und $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2Cl$ in alkalischer Lösung entstehen zwei isomere Benzolazoresorcinazobenzole (WALLACH, *B.* 15, 24). Salpetrige Säure erzeugt in Nitrosoderivat. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, ein bei 99—100° schmelzendes **Acetylderivat** (W.). — Das unbeständige Ammoniaksalz krystallisirt in fast schwarzen, grünlich schillernden Schuppen oder Blättern; es ist in kaltem NH_3 schwer löslich (R. MEYER, KREIS, *B.* 16, 1329).

Methyläther $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH).OCH_3$. *Bildung.* Aus Benzolazoresorcin, CH_3J und KOH (WILL, *B.* 21, 604). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 114°.

Dimethyläther $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OCH_3)_2$. Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 75° (WILL).

Aethyläther $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH).OC_2H_5$. Alizarinähnliche, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 87° (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1123). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und wässeriger Kalilauge.

Diäthyläther $C_{16}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 70,5° (WILL, PUKALL). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Benzolazotribromresorcin $C_{12}H_7Br_3N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6Br_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine ziemlich koncentrirte, eisessigsaure Lösung von Resorcinazobenzol (TYPKE, *B.* 11, 1578). — Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 186°. Geht bei längerem Stehen mit Eisessig und Brom, schneller beim Kochen damit, in Tribromresorcin über.

Benzolazonitrosoresorcin $C_{12}H_9N_3O_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_2(NO)(OH)_2$. a. Verbindung. $C_6H_5.N_2.C_6H_2(O.N.OH).OH$ (N_2 : O : N.OH : OH = 1 : 2 : 3 : 4 oder 1 : 4 : 3 : 2). *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 1 Mol. p-Benzolazoresorin in verdünnter Natronlauge mit 1 Mol. $NaNO_2$ und giefst das Gemisch, unter Kühlung, in verdünnte H_2SO_4 (KOSTANECKI, *B.* 21, 3109). — Glänzende, bräunlichrothe Blättchen (aus Alkohol). Verpufft bei 168°. Sehr schwer löslich in Aether, wenig in heifsem Wasser, leicht in Benzol und noch leichter in $CHCl_3$. Wird von Sn + HCl in Anilin und v-Diamidoresorcin zerlegt. Färbt mit Eisensalzen gebeizte Zeuge intensiv olivengrün.

b. v-Benzolazonitrosoresorcin. *Bildung.* Beim Eintragen von Diazobenzolchlorid in eine auf 0° abgekühlte Lösung von Nitrosoresorcin in Soda (KOSTANECKI, *B.* 21, 3112). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich unter Schwärzung bei 225°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. Wird von Sn und HCl in Anilin

und v-Diamidoresorcin zerlegt. Färbt sich schwächer als die isomere Verbindung. Mit Eisensalzen gebeizte Zeuge werden hellolivengrün gefärbt.

p-Nitrobenzolazoresorcin $C_{12}H_9N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus p-Nitrodiazobenzolchlorid, Resorcin und Natronlauge (MELDOLA, *Soc.* 47, 660). — Ziegelrothes Pulver. Wenig löslich in kochendem Alkohol oder Toluol; löslich in Alkalien.

p-Amidobenzol-p-Azoresorcin $C_{12}H_{11}N_3O_2 = C_6H_4(NH_2).N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzolazoresorcin und Schwefelammonium, in der Kälte (MELDOLA, *Soc.* 47, 660). — Braun, krystallinisch. Schwer löslich in kochendem Alkohol. — $(C_{12}H_{11}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Braunes, amorphes Pulver. — $(C_{12}H_{11}N_3O_2)_2.H_2SO_4$. Silberglänzende Schuppen.

Resorcinazobenzolsulfonsäuren $C_{12}H_{10}N_2SO_5 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von Resorcin in Aetzkali mit (p- oder m-)Diazobenzolsulfonsäure und giebt, nach kurzem Stehen, Essigsäure hinzu. Es scheidet sich das Kaliumsalz ab, das man umkrystallisirt und durch starke Salzsäure zerlegt (GRIESS, *B.* 11, 2195). Wendet man p-Diazobenzolsulfonsäure an, so bleibt in der Lösung ein Farbstoff $[SO_3K.C_6H_4.N_2]_2.C_6H_2(OH)_2$ (?) (R. MEYER, KREIS, *B.* 16, 1332).

a. m-Derivat. *Bildung.* Aus Resorcin und m-Diazobenzolsulfonsäure. — Feine, gelbrothe Nadeln. Löslich in Wasser. Unlöslich in Aether. Wird von Zinn und Salzsäure in Amidoresorcin und m-Amidobenzolsulfonsäure übergeführt. — $K.C_{12}H_9N_2SO_5$. Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem.

b. p-Derivat (Tropaeolin 0, Resorcingelb, jaune solide). *Bildung.* Aus Resorcin und p-Diazobenzolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 11, 2195). Beim Behandeln von (α-?)Resorcinazobenzol mit Schwefelsäure (WITT, *B.* 11, 2196). — Spitze, rhombische, rubinrothe Blättchen. Erscheint stahlblau im auffallenden Lichte. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 182. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Wird von Zinn und Salzsäure in Amidoresorcin und p-Amidobenzolsulfonsäure gespalten. — $K.C_{12}H_9N_2SO_5$. Rothgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $Ba(C_{12}H_9N_2SO_5)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$.

Resorcindisazobenzol $C_{18}H_{14}N_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N:N \\ C_6H_5.N:N \end{matrix} \rangle C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Entsteht in zwei isomeren Formen beim Eintragen von (1 Mol.) Diazobenzolchlorid in eine Lösung von Resorcinazobenzol in 4 Mol. Kali (WALLACH, *B.* 15, 24). $C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH)_2 + C_6H_5.N_2Cl = (C_6H_5.N_2)_2.C_6H_2(OH)_2 + HCl$. Im Niederschlage befindet sich das Kalisalz der β-Verbindung. Es wird mit HCl digerirt und die freie β-Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt. Das in der wässerigen Lösung enthaltene Kalisalz der α-Verbindung wird durch HCl zerlegt (WALLACH, FISCHER, *A.* 15, 2814). Siehe das v-Derivat. — *Darstellung.* Man diazotirt (2 Mol.) Anilin, giefst 1 Mol. Resorcin hinzu und trägt das Gemisch in verdünntes, überschüssiges Alkali ein (KOSTANECKI, *B.* 21, 3117).

a. (s-)α-Verbindung ($OH:OH:N_2:N_2 = 1:3:4:6$). Braunrothe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 213—215° (W., F.). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$, sehr leicht in Natronlauge. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Wird von Sn + HCl in Anilin und s-Diamidoresorcin zerlegt. Mit HNO_2 entsteht kein Nitrosoderivat.

Diacetylderivat $C_{22}H_{18}N_4O_4 = C_{18}H_{12}N_4(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen der α-Verbindung mit Essigsäureanhydrid (WALLACH, FISCHER). — Hellbraune, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183—184°.

b. β-Verbindung. Rothbraune, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220° (W., F.). In Alkohol und $CHCl_3$ weniger löslich als die α-Verbindung. Unlöslich in wässerigem Kali, löslich mit braunrother Farbe in alkoholischem Kali. Löst sich in Vitriolöl mit indigblauer Farbe. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, kein Acetylderivat.

c. (v-)γ-Verbindung ($OH:N_2:OH:N_2 = 1:2:3:4$). *Bildung.* Entsteht, neben Benzolazoresorcin, beim Vermischen von 1 Mol. Diazobenzolchlorid mit der Lösung von (1 Mol.) Resorcin in (1 Mol.) Kali (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 880; vgl. TYPKE, *B.* 10, 1577). — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 2 Mol. Anilin in 5 Mol. verdünnter HCl mit 2 Mol. $NaNO_2$, fügt (wenn alle freie, salpetrige Säure verschwunden ist) die Lösung von 1 Mol. Resorcin hinzu und giefst das Gemisch in eine verdünnte Lösung von Soda (oder Natriumacetat). Der erhaltene Niederschlag wird aus $CHCl_3$ + Alkohol umkrystallisirt (KOSTANECKI, *B.* 21, 3118). — Grofse, breite Nadeln. Schmelzp.: 220—222°. Leicht löslich in heifsem Chloroform, sehr schwer in Alkohol und in verdünntem Alkali. Die Lösung in koncentrirter Kalilauge und Vitriolöl ist braungelb. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn + HCl, in Anilin und v-Diamidoresorcin. Mit HNO_2 entsteht kein Nitrosoderivat.

Diacetylderivat $C_{22}H_{18}N_4O_4 = (C_6H_5N)_2.C_6H_2(O.C_2H_3O)_2$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 137—138° (L., K., *B.* 17, 881).

Benzol-Azobenzol-Azoresorcin $C_{18}H_{14}N_4O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen, wenn man 1 Mol. Amidoazobenzol und 1 Mol. Resorcin in Alkohol löst, genügend Essigsäure zusetzt und zur klaren, abgekühlten Flüssigkeit die wässerige Lösung von 1 Mol. $NaNO_2$ zugiefst. Nach einigen Stunden wird filtrirt und aus dem Niederschlage die α-Verbindung durch Alkohol ausgezogen (WALLACH, FISCHER, *B.* 15, 2817).

a. α-Verbindung. *Darstellung.* Siehe oben. Man fällt die alkoholische Lösung mit Wasser, nimmt den Niederschlag in Natron auf, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Braunrothes Pulver (aus Alkohol), aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehend. Schmelzp.: 183—184°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löst sich in Natronlauge und Vitriolöl mit karminrother Farbe. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, kein beständiges Acetylderivat.

b. β-Verbindung. Braunes Pulver, das beim Reiben Metallglanz annimmt. Schmelzp.: 215°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und wässeriger Natronlauge. Löst sich in alkoholischem Kali mit blauvioletter Farbe. Vitriolöl färbt sich mit der Verbindung intensiv blau.

p-Dimethylanilinazobenzol-p-Azoresorcin $C_{20}H_{19}N_5O_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen des Diazosalzes von p-Anilinazodimethylanilin $N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$ mit einer alkalischen Resorcinlösung (MELDOLA, *Soc.* 45, 110). — Braunes Pulver. Fast unlöslich in Toluol, wenig löslich in Eisessig. Löslich in heifser Kalilauge.

Resorinazotoluol $C_{13}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$. a. o-Toluolverbindung. *Bildung.* Aus o-Diazotoluolchlorid und Resorcin, in alkalischer Lösung (WALLACH, FISCHER, *B.* 15, 2825). Beim Eintragen von o-Diazoamidotoluol in geschmolzenes Resorcin (FISCHER, WIMMER, *B.* 20, 1579). — Ziegelrothe Krystallnadeln. Schmelzp.: 175 bis 176° (W., F.); 178° (F., W.).

Diacetat $C_{17}H_{16}N_2O_4 = C_{13}H_{10}N_2(C_2H_3O_2)_2$. Orangegelbe Krystallplatten. Schmelzp.: 74—75° (W., F.). Erstarrt schwer.

b. p-Toluolverbindung. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolchlorid und Resorcin, in alkalischer Lösung (WALLACH, *B.* 15, 26, 2821). Beim Erwärmen von p-Diazoamidotoluol mit Resorcin (HEUMANN, OECONOMIDES, *B.* 20, 906). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 183 bis 184°. In Wasser leichter löslich als Resorcinazobenzol. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Alkalien mit orangegelber Farbe. Die alkalische Lösung giebt mit p-Diazotoluolchlorid kein Toluolazoresorcinazotoluol.

Diacetat $C_{17}H_{16}N_2O_4 = C_{13}H_{10}N_2(C_2H_3O_2)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 98° (WALLACH, FISCHER, *B.* 15, 2821).

Resorcindisazotoluol $C_{20}H_{18}N_4O_2 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_2(OH)_2.N_2.C_6H_4.CH_3$. a. o-Derivate. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Mol. o-Diazotoluolchlorid in eine Lösung von (1 Mol.) Resorcinazo-o-Toluol in 4 Mol. Kali entstehen α- und β-Resorcindisazotoluol (WALLACH, FISCHER, *B.* 15, 2825). Trennung wie bei Resorcindisazobenzol.

α-Verbindung. Braunrothe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 194—195°.

β-Verbindung. Aehnelt dem β-Resorcindisazo-p-Toluol.

b. p-Derivate. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolchlorid, Kali und Resorcinazo-p-Toluol (WALLACH, FISCHER).

α-Verbindung. Gelbe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 255—256°. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Chloroform, leicht in siedendem Chloroform.

β-Verbindung. Schwarzbraune, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 202—203°. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Resorcindisazobenzoltoluol $C_{19}H_{16}N_4O_2 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_2(OH)_2.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht in drei isomeren Modifikationen beim Eintragen von Diazobenzolchlorid in eine Lösung von Resorcinazo-p-Toluol in Kalilauge (WALLACH, FISCHER, *B.* 15, 2821). Die β-Verbindung bleibt hierbei, an Kali gebunden, unlöslich zurück. Die alkalische Lösung fällt man mit HCl und trennt die beiden freien α-Verbindungen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemenge von $CHCl_3$ und Alkohol. Die α-Verbindung entsteht nur in geringer Menge. Dieselben drei Verbindungen entstehen auch beim Eintragen von p-Diazotoluolchlorid in eine kalische Lösung von Resorcinbenzol. Es wird hierbei aber nur wenig der α'-Verbindung, dafür aber in überwiegender Menge die α-Verbindung gebildet.

α-Verbindung. Bräunlich goldfarben. Schmelzp.: 195—196°. In $CHCl_3$ + Alkohol löslicher als die α'-Verbindung. Die α- und α'-Verbindung lösen sich in wässriger Kalilauge mit karmoisinrother, in Vitriolöl mit rother Farbe.

Diacetat $C_{23}H_{20}N_4O_4 = C_{19}H_{14}N_4(C_2H_3O_2)_2$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 175—176°.

α'-Verbindung. Bildet die Hauptmenge des in Kali löslichen Reduktionsproduktes. Mussivgoldähnliche Masse (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 241°.

Diacetat $C_{23}H_{20}N_4O_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195—196° (W., F.).

β-Verbindung. Die aus dem Kalisalz abgeschiedene Verbindung ist schwer löslich in Alkohol + $CHCl_3$. Sie löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe. Krystallisirt man die Verbindung aus einem heifsen Gemisch von Alkohol + Chloroform um, so erhält man braunschwarze, mikroskopische Krystalle, die bei 204—206° schmelzen und sich in Vitriolöl mit indigblauer Farbe lösen. Diese Krystalle sind schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$.

Resorcinazoxylol $C_{14}H_{14}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von (1 Mol.) Diazoxylolchlorid und (1 Mol.) Resorcin mit einer wässerigen Lösung von (1 Mol.) Natriumacetat (WALLACH, *B.* 15, 28). Aus Diazoamidoxylol und geschmolzenem Resorcin (FISCHER, WIMMER, *B.* 20, 1579). — Rothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 205—206° (F., W.).

Resorcinazoxylolsulfonsäure $C_{14}H_{14}N_2SO_5 = SO_3H.C_6H_2(CH_3)_2.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Resorcin und Diazoxylolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 11, 2197). — Feine, gelbrothe Nadeln. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, leichter in Alkohol.

Resorcinazocumol $C_{15}H_{16}N_2O_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Cumidin, Resorcin und KNO_2 (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 132). Man behandelt den gebildeten Niederschlag mit verdünntem Alkali, fällt die alkalische Lösung mit Säure und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Das Alkali lässt hierbei eine Verbindung ungelöst, vielleicht Resorcindisazocumol $(OH)_2C_6H_2[N_2.C_6H_2(CH_3)_3]_2$ (?). — Kleine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter lebhafter Zersetzung oberhalb 200°. Löst sich in Vitriolöl mit grünlich gelbbrauner Farbe.

Resorcinazopseudocumol $C_{15}H_{16}N_2O_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Amidopseudocumol, Resorcin und HNO_2 (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 882). Wird von gleichzeitig entstandenem Resorcindisazocumol durch Alkali getrennt. — Kleine, rothe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 199°. Löslich in Natron mit braungelber Farbe. Liefert ein Nitrosoderivat.

Nitrosoderivat $C_{15}H_{15}N_3O_3 = C_9H_{11}.N_2.C_6H_2(NO)(OH)_2 = C_9H_{11}.N_2.C_6H_2(O, N.OH).OH$. *Bildung.* Beim Eintragen einer mit 1 Mol. $NaNO_2$ versetzten, alkalischen Lösung von Resorcinazopseudocumol in verdünnte H_2SO_4 (KOSTANECKI, *B.* 21, 3110). — Braune Blättchen (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich oberhalb 190°.

Resorcindisazopseudocumol $C_{24}H_{26}N_4O_2 = [(CH_3)_3.C_6H_2N:N]_2.C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Siehe Resorcinazopseudocumol (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 883). — Kleine, rothe Nadeln. Unlöslich in Natronlauge. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe.

Resorcinazo-α-Tetrahydronaphtalin $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{10}H_{11}.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem α-Tetrahydronaphtylamin, $NaNO_2$ und Resorcin (BAMBERGER, BORDT, *B.* 22, 627). — Feine, ziegelrothe Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei etwa 219°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Resorcinazonaphtalin $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_7.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Darstellung.* Aus α-Diazonaphtalinchlorid, Resorcin und Alkali (WALLACH, *B.* 15, 28). — Scharlachrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 200°. Löslich in Natronlauge.

Benzol-Azoresorcin-Azonaphtalin $C_{22}H_{16}N_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.N_2 \\ C_{10}H_7.N_2 \end{matrix} > C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Durch Versetzen einer alkalischen Lösung von Resorcinazonaphtalin mit Diazobenzolchlorid (WALLACH). — Cantharidenglänzender Körper. Schmelzp.: 156°. Löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Eine isomere (?) Verbindung entsteht aus Resorcinazobenzol und Diazonaphtalinchlorid.

m-Nitrobenzolazo-α-Naphtalinazoresorcin $C_{22}H_{15}N_5O_4 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_{10}H_6.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen des Diazochlorides des m-Nitrobenzolazo-α-Amidonaphtalins mit einer alkalischen Resorcinlösung (KINGZETT, *Soc.* 45, 116). — Bronzefarbenes Pulver. Wenig löslich in kochendem Alkohol, etwas mehr in $CHCl_3$, Toluol und Eisessig.

Resorcinazonaphthionsäure $C_{16}H_{12}N_2SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.N_2.C_{10}H_6.SO_3H$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von Resorcin in Natron mit Diazonaphthionsäure (STEBBINS, *Am. Soc.* 2, 245). — Die freie Säure bildet dunkelbraune, metallglänzende Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. Wird von Sn und HCl in Amidoresorcin und Naphthionsäure gespalten. — $Na.C_{16}H_{11}N_2SO_5$. Braunes Krystallpulver.

Resorcin-p-Azodiphenylsulfonsäure $C_{18}H_{14}N_2SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.N_2.C_{12}H_8.SO_3H$. *Bildung.* Aus dem Diazoderivat der p-Amidodiphenylsulfonsäure $NH_2.C_{12}H_8.SO_3H$ und Resorcin, gelöst in Soda (CARNELLEY, SCHLESELMAN, *Soc.* 49, 382). — Na.A. Dunkel-

ziegelrother Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser. Färbt Seide und Wolle orangefarben. — $Ba.\bar{A}_2$. Dunkelbrauner Niederschlag.

p-**Phenetolazoresorcin** $C_2H_5O.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Amidophenoläthyläther, Resorcin und HNO_2 (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 883). — Rothe Blätter. Schmelzp.: 165—167°. Leicht löslich in $CHCl_3$, mäfsig löslich in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist braunroth.

2. Derivate des Hydrochinons. **Azohydrochinontetramethyläther** $C_{16}H_{18}N_2O_4 = [(CH_3O)_2.C_6H_3.N=]_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine alkoholische, mit einigen Tropfen NH_3 versetzte Lösung von Nitrohydrochinondimethyläther oder beim Eintragen von Zinkstaub in eine Lösung von 1 Thl. jenes Dimethyläthers in 8 Thln. starkem Alkohol und 1 Thl. KOH (BÄSSLER, *B.* 17, 2124). Man verdunstet den Alkohol, fügt zum Rückstand Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit sehr verdünntem Alkohol ausgekocht, um unveränderten Nitrohydrochinondimethyläther zu entfernen, und dann mit verdünnter HCl erwärmt, wodurch beigemengter Hydrazohydrochinondimethyläther gelöst wird. — Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Anilin, schwerer in Ligroïn. Löst sich in konc. HCl mit blauer Farbe.

Dibromazohydrochinondimethyläther $C_{16}H_{16}Br_2N_2O_4 = [(CH_3O)_2.C_6H_2Br.N=]_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer erwärmten Lösung von Azohydrochinondimethyläther in absolutem Alkohol mit einer Lösung von Brom in Alkohol (BÄSSLER, *B.* 17, 2125). — Rothe, krystallinische Masse. Schmelzp.: 220°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Azohydrochinon-Teträthyläther $C_{20}H_{26}N_2O_4 = (OC_2H_5)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Dinitrohydrochinondiäthyläther mit alkoholischem Kali (8 Thle. Alkohol von 90%, 1 Thl. KOH) und Zinkstaub, neben einem farblosen Hydrazoderivat, das aber an der Luft rasch in die Azoverbindung übergeht. Erwärmt man das Gemenge von Azo- und Hydrazoverbindung mit verdünnter Salzsäure, so geht die Hydrazoverbindung in Lösung, weil sie sich in eine isomere Base $C_{20}H_{28}N_2O_4$ umwandelt (ganz ebenso wie Hydrazobenzol in Benzidin übergeht) (NIETZKI, *A.* 215, 147). — Rothe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Destillirt theilweise unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in koncentrirter Salz- oder Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe.

Verbindung $C_{10}H_{13}N_3O_2$. *Bildung.* β-Dinitrohydrochinonäthyläther wird in das Diamidoderivat übergeführt und Letzteres mit salpetriger Säure behandelt (NIETZKI, *B.* 12, 41). $C_6H_2(NH_2)_2(OC_2H_5)_2 + HNO_2 = C_{10}H_{13}N_3O_2 + 2H_2O$. — Breite Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 233°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und in Eisessig. Kaum basisch. Löst sich sehr leicht in Alkalien.

Hydrochinon-p-Azodiphenylsulfonsäure $C_{18}H_{14}N_2SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.N_2.C_{12}H_8.SO_3H$. *Bildung.* Beim Versetzen des Diazoderivates der p-Amidodiphenylsulfonsäure $NH_2.C_{12}H_8.SO_3H$ mit einer Lösung von Hydrochinon in Soda (CARNELLEY, SCHLESELMAN, *Soc.* 49, 382). — Das Na- und Ba-Salz sind sehr leicht löslich in Wasser.

3. Derivate des Orcins. **Benzolazoorcin** (Methyldioxyazobenzol) $C_{13}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_2(OH)_2.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Orcin und Diazobenzolnitrat (TYPKE, *B.* 10, 1579). — Dunkelrothes, körniges Pulver. Krystallisirt beim langsamen Verdunsten, aus einer Lösung in Essigäther und Eisessig, in dunkelrothen Nadeln. Schmelzp.: 183°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Alkalien.

Benzolazodibromorcin $C_{13}H_{10}Br_2N_2O_2 = CH_3.C_6Br_2(OH)_2.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Benzolazoorcin mit Bromwasser (TYPKE). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 183°. Löslich in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien mit tiefer Orangefarbe.

p-**Orcinazo-p-Benzolsulfonsäure** $C_{13}H_{12}N_2SO_5 = CH_3.C_6H_2(OH)_2.N_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Orcin in Aetzkali mit einer Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure und Ansäuern der Lösung, nach kurzem Stehen, mit Essigsäure krystallisirt das Salz $C_{13}H_{11}N_2SO_5.K + 2H_2O$ (GRIESS, *B.* 11, 2196). — Die freie Säure bildet kleine, gelbrothe Nadeln, die in heifsem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich sind.

p-**Toluolazoorcin** $C_{14}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_2(OH)_2.N_2.C_6H_4.CH_3$ *Darstellung.* Durch Vermischen der Lösungen von 45 g KNO_2 in 3 l Wasser und 30 g p-Toluidinnitrat und 30 g Orcin in 1 l Wasser (SCICHILONE, *G.* 12, 223). — Rothbraune Krystalle. Schmelzp.: 203—206°. Zersetzt sich beim Behandeln mit Alkohol, Aether u. s. w.

K. Derivat der Phenole $C_nH_{2n-12}O_2$.

Dioxynaphtalinazo-Dibrombenzolsulfonsäure $C_{16}H_{10}Br_2N_2SO_5 = SO_3H.C_6H_2Br_2.N:N.C_{10}H_5(OH)_2$. *Darstellung.* Durch Einwirkung von Dibromdiazobenzolsulfonsäure (s. d.) auf Dioxynaphtalin (GRIESS, *B.* 11, 2199). — Violettbraune, mikroskopische Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

L. Derivate der Phenole $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. **Benzolazopyrogallol** $C_{12}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_2(OH)_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkalischen Pyrogallollösung mit Diazobenzolnitrat (STEBBINS, *B.* 13, 44). — Kleine, rothe Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol. Färbt Seide und Wolle orangegelb.

2. **Derivate des Phloroglucins. Benzolazophloroglucin** $C_{18}H_{14}N_4O_3 = (OH)_3.C_6H(N:N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen stark verdünnter Lösungen von Phloroglucin, Anilinnitrat und Kaliumnitrit; beim Vermischen warmer, alkoholischer Lösungen (von (1 Mol.) Phloroglucin und (2 Mol.) Diazoamidobenzol (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* 12, 226). — Goldbraune, mikroskopische Blättchen. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure unzersetzt mit rubinrother Farbe.

Phloroglucin-p-Azobenzolsulfonsäure $C_{12}H_{10}N_2SO_6 = (OH)_3.C_6H_2.N_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Das Natronsalz entsteht beim Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in eine alkalische Phloroglucinlösung (STEBBINS, *Am. Soc.* 2, 240). — Die freie Säure bildet gelbe, metallglänzende Blättchen. Wenig löslich in Wasser. Zerfällt, mit Sn und HCl, in Amidophloroglucin und p-Anilinsulfonsäure. — $Na.C_{12}H_9N_2SO_6$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Orangefarbene Blättchen.

Phloroglucin-p-Diazotoluol $C_{20}H_{18}N_4O_3 = (OH)_3.C_6H(N_2.C_6H_4.CH_3)_2$. *Darstellung.* Wie das Benzolderivat (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* 12, 227). — Lange, feine, rothe Nadeln. In koncentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe löslich.

Phloroglucin-p-Azophenol. *Bildung.* p-Diazophenolnitrat und Phloroglucin geben einen rothbraunen Niederschlag, der aus zwei Verbindungen besteht, von denen nur die eine in Weingeist löslich ist (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* 12, 227).

a. In Alkohol lösliches Phloroglucin-p-Azophenol $(OH)_3.C_6H_2.N_2.C_6H_4.OH + 3H_2O$. Rothes, krystallinisches Pulver; in koncentrirter Schwefelsäure und Alkalien mit dunkelorangerother Farbe löslich.

b. In Alkohol unlösliches Phloroglucin-p-Azophenol $(OH_3).C_6H_2.N_2.C_6H_4.OH$. Grüne, metallglänzende, amorphe Masse. Löslich in Alkalien mit grüner Farbe. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe und wird daraus durch Wasser als rother Niederschlag gefällt.

s-Disphenylazophenol $C_{18}H_{14}N_4O = OH.C_6H_3(N:N.C_6H_5)_2$ (OH : N : N = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Beim Versetzen der Lösung von 1 Thl. s-Disphenylhydrazophenol $OH.C_6H_3(NH.NH.C_6H_5)_2$ in 10 Thln. Alkohol mit einer alkoholischen Eisenchloridlösung (BAEYER, KOCHENDÖRFFER, *B.* 22, 2193). Man erwärmt einige Minuten ganz gelinde, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Rothe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 176—177°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in $CHCl_3$. Löst sich in kochender, verdünnter Natronlauge; beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz in goldglänzenden Blättchen ab, die aber schon durch kochendes Wasser zerlegt werden.

Benzoylderivat $C_{25}H_{18}N_4O_2 = C_{18}H_{13}N_4O.C_7H_5O$. *Darstellung.* Man löst Disphenylazophenol in verdünnter Natronlauge und fügt Benzoylchlorid hinzu (BAEYER, KOCHENDÖRFER). — Feine, rothe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 148—150°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in verdünnter Natronlauge.

M. Derivat der Alkohole.

Benzolazosaligenin $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH).CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Diazobenzolchlorid und Saligenin, gelöst in Natronlauge (TUMMELEY, *A.* 251, 184). — Bronzefarbene Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 143—144°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol u. s. w.

N. Azoderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Azobenzoësäuren $C_{14}H_{10}N_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CO_2H$. *α.* o-Azobenzoësäure. *Darstellung.* Man versetzt eine möglichst koncentrirte Lösung von o-Nitrobenzoësäure in starker Natronlauge mit etwas mehr als der theoretischen Menge Natriumamalgam, verdünnt die Lösung stark mit Wasser und fällt zunächst, durch überschüssige Essigsäure, die etwa gebildete Hydrazobenzoësäure. Das Filtrat erhitzt man zum Kochen und fällt mit Salzsäure (GRIESS, *B.* 10, 1869). Beim Auflösen von Isatogensäureäthylester $C_9H_4NO_4.C_2H_5$ (s. Bd. II, S. 920) oder von Diisatogen $C_{16}H_8N_2O_4$ (s. Bd. II, S. 209) in Barytwasser oder Soda (BAEYER, *B.* 15, 55). — Haarfeine, dunkelgelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 237°. Nur spurenweise löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem, unlöslich in Benzol. — Verhalten der Azoxybenzoësäure: CLAUS, MALLMANN, *B.* 11, 761. — $Ba.C_{14}H_8N_2O_4$. Krystallisirt mit $9H_2O$ in goldgelben Nadeln oder mit $7H_2O$ in honiggelben Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Rothgelber, amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{18}N_2O_4 = C_{14}H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von o-Nitrobenzoësäureäthylester mit Natriumamalgam (FITTICA, *J. pr.* [2] 17, 216). — Hochrothe Nadeln. Schmelzp.: 138—139°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, leichter in Aether.

Dibrom-o-Azobenzoësäure $C_{14}H_8Br_2N_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Bromamidobenzoësäure, beim Behandeln von β-o-Nitro-m-Brombenzoësäure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung (HÜBNER, PHILIPP, OHLY, *A.* 143, 243. — Gelbe, schleimige Masse, unlöslich in Wasser.

b. m-Azobenzoësäure. *Bildung.* Beim Behandeln von m-nitrobenzoësaurem Natrium mit Natriumamalgam (STRECKER, *A.* 129, 134). — *Darstellung.* Man löst m-Nitrobenzoësäure in überschüssigem, bei 0° gesättigtem, wässerigem Ammoniak, fügt Zinkspähne hinzu und erwärmt auf 60°. Lässt die Reaktion, selbst bei 80°, nach, so fügt man etwas Alkohol hinzu, erhitzt zum Kochen und fällt mit Salzsäure. Der Niederschlag wird sofort abfiltrirt und mit siedendem Wasser gewaschen (GOLUBEW, *Ж.* 6, 196).

Kaum gelblich gefärbtes, amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether. 1 Thl. löst sich in 413 Thln. kochenden Alkohols (von 88%) (GOLUBEW, *Ж.* 16, 414). Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Azophenylen $C_{12}H_8N_2$. Bei der Destillation von azobenzoësaurem Kupfer entsteht Azobenzyl $C_{12}H_{10}N_2$ und keine Spur Azophenylen (CLAUS, *B.* 8, 41). Geht, beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, in m-Diamidodiphensäure $(NH_2)_2.C_{12}H_6(CO_2H)_2$ über.

Salze: STRECKER. — $Ca.C_{14}H_8N_2O_4$ (bei 140°). Citronengelber, krystallinischer Niederschlag, kaum löslich in kochendem Wasser. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Fällt aus kochendem Lösungen von azobenzoësaurem Ammoniak und $BaCl_2$ als gelber, körniger Niederschlag aus. Mikroskopische, rhombische Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. 1 Thl. löst sich in 833 Thln. kochenden Wassers (GOLUBEW, *Ж.* 16, 413). Verliert bei 100° $4H_2O$ und bei 140° noch $\frac{1}{2}H_2O$. — $Ag_2.\bar{A}$. Hellgelber, pulveriger Niederschlag (in der Hitze gefällt). Aus kalten Lösungen wird das Salz etwas gallertartig gefällt.

Diäthylester $C_{18}H_{18}N_2O_4 = C_{14}H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine mit Essigsäure angesäuerte, alkoholische Lösung von m-Nitrobenzoësäureester mit Natriumamalgam (STRECKER). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 97° (FITTICA, *B.* 8, 252), 90—92° (GOLUBEW, *Ж.* 6, 251). Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Zwei mit dem Diäthylester isomere Verbindungen $C_{18}H_{18}N_2O_4$ entstehen bei der Einwirkung von Aethyljodid auf azobenzoësaures Silber (GOLUBEW, *Ж.* 6, 251; 16, 412). — Die eine Verbindung krystallisirt in fast farblosen Nadeln und verhält sich wie eine zweibasische Säure. Ihre Salze krystallisiren gut. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, eine zweibasische Säure $C_{16}H_{14}N_2O_4$ (?). — $Ba.C_{18}H_{16}N_2O_4$. — $Ag_2.C_{18}H_{16}N_2O_4$.

Die zweite Verbindung ist neutral, krystallisirt undeutlich und schmilzt bei 74—76°.

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf m-Amidobenzoësäure entsteht eine mit Azobenzoësäure isomere (?) Säure (HARBORDT, *A.* 123, 291). Dieselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Für die Salze fand H. folgende Formeln: $Ba(C_{28}H_{19}N_4O_8)_2$ und $Ag.C_{14}H_9N_2O_4$.

Dijod-m-Azobenzoësäure $C_{14}H_8J_2N_2O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Dijodamidobenzoësäure, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von m-Amidobenzoësäure mit Jod und Quecksilberoxyd. Man trennt beide Säuren dadurch, dass man sie in Alkohol löst und durch Bleizucker zunächst Dijodazobenzoësäure ausfällt (BENEDIKT, *B.* 8, 386).

— Roth, amorph. Löst sich nur in Alkalien oder koncentrirten Säuren leicht auf. Die Lösung in Alkalien ist intensiv rothbraun, jene in koncentrirter Salzsäure blau gefärbt.

Dinitro-m-Azobenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2N_2O_4$. *Darstellung.* Man erhitzt frisch gefällte, gewaschene und nur zwischen Fliefspapier abgepresste m-Azobenzoësäure mit 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52). Die Lösung wird in Wasser gegossen, der Niederschlag abgepresst und mit Alkohol (von 85%) ausgekocht. Das Ungelöste kocht man mit absolutem Alkohol wiederholt aus und erhält dadurch Dinitroazobenzoësäure in Lösung (GOLUBEW, *Ж.* 6, 197). — Gelbe Nadeln. Verpufft, ohne zu schmelzen, bei 250°. 1 Thl. löst sich in 158 Thln. kochendem Alkohol (von 94%) und in 935 Thln. kaltem. — $Na_2.C_{14}H_6N_4O_8$. — $K_2.\bar{A} + 3H_2O$. Flache Nadeln. Löslich in 22 Thln. kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

Diäthylester $C_{18}H_{16}N_4O_8 = C_{14}H_6N_4O_8(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (GOLUBEW). — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in kochendem Eisessig und in kochendem Alkohol.

m-Dimethylamido-m-Azobenzoësäure $C_{16}H_{15}N_3O_4 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_6H_3[N(CH_3)_2].CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Diazobenzoësäurenitrat und m-Dimethylamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 10, 528). — Braunrother, nach und nach krystallinisch werdender Niederschlag.

c. p-Azobenzoësäure. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzoësäure und Natriumamalgam (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 129, 144; BILFINGER, *A.* 135, 154). Nitrobenzil $C_{14}H_9(NO_2)O_2$ zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Oxybenzoësäure und p-Azobenzoësäure (ZININ, *A. Spl.* 3, 160; *Z.* 1868, 563; RODZIANKO, *Ж.* 20, 28). — Fleischfarbenes, amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sehr beständig. Wird von Salzsäuregas bei 250° nicht angegriffen. Bleibt beim Kochen mit Kaliumchlorat und Salzsäure unverändert. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 230° entsteht Pentabromanilin (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 14). Giebt, beim Glühen mit Kalk, Azophenylen $C_{12}H_8N_2$. — $(NH_4)_2.C_{14}H_8N_2O_4 + H_2O$ (BILFINGER). Hält $^1/_2H_2O$ (BEILSTEIN, REICHENBACH). Orangegelbe Krystalle. — $Na_2\bar{A}$. (B.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Amorphes, unlösliches Pulver (B., R.). — $Ba.\bar{A}$. Fleischrothes Pulver. — $Ag_2.\bar{A}$. Schmutziggelblicher, amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{18}N_2O_4 = C_{14}H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem p-Nitrobenzoësäureester mit Natriumamalgam (B., R.). — Braunrothe Nadeln (B., R.); gelbliche, dicke, prismatische Krystalle (FITTICA, *B.* 8, 252). Schmelzp.: 88° (F.)

Nitro-p-Azobenzoësäure $C_{14}H_9N_3O_6 = C_{14}H_9(NO_2)N_2O_4$. *Bildung.* Bei $^1/_2$ stündigem, gelindem Erwärmen von 1 Thl. p-Azobenzoësäure mit 16 Thln. HNO_3 (spec. Gew. = 1,535) (RODZIANKO, *Ж.* 20, 20). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag erst aus Eisessig und dann wiederholt aus Alkohol um. — Hellgelbe, mikroskopische, rhombische Täfelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 270°. Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol. 1 Thl. löst sich in 26,2 Thln. kochendem und 280,4 Thln. kaltem Alkohols. Löslich in Essigsäure. — Die neutralen Salze werden durch Wasser in saure Salze zersetzt. — $Na.C_{14}H_8N_3O_6 + 4H_2O$. Goldgelbe Täfelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.C_{14}H_8N_3O_6 + 3H_2O$. Hellgelbe, haarförmige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $K_2.C_{14}H_7N_3O_6 + 3H_2O$. Gelbe Nädelchen, wird durch CO_2 zerlegt. — $Ca(C_{14}H_8N_3O_6)_2 + 5H_2O$. Hellgelbe, prismatische Täfelchen. Schwer löslich in Wasser. — $Ca.C_{14}H_7N_3O_6$ (bei 120°). Dunkelgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{14}H_8N_3O_6)_2 + 4H_2O$. Hellgelbe, rhombische Täfelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_{14}H_7N_3O_6$ (bei 120°). Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_{14}H_7N_3O_6$. Gelbes, amorphes Pulver. Explodirt beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser.

Dinitro-p-Azobenzoësäure $C_{14}H_8N_4O_8 = C_{14}H_8(NO_2)_2N_2O_4$. *Bildung.* Bei 10 bis 15 Minuten langem Erwärmen von 1 Thl. p-Azobenzoësäure mit 30 Thln. HNO_3 (spec. Gew. = 1,535) (RODZIANKO, *Ж.* 20, 25). Reinigung wie bei der Mononitrosäure. — Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 257°. Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol. 1 Thl. löst sich in 16,5 Thln. kochenden und in 160,3 Thln. kalten Alkohols. Löslich in Eisessig. — $Na_2C_{14}H_6N_4O_8 + 4H_2O$. Gelbe, dünne Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $K_2.C_{14}H_6N_4O_8 + 4H_2O$. Glänzende, lange, gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_{14}H_6N_4O_8 + 5H_2O$. Braungelbe Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Dunkelgelbe Nädelchen. Fast unlöslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Dunkelgelbes, amorphes Pulver, fast unlöslich in Wasser.

Nitromethan-m-Azobenzoësäure $C_8H_7N_3O_4 = CH_2(NO_2).N_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen einer wässerigen Lösung von reinem m-Diazobenzoësäurenitrat mit einer ziemlich verdünnten Lösung von Nitromethan in nicht zu viel Kalilauge (GRIESS, *B.* 18, 961). Man fällt, nach einiger Zeit, mit HCl. — Gelbrothe Blättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Aether.

Acetessig-m-Azobenzoësäure $C_{11}H_{10}N_2O_5 = CO_2H.CH(C_2H_3O).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Diazobenzoësäuresulfat, Acetessigsäureäthylester und Kali (GRIESS, *B.* 18, 962). — Kleine Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol.

Malon-m-Azobenzoësäure $C_{10}H_8N_2O_6 = (CO_2H)_2.CH.N_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Diazobenzoësäurenitrat, Malonsäurediäthylester und Kalilauge (GRIESS, *B.* 18, 962). — Mikroskopische Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in heifsem Alkokol.

p-Benzolazobenzoësäure (p-Azobenzolcarbonsäure) $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei dreistündigem Kochen des entsprechenden (reinen) Nitrils (S. 1193) mit mäfsig starker Kalilauge (MENTHA, HEUMANN, *B.* 19, 3023). — Lange, braune, diamantglänzende Prismen (aus Alkohol). Bräunt sich oberhalb 210°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol; löslich in Aether und in warmem Benzol. — $K.\bar{A}_2$. Hellbraungelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Braungelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol.

Nitril (Cyanazobenzol) $C_{13}H_9N_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Man stellt aus p-Amidoazobenzol das Diazoderivat dar und giefst dieses dann in eine warme Lösung von Kupfervitriol (100 g) und (112 g) KCN (von 90%) in 600 ccm Wasser (MENTHA, HEUMANN). Man trocknet den gebildeten Niederschlag, unterwirft ihn dann der Sublimation und krystallisirt das Sublimat aus Alkohol um. — Kurze, braune Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 100—101°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol.

Dimethylamidobenzolazobenzoësäure $C_{15}H_{15}N_3O_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Diazobenzoësäurenitrat und Dimethylanilin (GRIESS, *B.* 10, 527). — Gelbrothe Warzen.

p-Benzolsulfonazo-m-Diamidobenzoësäure $C_{13}H_{12}N_4SO_5 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_2(NH_2)_2.CO_2H$ ($SO_3H:N_2 = 4:1$ — $CO_2H:NH_2:N_2:NH_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Versetzen von (s)-m-Diamidobenzoësäure mit p-Diazobenzolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 15, 2199). $C_6H_4N_2SO_3 + (NH_2)_2.C_6H_3.CO_2H = C_{13}H_{12}N_4SO_5$. — Braunrothe Nadeln oder kleine Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether. Sehr unbeständig; zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in p-Anilinsulfonsäure und α-Triamidobenzoësäure.

Benzolazodimethylamidobenzoësäure $C_{15}H_{15}N_3O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3[N(CH_3)_2].CO_2H$. *Bildung.* Man versetzt eine koncentrirte wässerige Lösung von Diazobenzolnitrat mit (2 Mol.) m-Dimethylamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 10, 527). $C_6H_5.N_2.NO_3 + 2CO_2H.C_6H_4.N(CH_3)_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3[N(CH_3)_2].CO_2H + CO_2H.C_6H_4.N(CH_3)_2.NHO_3$. — Dunkelblutrothe Nadeln.

Benzolazodiäthylamidobenzoësäure $C_{17}H_{19}N_3O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3[N(C_2H_5)_2].CO_2H$. *Bildung.* Aus Diazobenzolnitrat und m-Diäthylamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 10, 526). — Rubinrothe, rhombische oder sechsseitige Blättchen mit violettem Flächenschimmer (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol, in Aether und in kochendem Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Salzsäure. Wird von Zinn und Salzsäure oder Schwefelammonium in Anilin und Diäthylamidobenzoësäure gespalten. Einbasische Säure. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $Ba(C_{17}H_{18}N_3O_2)_2$ (bei 110°). Rothgelbe, kurze Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Tief blutrother, kaum krystallinischer Niederschlag.

Phenylendiamindisazobenzol-m-Benzoësäure $C_{19}H_{16}N_6O_2 = (NH_2)_2.C_6H_2\langle{N_2.C_6H_5 \atop N_2.C_6H_4.CO_2H}$. *Bildung.* Aus m-Diazobenzoësäuresulfat und Chrysoïdin (GRIESS, *B.* 16, 2032). — Braunrother, kaum krystallinischer Niederschlag. Kaum löslich in neutralen Lösungsmitten.

Benzolazobenzoyl $C_6H_5.N:N.CO.C_6H_5$ s. S. 944.

m-Phenolazobenzoësäure $C_{13}H_{10}N_2O_3 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Phenol in überschüssiger Kalilauge mit (1 Mol.) m-Diazobenzoësäurenitrat und Fällen der Lösung, nach einiger Zeit, mit HCl (GRIESS, *B.* 14, 2033). Entsteht, neben m-Amidobenzoësäure, beim Erwärmen von m-Diazoamidobenzoësäure mit Phenol (HEUMANN, OECONOMIDES, *B.* 20, 907). — Röthliche Nädelchen oder kleine Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 220°. Schmeckt bitter. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kaltem (starkem) Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, in p-Amidophenol und m-Amidobenzoësäure. — $Ba(C_{13}H_9N_2O_3)_2 + 3^1/_2H_2O$. Feine, hellgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und viel leichter in kochendem Alkohol.

Phenolazo-m-Benzamid $C_{13}H_{11}N_3O_2 = NH_2.CO.C_6H_4.N_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Diazoamidobenzamid mit Phenol (SCHULZE, *A.* 251, 165). $NH_2.CO.C_6H_4.N_2.NH.C_6H_4.CO.NH_2 + C_6H_5.OH = C_{13}H_{11}N_3O_2 + NH_2.C_6H_4.CO.NH_2$. Man

giebt verdünnte Natronlauge hinzu und fällt durch HCl. — Gelbbraunes Krystallpulver. Schmelzp.: 195°. Mischt sich mit Alkohol, Phenol und Alkalien. Kaum löslich in $CHCl_3$ und CS_2, leicht in Anilin, weniger in Aether.

p-Nitrophenol-o-Azobenzoësäure $C_{13}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).N_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kalten, möglichst koncentrirten, schwach alkalischen Lösung von p-Nitrophenol mit einer möglichst koncentrirten wässerigen Lösung von (1 Mol.) o-Diazobenzoësäurenitrat und Fällen der Lösung mit Essigsäure (GRIESS, *B.* 17, 340). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Explodirt heftig beim Erhitzen. Unlöslich in Aether, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Salicylsäure, p-Nitrophenol und Stickstoff.

o-Phenolsulfonsäure-m-Azobenzoësäure $C_{13}H_{10}N_2SO_6 + {}^1/_2H_2O = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).SO_3H + {}^1/_2H_2O$. *Bildung.* Durch Eintragen von m-Diazobenzoësäurenitrat in eine alkalische Lösung von o-Phenolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 14, 2033). Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit Essigsäure scheidet sich das Monokaliumsalz aus, das man aus Wasser umkrystallisirt und dann durch HCl zerlegt. — Braunrothe Krystallkörner (aus heifser Salzsäure); wird, aus kalter wässeriger Lösung durch HCl als gelbe, schleimige Masse gefällt, die aus mikroskopischen Nadeln besteht. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, in m-Amidobenzoësäure und Amidophenolsulfonsäure. — $K.C_{13}H_9N_2SO_6 + H_2O$. Gelbe, vierseitige Blättchen oder Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem. — $Ba(C_{13}H_9N_2SO_6)_2$. Wird aus der mit HCl oder Essigsäure angesäuerten Lösung des Monokaliumsalzes durch $BaCl_2$ in hellgelben, kleinen Nadeln oder Blättchen gefällt. Bildet auch Krystallkörner. — $Ba.C_{13}H_8N_2SO_6 + H_2O$. Wird durch Fällen der Säure mit NH_3 und $BaCl_2$ als dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag erhalten.

β-Naphtol-m-Azobenzoësäure $C_{17}H_{12}N_2O_3 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen von m-Diazobenzoësäurenitrat in eine alkalische Lösung von (1 Mol.) β-Naphtol (GRIESS, *B.* 14, 2035). Die Lösung wird nach einiger Zeit mit sehr viel Wasser verdünnt und durch HCl gefällt. — Rothgelbe, schwach goldglänzende Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Unlöslich selbst in kochendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Löslich in Vitriolöl zu einer intensiv gelbrothen, in dünnen Schichten violettrothen Flüssigkeit. Wird, beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, in m-Amidobenzoësäure und Amidonaphtol zerlegt. — $K.C_{17}H_{11}N_2O_3 + 2H_2O$. Kleine, rothgelbe Nadeln oder Blättchen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Scharlachrother Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend.

Aethylester $C_{19}H_{16}N_2O_3 = C_2H_5.CO_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Aus m-Diazobenzoësäureesternitrat und β-Naphtol, in alkalischer Lösung (GRIESS). — Gelbrothe Nadeln oder lange, schmale Blättchen mit goldgrünem Schimmer (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Lässt sich bei sehr vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol.

Amid $C_{17}H_{13}N_3O_2 = NH_2.CO.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Aus m-Diazobenzamidnitrat und β-Naphtol, in alkalischer Lösung (GRIESS). — Tieforangefarbene, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und in kochendem Alkohol. Löst sich allmählich in kochender, wässeriger Kalilauge unter Bildung von Naphtolazobenzoësäure.

m-Azobenzoësäure-β-Naphtolsulfonsäure $C_{17}H_{12}N_2SO_6 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5(OH).SO_3H$. *Bildung.* Durch Eintragen von (1 Mol.) m-Diazobenzoësäurenitrat in eine alkalische Lösung von β-Naphtolsulfonsäure (GRIESS, *B.* 14, 2036). — Dunkelrothbraune, schwach grünglänzende Nadeln oder Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und leicht in heifsem, scheidet sich aber nicht aus beim Erkalten der kochend gesättigten wässerigen Lösung. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird aus der wässerigen Lösung durch HCl gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, in m-Amidobenzoësäureamidonaphtol und H_2SO_4; mit wässerigem Schwefelammonium tritt Spaltung in m-Amidobenzoësäure und Amidonaphtolsulfonsäure ein. Färbt Seide und Wolle orangefarbig. — $Ba(C_{17}H_{11}N_2SO_6)_2 + 4H_2O$. Wird durch Vermischen einer mit Essigsäure versetzten, heifsen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ als rothgelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten.

m-Azobenzoësäure-β-Naphtol-α-Disulfonsäure $C_{10}H_{17}N_2S_2O_9 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes der β-Naphtol-α-Disulfonsäure wird mit etwas NH_3 und dann mit (1 Mol.) m-Diazobenzoësäurenitrat versetzt. Nach einiger Zeit verdünnt man mit viel Wasser, säuert mit HCl stark an und fällt kochendheifs mit $BaCl_2$. Der Niederschlag wird, nach dem Waschen, mit der theoretischen Menge H_2SO_4 zerlegt (GRIESS, *B.* 14, 2037). — Scheidet sich aus der heifsen, alkoholischen, mit starker Salzsäure versetzten Lösung in gelbrothen, mikrosko-

pischen Nadeln ab. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Färbt Seide und Wolle orangeroth. Wird von wässerigem Schwefelammonium in m-Amidobenzoësäure und Amidonaphtoldisulfonsäure zerlegt. — $Ba.C_{10}H_{15}N_2S_2O_9 + 6H_2O$. Rother, voluminöser Niederschlag, der beim Trocknen körnig-krystallinisch wird. — $Ba_3(C_{10}H_{14}N_2S_2O_9)_2 + 12H_2O$. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ in kleinen, rothen Körnern erhalten, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen.

m-Sulfobenzoësäureazo-β-Naphtol-α-Disulfonsäure $C_{17}H_{12}N_2S_3O_{12} = CO_2H.C_6H_3(SO_3H).N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von m-Diazosulfobenzoësäure in eine alkalische Lösung von β-Naphtol-α-Disulfonsäure (GRIESS, *B.* 14, 2038). — Wird aus der heifsen, wässerigen Lösung, durch HCl, in glänzenden, gelbrothen Nadeln oder kleinen Prismen erhalten. Aeufsert leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ba_3(C_{17}H_9N_2S_3O_{12})_2 + 3H_2O$. Wird aus einer mit HCl versetzten, wässerigen Lösung der Säure durch $BaCl_2$ als schleimige Masse erhalten, die sich, beim Kochen, in gelbe, in heifsem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln umwandelt. — $Ba_2.C_{17}H_8N_2S_3O_{12} + 5H_2O$. Fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ als körnig-krystallinischer in Wasser fast unlöslicher Niederschlag aus.

β-Naphtolazohippursäure $C_{19}H_{15}N_3O_4 = CO_2H.CH_2.NH.CO.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Aus Diazohippursäurenitrat und β-Naphtol, in alkalischer Lösung (GRIESS, *B.* 14, 2040). — Rothgelbe Nadeln (aus heifsem Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. In Wasser und Aether fast unlöslich, schwer löslich in heifsem Alkohol.

Resorcin-m-Azobenzoësäure $C_{13}H_{10}N_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) m-Diazobenzoësäurenitrat in eine alkalische Resorcinlösung und Fällen dieser Lösung mit HCl (GRIESS, *B.* 14, 2034). — Braungelbe, schmale Blättchen (aus Alkohol). Fast geschmacklos. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, in m-Amidobenzoësäure und Amidoresorcin.

2. Derivate der Säuren $C_8H_8O_2$.

1. **p-Azo-α-Toluylsäure** $C_{16}H_{14}N_2O_4 = [N.C_6H_4.CH_2.CO_2H]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitro-α-Toluylsäure, in alkalischer Lösung, mit Natriumamalgam (WITTENBERG, *Ж.* 16, 590). — Gelbe Kryställchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 300°. 100 Thle. kalter Alkohol lösen 0,4 Thle., und 100 Thle. heifser Alkohol 1,6 Thle. Unlöslich in Wasser. — $Ba.C_{16}H_{12}N_2O_4 + 5H_2O$. Wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ erhalten. Krystallisirt aus heifsem Wasser in gelben Nadeln. — $Ag_2.\bar{A}$. Hellgelber, amorpher Niederschlag.

Nach RADZISZEWSKI (*B.* 2, 210) soll beim Behandeln von p-Nitro-α-Toluylsäure mit $(NH_4)SH$ eine bei 138° schmelzende, krystallisirte Azo-α-Toluylsäure (?) entstehen.

Nitril (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von p-Nitrobenzylchlorid (CZUMPELIK, *B.* 3, 475).

Benzolazo-Dinitrophenylessigsäure-Methylester $C_{15}H_{12}N_4O_6 = C_6H_3(NO_2)_2.C(N.NH.C_6H_5).CO_2.CH_3$. *Bildung.* Die Lösung von 1 g Dinitrophenylessigsäuremethylester in 25 g Alkohol wird mit der koncentrirten, wässerigen Lösung von 5 g Natriumacetat versetzt und dann (1 Mol.) Diazobenzolchlorid zugegeben (A. MEYER, *B.* 21, 1307; V. MEYER, *B.* 22, 320). — Tieforangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182—183°. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz von wenig Kalilauge, tiefblau durch Bildung des Kaliumsalzes, nach kurzer Zeit erfolgt aber Entfärbung in Folge der Bildung von Nitrophenylbenzopyrazolcarbonsäuresalz $C_{14}H_8N_3O_4.K$.

Nitrophenylbenzopyrazolcarbonsäure (Nitrophenylisindazolcarbonsäure)

$$C_{14}H_9N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix} C(CO_2H) \\ \| \\ N.N.C_6H_5 \end{matrix}\right.$$

$(NO_2 : N : C = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Benzolazodinitrophenylessigsäuremethylester mit Kalilauge (V. MEYER, *B.* 22, 320). $C_{14}H_9N_4O_6.CH_3 + 2KHO = C_{14}H_8N_3O_4.K + KNO_2 + CH_3.OH + H_2O$. — Schwefelgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 272°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Methylester $C_{15}H_{11}N_3O_4 = C_{14}H_8N_3O_4.CH_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (MEYER). — Hellgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 191—192°.

Benzolsulfonsäure-Azodinitrophenylessigsäuremethylester $C_{15}H_{12}N_4SO_9 = SO_3H.C_6H_4.N_2H:C[C_6H_3(NO_2)_2].CO_2.CH_3$. — $Na.C_{15}H_{11}N_4SO_4$. Citronengelbe Blättchen (HAUSKNECHT, *B.* 22, 326). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Toluolazo-Dinitrophenylessigsäuremethylester $C_{16}H_{14}N_4O_6$. Hellrothe Nädelchen. Schmelzp.: 168° (HAUSKNECHT, *B.* 22, 325). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Xylolazo-Dinitrophenylessigsäuremethylester $C_{17}H_{16}N_4O_6$. Dunkelrothe, seideglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 159° (HAUSKNECHT).

Naphtalinazo-Dinitrophenylessigsäure-Methylester $C_{19}H_{14}N_4O_6$. Dunkelbraune Säulen. Schmelzp.: 94° (HAUSKNECHT).

Azoxindol $C_8H_6N_2O$ s. Bd. II, S. 849.

2. **p-Azotoluylsäure** $[C_6H_3.C_6H_3(CO_2H).N-]_2$. *Bildung.* Aus Nitro-p-Toluylsäure mit Natriumamalgam; entsteht auch bei gleicher Behandlung der β-Nitrotoluylsäure (siehe Bd. II, S. 863) (FITTICA, *B.* 7, 1358). — Gelbliche, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 182—184°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in kochendem, leicht in Alkohol.

3. **Azocuminsäure** $C_{20}H_{22}N_2O_4 = [C_3H_7.C_6H_3(CO_2H).N=]_2$. *Darstellung.* Man behandelt eine alkalische Lösung von Nitrocuminsäure mit Natriumamalgam, bis Wasserstoff entweicht, fällt dann mit HCl, stellt aus der Azosäure den Dimethylester dar und verseift denselben (ALEXEJEW, *Ж.* 16, 162). — Rubinrothe, monokline Krystalle (aus Aetheralkohol). Spec. Gew. = 1,24. Schmilzt unter Zersetzung gegen 280°. 100 ccm der Lösung in absolutem Alkohol halten bei 16—17° 0,36 g Säure. 100 ccm der ätherischen Lösung halten 0,30 g Säure. Unlöslich in Wasser und Ligroïn; fast unlöslich in Benzol, sehr wenig löslich in $CHCl_3$ und Eisessig. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich beim Erwärmen roth; giefst man dann Wasser hinzu, so fällt nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag aus, und die Lösung wird blau. Die blaue Färbung verschwindet auf Zusatz von Alkali, wird aber durch Säuren wieder hervorgerufen.

Salze: ALEXEJEW. — $Na_2.\bar{A} + H_2O$. Rothe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Scheidet sich aus der wässerigen Lösung als eine rothe, klebrige Masse aus, die allmählich fest und gelbroth wird. Leicht löslich in Wasser und Alkohol unlöslich in koncentrirter Kalilauge und Potaschelösung. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Dünne, orangefarbene Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Verliert im Exsiccator $1H_2O$. — $Ag_2.\bar{A}$. Röthlicher, amorpher, unlöslicher Niederschlag.

Dimethylester $C_{22}H_{26}N_2O_4 = C_{20}H_{20}N_2O_4(CH_3)_2$. *Darstellung.* Man sättigt eine heifse Lösung von Azocuminsäure in Holzgeist mit Salzsäuregas (ALEXEJEW, *Ж.* 16, 167). — Dünne, orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{24}H_{30}N_2O_4 = C_{20}H_{20}N_2O_4(C_2H_5)_2$. Lange, prismatische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 104—108° (ALEXEJEW).

O. Derivat der Säuren $C_nH_{2n-14}O_2$.

β-Azonaphtoësäure $C_{22}H_{14}N_2O_4 = [CO_2H.C_{10}H_6.N-]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine heifse, ammoniakalische Lösung von (welcher?) Nitro-β-Naphtoësäure (RAKOWSKY, *B.* 5, 1022).

P. Derivate der Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

1. Derivate der Säuren $C_7H_8O_3$.

1. **Derivate der Salicylsäure. Benzolazosalicylsäure** $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen von (1 Mol.) Diazobenzolnitrat mit einer alkalischen Lösung von (1 Mol.) Salicylsäure (STEBBINS, *B.* 13, 716). — Orangerothe Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Giebt, bei gelindem Erwärmen mit Vitriolöl, eine Sulfonsäure $(HSO_3).C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$, die in gelben Nadeln krystallisirt, sich schwer in Wasser und leicht in Alkohol löst. Vermuthlich ist mit dieser Sulfonsäure identisch die Benzolsulfonazosalicylsäure (s. S. 1197).

Benzolazosalicylamid $C_{13}H_{11}N_3O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Diazobenzolchlorid und Salicylamid, gelöst in verdünnter Natronlauge (TUMMELEY, *A.* 251, 185). Man fällt die Lösung durch Essigsäure. — Sehr feine, dunkelgelbe Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 235°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür entstehen (a-)m-Amidosalicylsäure und Anilin.

m-Nitrobenzolazosalicylsäure $C_{13}H_9N_3O_5 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von m-Nitrodiazobenzolchlorid mit einer verdünnten Lösung von Salicylsäure in überschüssiger Natronlauge (GEBEK, *A.* 251, 188). — Rothbraune, mikroskopische Nadeln (oder Warzen) (aus Alkohol). Schmilzt bei 237° unter Schwärzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether. Zerfällt, beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür, in (a-)m-Amidosalicylsäure und m-Phenylendiamin. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Kalilauge, in Gegenwart von Alkohol, entstehen

Amidosalicylsäure und Hydrazoanilin $C_{12}H_{14}N_4$. Beim Kochen mit Anilin entstehen CO_2, NH_3, m-Nitranilin und der Körper $C_{24}H_{19}N_3$ (s. u.). — $Ba(C_{13}H_8N_3O_5)_2$. Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Baryumacetat. Feine, gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser).

Methylester $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_{13}H_8N_2O_5.CH_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist und Vitriolöl (GEBEK). — Lange, citronengelbe Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwer in Alkohol und Aether.

Acetylderivat $C_{15}H_{11}N_3O_6 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_3(C_2H_3O_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus Nitrobenzolazosalicylsäure und Essigsäureanhydrid bei 150° (GEBEK, *A.* 251, 190). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoylderivat $C_{20}H_{13}N_3O_6 = C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_3(C_7H_5O_2).CO_2H$. Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt etwas oberhalb 240° (GEBEK). Schwer löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{24}H_{19}N_3 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(C_6H_5).NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. m-Nitrobenzolazosalicylsäure mit 5 Thln. Anilin (GEBEK, *A.* 251, 193). $C_{13}H_9N_3O_5 + 3C_6H_5.NH_2 = C_{24}H_{19}N_3 + C_6H_4(NO_2).NH_2 + NH_3 + CO_2 + H_2O$. Man destillirt einen Theil des überschüssigen Anilins ab, vermischt den Rückstand mit wenig Alkohol und filtrirt nach 24 Stunden ab. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht und dann aus Benzol umkrystallisirt. — Rothbraune, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 197°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol.

p-Benzolsulfonazosalicylsäure $C_{13}H_{10}N_2SO_6 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Salicylsäure in eine Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4.N_2.SO_3$ in Kalilauge (GRIESS, *B.* 11, 2196). — Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol, gar nicht in Aether. — $Ba(C_{13}H_9N_2SO_6)_2$. Eine heifse, wässerige Lösung der freien Säure giebt mit $BaCl_2$ einen hellgelben Niederschlag, der sich beim Kochen in unregelmäfsig sechsseitige Blättchen verwandelt. Schwer löslich in kochendem Wasser.

p-Benzolsulfonsäure-Azosalicylamid $C_{13}H_{11}N_3SO_5 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus p-Diazosulfanilsäure und Salicylamid, gelöst in Natronlauge (TUMMELEY, *A.* 251, 187). — Hellgelbe Nadeln (aus verdünnter HCl). Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer löslich in verdünnten Säuren, unlöslich in Aether. — $Na.C_{13}H_{10}N_3SO_5 + 3H_2O$. Bronzefarbene Blättchen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Naphtalinazosalicylsäure $C_{17}H_{12}N_2O_3 = C_{10}H_7.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. a. α-Derivat ($CO_2H : OH : N_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Entsteht, neben einem braunen, in Wasser unlöslichem Zersetzungsprodukte des Diazonaphtalins, beim Eintragen einer Lösung von α-Diazonaphtalinchlorid in eine Lösung von Natriumsalicylat (P. FRANKLAND, *Soc.* 37, 747). Das gebildete azosalicylsaure Salz wird aus der Lösung durch NaCl ausgefällt. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 212° unter Schwärzung (GEBEK, *A.* 251, 195). Leicht löslich in Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, die Verbindung $C_{28}H_{21}N_3$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure, in α-Naphtylamin und (a-)m-Amidosalicylsäure. — $Na.C_{17}H_{11}N_2O_3$. Krystalle, löslich in 1420 Thln. kalten und in 644 Thln. kochenden Wassers.

Verbindung $C_{28}H_{21}N_3 = C_{10}H_7.N_2.C_6H_3(C_6H_5).NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Naphtalinazosalicylsäure mit überschüssigem Anilin (GEBEK, *A.* 251, 196). $C_{17}H_{12}N_2O_3 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{28}H_{21}N_3 + CO_2 + NH_3 + H_2O$. — Rothbraune, mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 197°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren.

b. β-Derivat. *Bildung.* Wie das α-Derivat (GEBEK, *A.* 251, 196). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 233°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Verbindung $C_{28}H_{21}N_3 = C_{10}H_7.N_2.C_6H_3(C_6H_5).NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Naphtalinazosalicylsäure mit Anilin (GEBEK, *A.* 251, 196). — Braune Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 236°. Leicht löslich in Benzol, weniger in Aether.

β-Naphtol-p-Azobenzol-p-Azosalicylsäure $C_{23}H_{16}N_4O_4 = OH.C_{10}H_6.N_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von p-Amidobenzol-p-Azosalicylsäure $C_6H_4(NH_2).N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$ mit $NaNO_2$ und dann mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol (MELDOLA, *Soc.* 47, 667). — Braune, mikroskopische Nadeln (aus Anilin). Schmilzt oberhalb 255°. Unlöslich in kochendem Toluol, wenig löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

2. **Derivate der Oxybenzoësäure.** **Benzoëazo-Oxybenzoësäure** $C_{14}H_{10}N_2O_5 = CO_2H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben viel m-Oxybenzoësäure

und einer braunen amorphen Säure, wenn eine wässerige Lösung von salpetersaurer m-Diazobenzoësäure einige Tage mit $BaCO_3$ oder $CaCO_3$ in Berührung bleibt (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 106). $2C_7H_5(N_2.NO_3)O_2 + H_2O = C_{14}H_{10}N_2O_5 + 2HNO_3 + N_2$. Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von m-Oxybenzoësäure mit schwefelsaurer m-Diazobenzoësäure und Fällen der Lösung mit Salzsäure (GRIESS, *B.* 9, 630). — Goldgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in kochendem Alkohol und Aether. Verpufft schwach beim Erhitzen. — $Ag_2.C_{14}H_8N_2O_5$. Gelber, schleimiger Niederschlag.

Benzoëdisazo-Oxybenzoësäure $C_{21}H_{14}N_4O_7 = OH.C_6H_2(CO_2H)(N_2.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen einer Lösung von salpetersaurer m-Diazobenzoësäure mit Soda (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 107). $3C_7H_5(N_2.NO_3)O_2 + H_2O = C_{21}H_{14}N_4O_7 + 3HNO_3 + N_2$. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Oxybenzoëazobenzoësäure mit schwefelsaurer m-Diazobenzoësäure (GRIESS, *B.* 9, 630). $C_7H_5(N_2.SO_4H)O_2 + C_{14}H_{10}N_2O_5 = C_{21}H_{14}N_4O_7 + H_2SO_4$. — Braunrothe Körner oder kurze, dicke Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. — $Ag_4.C_{21}H_{10}N_4O_7$. Rothbrauner Niederschlag.

3. **Derivate der p-Oxybenzoësäure. p-Benzolsulfonazo-Oxybenzoësäure** $C_{13}H_{10}N_2SO_6 + 2H_2O = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).CO_2H + 2H_2O$. *Bildung.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und p-Oxybenzoësäure (GRIESS, *B.* 15, 2190; 17, 339). — Hellgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Azoanissäure $C_{16}H_{14}N_2O_6 = [CH_3O.C_6H_3(CO_2H)N]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitranissäure mit Natriumamalgam (ALEXEJEW, *A.* 129, 344). — Amorpher, orangefarbener Niederschlag. — $Ba.C_{16}H_{12}N_2O_6 + H_2O$. Rother, krystallinischer Niederschlag.

β-Naphtolazoanissäure $C_{18}H_{14}N_2O_4 + 1^1/_2H_2O = CO_2H.C_6H_3(OCH_3).N_2.C_{10}H_6(OH) + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Durch Eintragen von (1 Mol.) Diazoanissäurenitrat in eine alkalische Lösung von β-Naphtol (GRIESS, *B.* 14, 2039). — Sehr kleine, rothe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr wenig löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; sehr schwer in kochendem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit tiefblutrother Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, in Amidoanissäure und Amidonaphtol. — $Ba(C_{18}H_{13}N_2O_4)_2 + 4^1/_2H_2O$. Rother, aus kleinen Körnchen (Nadeln) bestehender Niederschlag.

β-Naphtolsulfonazoanissäure $C_{18}H_{14}N_2SO_7 = CO_2H.C_6H_3(OCH_3).N_2.C_{10}H_5(OH).SO_3H$. *Bildung.* Aus Diazoanissäurenitrat und β-Naphtolsulfonsäure, in alkalischer Lösung (GRIESS). — Schwarzbraune Nädelchen (aus Alkohol). Verkohlt beim Erhitzen. In kaltem Wasser leicht löslich mit scharlachrother Farbe; wird daraus durch Salzsäure in dunkelrothen, sehr kleinen Nadeln abgeschieden. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser, unlöslich in Aether. Färbt Seide und Wolle scharlachroth. — $Ba(C_{18}H_{13}N_2SO_7)_2 + 8H_2O$. Wird durch Fällen einer, mit Essigsäure versetzten, Lösung der Säure mit $BaCl_2$ in kleinen, dunkelrothen Nadeln erhalten.

β-Naphtol-α-Disulfon-Azoanissäure $C_{18}H_{14}N_2S_2O_{10} + 3H_2O = CO_2H.C_6H_3(OCH_3).N_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Aus Diazoanissäurenitrat und β-Naphtol-α-Disulfonsäure, in alkalischer Lösung (GEIESS). — Braunrothe bis schwarze, sehr kleine Nadeln, die beim Zerreiben metallgrün werden und durch Befeuchten mit wenig Wasser eine blutrothe Farbe annehmen. Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $3H_2O$. Unlöslich in Aether; in Wasser und Alkohol leichter löslich als Azoanissäurenaphtolmonosulfonsäure. Färbt Seide und Wolle scharlachroth. — $K_2.C_{18}H_{12}N_2S_2O_{10} + 6H_2O$. Krystallisirt aus essigsäurehaltigem Wasser in dunkelrothen Krystallkörnern, die sich leicht in heifsem Wasser und schwer in kaltem lösen.

2. m-**Azooxypropylbenzoësäure** $C_{20}H_{22}N_2O_6 = \left[(CH_3)_2.C(OH).C_6H_3\langle{N \atop CO_2H}\right]_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln der m-Nitrooxypropylbenzoësäure mit Natriumamalgam (WIDMAN, *B.* 15, 2550). — Gelbe Blätter. Verkohlt beim Schmelzen. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, äufserst schwer löslich in kochendem Eisessig. Wird durch Kochen mit konc. HCl nicht verändert. — $Na_2.\bar{A} + 10H_2O$. Grofse, dünne, rothe, starkglänzende, rektanguläre Tafeln.

3. m-**Azobenzoylameisensäure** $C_{16}H_{10}N_2O_6 + 2H_2O = (C_6H_4.N.CO.CO_2H)_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man trägt in eine Lösung von m-Nitrobenzoylameisensäure in überschüssiger, koncentrirter Kalilauge so lange Eisenvitriollösung ein, bis der Niederschlag braunschwarz geworden ist; dann übersättigt man stark mit HCl und kocht auf. Die ausgeschiedene Säure wird durch Lösen in Soda gereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (THOMPSON, *B.* 16, 1308). — Hellorangegelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 134,5—135°; die (bei 100°) entwässerte Säure schmilzt gegen 151°. Schwer löslich in kaltem Wasser; die wässerige Lösung wird durch Mineralsäuren fast völlig ausgefällt. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol; etwas

löslich in absolutem Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Giebt mit thiophenhaltigem Benzol und H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Benzoylameisensäure. Unzersetzt löslich in Vitriolöl und in kalter, rauchender Salpetersäure. — $Ba.C_{16}H_8N_2O_6$. Orangefarbener, pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$. Versetzt man die Lösung des Ammoniaksalzes mit überschüssiger, verdünnter Essigsäure, erhitzt zum Kochen und fügt $BaCl_2$ hinzu, so scheidet sich das Salz in kleinen, orangegelben, wie PbJ_2 glänzenden Krystallen ab. Unlöslich in Wasser und Essigsäure. — Eine wässerige Lösung der freien Säure giebt mit $BaCl_2$ (oder $CaCl_2$), nach einiger Zeit, einen gelben Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Orangegelber, pulveriger Niederschlag.

4. Derivate der Benzoylessigsäure.

Benzolazobenzoylessigsäure $C_{15}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.N_2.CH(CO_2H).CO.C_6H_5 = C_6H_5.NH.N:C(CO_2H).CO.C_6H_5$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht, wenn man im Kältegemisch eine wässerige, neutrale Lösung von Diazobenzolchlorid mit der Lösung von Benzoylessigsäureäthylester in (1 Mol.) Natronlauge versetzt (BAMBERGER, CALMAN, *B.* 18, 2563; STIERLIN, *B.* 21, 2120). Man verseift den gebildeten Niederschlag durch alkoholisches Kali, filtrirt und fällt das Filtrat mit H_2SO_4. Die gefällte Säure wird in verdünntem NH_3 gelöst und durch H_2SO_4 ausgefällt. — Lange, citronengelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 141°. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, Aether oder Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, in CO_2 und Benzolazoacetophenon.

Aethylester $C_{17}H_{16}N_2O_3 = C_{15}H_{11}N_2O_3.C_2H_5$. Honiggelbe, stark glänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 65° (STIERLIN). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch verdünnte Kalilauge leicht verseift; erwärmt man längere Zeit mit Kalilauge, so entsteht der Körper $C_{14}H_{12}N_2O$ (s. u.). Phenylhydrazin erzeugt den Körper $C_{21}H_{16}N_4O$ (s. u.).

Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O = C_6H_5.NH.N:CH.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Bei längerem Erwärmen des Aethylesters der Benzolazobenzoylessigsäure mit verdünnter Kalilauge (STIERLIN, *B.* 21, 2123). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 129°. Wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Verbindung $C_{21}H_{16}N_4O = C_6H_5.N\left\langle\begin{matrix}CO.C:N.NH.C_6H_5\\ N:\dot{C}(C_6H_5)\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei längerem Erwärmen von Benzolazobenzoylessigester mit essigsaurem Phenylhydrazin (STIERLIN, *B.* 21, 2124). $C_{15}H_{11}N_2O_3.C_2H_5 + C_6H_5.N_2H_3 = C_{21}H_{16}N_4O + C_2H_5.OH + H_2O$. — Rothe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Natronlauge, erst bei längerem Erwärmen und unter Zersetzung.

o-Nitrobenzolazobenzoylessigsäure $C_{15}H_{11}N_3O_5 = C_6H_4(NO_2).N_2.CH(CO_2H).CO.C_6H_5$. *Bildung.* Aus o-Nitrodiazobenzolchlorid, Benzoylessigsäureester und Natronlauge u. s. w. (BAMBERGER, CALMAN, *B.* 18, 2565). — Schwefelgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 177°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig. Zerfällt bei längerem Schmelzen in CO_2 und o-Nitrobenzolazo-Acetophenon.

p-Nitrobenzolazobenzoylessigester $C_{17}H_{15}N_3O_5 = C_6H_4(NO_2).NH.N:C(C_7H_5O).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzoylessigester, verdünnter Kalilauge und p-Nitrodiazobenzolchlorid (STIERLIN, *B.* 21, 2124). — Gelbe, stark glänzende Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Hydroxylaminderivat $C_{15}H_{12}N_4O_5 = C_6H_4(NO_2).N_2.CH(CO_2H).C(NOH).C_6H_5$. *Bildung.* Aus o-nitrobenzolazobenzoylessigsaurem Ammoniak und salzsaurem Hydroxylamin (BAMBERGER, CALMAN, *B.* 18, 2566). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°.

p-Toluolazobenzoylessigsäure $C_{16}H_{14}N_2O_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.CH(C_7H_5O).CO_2H = CH_3.C_6H_4.NH.N:C(C_7H_5O).CO_2H$. *Bildung.* Aus Benzoylessigester, verdünnter Kalilauge und p-Diazotoluolchlorid u. s. w. (STIERLIN, *B.* 21, 2123). — Gelbe, glänzende, feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Der Ester dieser Säure liefert, beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, einen Körper $C_{15}H_{14}N_2O = CH_3.C_6H_4.NH.N:CH.CO.C_6H_5$, der (aus verdünntem Alkohol) in gelbbraunen Blättchen krystallisirt, bei 122—123° schmilzt und sich leicht in Aether und Benzol löst.

m-Nitrotoluol-p-Azobenzoylessigsäure $C_{16}H_{13}N_3O_5 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N_2.CH(CO_2H).CO.C_6H_5$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus m-Nitro-p-Diazotoluolchlorid, Benzoylessigsäureester und Natronlauge (BAMBERGER, CALMAN, *B.* 18, 2566). — Seideglänzende goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 194°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

5. Sulfobenzoësäureazo-α-Carbonaphtolsäure $C_{18}H_{12}N_2SO_8 = SO_3H.C_6H_3(CO_2H).N_2.C_{10}H_5(OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Diazobenzoësulfonsäure (aus

m-Amidobenzoë-β-Sulfonsäure dargestellt) auf eine alkalische Lösung von α-Carbonaphtolsäure (GRIESS, *B.* 11, 2199). — Braune, bronzeglänzende, mikroskopische Nadeln und Blättchen. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Q. Derivate der Säuren mit vier und mehr Atomen Sauerstoff.

1. Derivate der Säuren $C_8H_6O_4$.

Azophtalsäure $C_{16}H_{10}N_2O_8 = (CO_2H)_2.C_6H_3.N:N.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von (100 g) v-Nitrophtalsäure mit Natriumamalgam (60 g Na, 4 kg Hg) (CLAUS, MAY, *B.* 14, 1331). — Goldgelber Niederschlag, der aus kochendem Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt. Fängt bei 220° an sich zu bräunen und bei 230° zu schmelzen, ist aber erst bei 250°, unter lebhafter Zersetzung, völlig geschmolzen. Nicht sehr löslich in kochendem Wasser, Alkohol oder Aether. Das Calciumsalz liefert, beim Glühen mit Kalk, Azophenylen. — $Na_2.C_{16}H_8N_2O_8 + 10H_2O$. Monokline Prismen von der Farbe des Kaliumchromates. In Wasser äufserst löslich. — $K_2.\bar{A} + 6H_2O$. Feine, lange Nadeln mit gelbbraunem Metallglanze. — $Mg.\bar{A} + 18H_2O$. Gelbrothe, grofse Krystalle. — $Ba.\bar{A}$. Gelber, pulveriger Niederschlag; unlöslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Wie das Baryumsalz.

Azoterephtalsäure $C_{16}H_{10}N_2O_8 = [(CO_2H)_2.C_6H_3.N—]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Nitroterephtalsäure mit Natriumamalgam (HOMOLKA, LÖW, *B.* 19, 1093). Man fällt mit verdünnter H_2SO_4 und zerstört im Niederschlage befindliche Hydrazoterephtalsäure durch Behandeln mit Essigsäure und $NaNO_2$. — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether.

2. Benzolazohomophtaläthylimid $C_{17}H_{15}N_3O_2 = N(C_2H_5).C_9H_5O_2.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen einer alkalischen Lösung von Homophtaläthylimid $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CO}_{CO.N(C_2H_5)}$ mit Diazobenzolchlorid (PULVERMACHER, *B.* 20, 2498). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°.

3. Benzolazo-Benzoylbrentraubensäure-Aethylester $C_{18}H_{16}N_2O_4 = C_6H_5.N_2.CH(C_7H_5O).CO.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz des Benzoylbrenztraubensäureesters und Diazobenzolchlorid (BEYER, CLAISEN, *B.* 21, 1705). — Gelbrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117°.

4. Azoopiansäure $C_{20}H_{20}N_2O_9 = (CH_3O)_2.C_6H(CO_2H).CH_2.O.CH_2.C_6H(CO_2H)(OCH_3)_2$ (mit N-Brücke zwischen den beiden C_6H). *Bildung.* Beim Kochen einer ammoniakalischen Lösung von Nitrosoopiansäure mit Zinkstaub (KLEEMANN, *B.* 20, 879). Man fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Schmilzt unter Zersetzung gegen 245°. Löst sich in Vitriolöl mit intensiver Purpurfarbe. — $Ag_2.\bar{A}$. Braungelber, flockiger Niederschlag, der sich, aus heifsem Wasser, in mikroskopischen Nadeln ausscheidet.

Diäthylester $C_{24}H_{28}N_2O_9 = C_{20}H_{18}N_2O_9(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (KLEEMANN). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

5. Azomekoninessigsäure $(C_{12}H_{11}NO_6)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Nitromekoninessigsäure $(CH_3O)_2.C_6H(NO_2)\langle{}^{CO.O}_{CH.CH_2.CO_2H}$ (CO.O / CH verbunden) mit NH_3 und Zinkstaub (KLEEMANN, *B.* 20, 880). — Gelb, krystallinisch. Bräunt sich bei 250° und schmilzt bei 257° unter Verkohlung. Unlöslich in Wasser. Löst sich in warmem Alkohol unter Zersetzung. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl mit tiefblauvioletter Farbe.

R. Azoderivate der Aldehyde.

1. Benzolazo-Glyoxylylcyanidhydrazon $C_{15}H_{11}N_5O = C_6H_5.N_2.C_9H_6N_3O$. *Bildung.* Beim Eingiefsen einer verdünnten, alkalischen Lösung von Glyoxylylcyanidhydrazon $CN.C(N_2H.C_6H_5).CHO$ in eine neutrale Lösung von Diazobenzolchlorid (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 21, 3000). — Bräunliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163°. Unlöslich in Alkalien.

2. **Benzolazo-Acetessigaldehyd** $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.CH(C_2H_3O).CHO$. *Bildung.* Beim allmählichen Versetzen einer eiskalten Lösung des Natriumsalzes des Acetessigaldehydes mit einer verdünnten Diazobenzolchloridlösung (BEYER, CLAISEN, *B.* 21, 1699). — Rothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°.

Phenylhydrazinderivat $C_{16}H_{16}N_4O = C_6H_5.N_2.CH(C_2H_3O).CH:N.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Phenylhydrazin in eine alkoholische Lösung von Benzolazoacetessigaldehyd (BEYER, CLAISEN, *B.* 21, 1700). — Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 218°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Geht, durch Kochen mit Eisessig, in das Anhydrid $C_{16}H_{14}N_4$ über.

Anhydrid $C_{16}H_{14}N_4 = C_6H_5.N_2.C\begin{cases}CH \quad N \\ C(CH_3).\dot{N}.C_6H_5\end{cases}$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen des Phenylhydrazinderivates $C_{16}H_{16}N_4O$ mit Eisessig (BEYER, CLAISEN). Man fällt durch Eiswasser. — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Alkalien.

3. **Benzolazobenzoylacetaldehyd** $C_{15}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.CH(C_7H_5O).CHO$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz des Benzoylacetaldehyds und Diazobenzolchlorid (BEYER, CLAISEN, *B.* 21, 1704). — Rothe Prismen. Schmelzp.: 103°.

4. **Derivate des Salicylaldehydes. Benzolazosalicylaldehyd** $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH).CHO$. *Bildung.* Beim Eintragen von Diazobenzolchlorid in eine koncentrirte wässerige, mit etwas Natron versetzte Lösung von Salicylaldehyd (TUMMELEY, *A.* 251, 182). Man löst den gebildeten Niederschlag in verdünnter Natronlauge und fällt die Lösung durch Essigsäure. — Schwefelgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in kochendem Weingeist, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — Das **Acetylderivat** schmilzt bei 103°; das **Hydroxylaminderivat** schmilzt bei 147°; das **Phenylhydrazinderivat** schmilzt bei 200°.

Benzolsulfonsäureazo-Salicylaldehyd $C_{13}H_{10}N_2SO_5 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).CHO$. a. m-Derivat. *Bildung.* Beim Eintragen des Diazoderivates der m-Anilinsulfonsäure in eine alkalische Lösung von Salicylaldehyd (TUMMELEY, *A.* 251, 80). — Rothe Blättchen. Schmilzt oberhalb 270°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in HCl, unlöslich in Aether. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Rothe Tafeln (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Glänzende, bronzefarbene Tafeln. Schwer löslich in Wasser.

b. p-Derivat. *Bildung.* Aus Diazosulfanilsäure und Salicylaldehyd, gelöst in Natronlauge (TUMMELEY, *A.* 251, 174). Man fällt, durch Essigsäure, das Natriumsalz, löst dieses in Vitriolöl und fällt die Lösung durch Wasser. — Rothe, mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O in braungelben Blättern, die bei 110° alkoholfrei und zinnoberroth werden und dann bei 232—235° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, schwer löslich in verdünnten H_2SO_4. Bromwasser scheidet, aus einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes, Dibromsalicylaldehyd ab. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Rothe Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.C_{13}H_8N_2SO_5 + 3H_2O$. Kleine, rothe Nadeln, erhalten durch Kochen der Säure mit $BaCO_3$. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — $Ba(C_{13}H_9N_2SO_5)_2 + 5H_2O$. Feine, gelbe Nadeln, erhalten durch Fällen der freien Säure mit $BaCl_2$.

Hydroxylaminderivat $C_{13}H_{11}N_3SO_5 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).CH:N.OH$. *Bildung.* Das Salz $Na.C_{13}H_{10}N_3SO_5$ entsteht bei 24stündigem Stehen des Natriumsalzes $Na.C_{13}H_9N_2SO_5$ mit $NH_3O.HCl$ und Soda (TUMMELEY, *A.* 251, 177). — Das Salz bildet gelbe Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser.

Hydrazon $C_{19}H_{16}N_4SO_4 = SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_3(OH).CH:N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Das Salz $Na.C_{19}H_{15}N_4SO_4$ scheidet sich aus beim Vermischen von $Na.C_{13}H_9N_2SO_5$ mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (TUMMELEY, *A.* 251, 178). — Das Salz krystallisirt aus Alkohol in rothgelben Nadeln. Es löst sich schwer in heifsem Wasser, leichter in Weingeist.

S. Azoderivate der Ketone.

Diketone verbinden sich mit Diazosalzen zu Azoderivaten. $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + C_6H_5.N_2Cl = C_6H_5.N_2.CH(CO.CH_3).CO.CH_3 + HCl$. Diazosalze der Ketone verbinden sich mit Phenolen u. s. w. zu Azokörpern. $CH_3.CO.C_6H_4.N_2Cl + C_{10}H_7.OH = CH_3.CO.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH + HCl$.

Diketone verbinden sich mit Hydrazin $NH_2.NH_2$ zu Hydrazoverbindungen, welche von HgO zu Azokörpern oxydirt werden (vgl. S. 1213). I. $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + N_2H_4 = C_6H_5.C(N_2H_2).CO.C_6H_5 + H_2O$; II. $C_6H_5.C(N_2H_2).CO.C_6H_5 + O = \begin{matrix}N \\ N\end{matrix}\!\!>C(C_6H_5).CO.C_6H_5 + H_2O$.

1. **Benzolazo-Acetylaceton** $C_{11}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.CH(C_2H_3O).CO.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz des Acetylacetons und Diazobenzolchlorid (BEYER, CLAISEN, *B.* 21, 1702). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°.

Benzolazo-Phenyldimethylpyrazol $C_{17}H_{16}N_4 = C_6H_5.N_2.C\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):N\\C(CH_3).\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile Benzolazoacetylaceton und Phenylhydrazin (BEYER, CLAISEN). Man löst in wenig Alkohol und fällt durch HCl. — Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmelzp.: 63°. Unlöslich in Alkalien.

2. **Benzolazo-Butyrylaceton** $C_{13}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.CH\left\langle\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.C_3H_7\end{matrix}\right.$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 55° (CLAISEN, EHRHARDT, *B.* 22, 1015).

3. **Derivate des Acetophenons** $CH_3.CO.C_6H_5$.

Benzolazoacetophenon $C_{14}H_{12}N_2O = C_6H_5.N_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzolazo-Benzoylessigsäureester, beim Versetzen einer neutralen, wässerigen Lösung von Diazobenzolchlorid, im Kältegemisch, mit der Lösung von Benzoylessigsäureäthylester in (1 Mol.) Natronlauge (BAMBERGER, CALMAN, *B.* 18, 2563). Man verseift den abfiltrirten Niederschlag durch alkoholisches Kali und fällt die Lösung durch Wasser. — Feine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 128,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

o-Nitrobenzolazoacetophenon $C_{14}H_{11}N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).N_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Aus o-Nitrodiazobenzolchlorid, Benzoylessigsäureester und Natron (BAMBERGER, CALMAN, *B.* 18, 2565). — Goldglänzende Nadeln. Schmelzp.: 140—141°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol u. s. w.

m-Nitrotoluol-p-Azoacetophenon $C_{15}H_{13}N_3O_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Aus m-Nitro-p-Diazotoluolchlorid, Benzoylessigsäureester und Natron (BAMBERGER, CALMAN, *B.* 18, 2566). — Citronengelbe, glänzende Nadeln. Liefert mit Hydroxylamin ein bei 174° schmelzendes Derivat $C_7H_6(NO_2).N_2.CH_2.C(NOH).C_6H_5$.

p-Acetophenonazo-β-Naphtol $C_{18}H_{14}N_2O_2 = CH_3.CO.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Man behandelt p-Amidoacetophenon erst mit HNO_2 und dann mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol (KLINGEL, *B.* 18, 2695). — Feine, rothe Nadeln (aus Weingeist). Schwer löslich in Aether, leicht in Weingeist und Natronlauge; unlöslich in verdünntem NH_3.

4. **Benzolazobenzoylaceton** $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.CH(C_7H_5O).CO.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz des Benzoylacetons und Diazobenzolchlorid (BEYER, CLAISEN, *B.* 21, 1705). — Gelbrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°.

5. **Benzolazodibenzoylmethan** $C_{21}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.N_2.CH(CO.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kalt gehaltenen Lösung des Natriumsalzes des Dibenzoylmethans mit einer verdünnten Lösung von Diazobenzolchlorid (BEYER, CLAISEN, *B.* 21, 1703). — Gelbrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154°.

Benzolazotriphenylpyrazol $C_{27}H_{20}N_4 = C_6H_5.N_2.C\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5):N\\C(C_6H_5).\dot{N}.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei ½stündigem Erhitzen auf 120° gleicher Gewichtstheile Benzolazodibenzoylmethan und Phenylhydrazin (BEYER, CLAISEN, *B.* 21, 1703). Man löst das Produkt in Benzol, schüttelt die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 und verdunstet dann die Benzollösung. — Gelbrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Unlöslich in Alkalien.

Ketazodiphenylketon (Monoketazobenzil) $C_{14}H_{10}N_2O = \begin{matrix}N\\N\end{matrix}\rangle C(C_6H_5).CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Schütteln einer kalten Benzollösung von Monohydrazobenzil $C_6H_5.C(N_2H_2).CO.C_6H_5$ mit HgO (CURTIUS, *B.* 22, 2162). — Grofse, ziegelrothe, glänzende, durchsichtige Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 63° unter Gasentwickelung und verpufft bei raschem Erhitzen. Wird von Säuren und von kochendem Wasser zersetzt.

T. Azoderivate der Basen.

1. **Benzolazothiophenin** $C_6H_9N_3S = C_6H_5.N_2.C_4H_2S.NH_2$. *Bildung.* Das Hydrochlorid $C_6H_9N_3S.HCl + \frac{1}{2}H_2O$ scheidet sich aus beim Versetzen einer koncentrirten Lösung von salzsaurem Amidothiophen mit Diazobenzolchlorid (STADLER, *B.* 18, 2317).

Das Hydrochlorid bildet gelbe, mikroskopische Tafeln. Es löst sich in Wasser und Alkohol.

2. Pyrrolazobenzol $C_{10}H_9N_3 = C_4H_4N.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 10 g Pyrrol in 500 g Alkohol mit der koncentrirten wässerigen Lösung von 25 g Natriumacetat und dann allmählich und unter Eiskühlung mit (1 Mol.) Diazobenzolchlorid. Man fällt mit Eiswasser und krystallisirt den Niederschlag 4—5 Mal aus alkoholhaltigem Wasser um (O. FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2252). — Hellcitronengelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 62°. Destillirt, in kleinen Mengen erhitzt, unzersetzt. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn. Liefert ein Platindoppelsalz.

Pyrrolazo-p-Dimethylanilin $C_{12}H_{14}N_4 = C_4H_4N.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Man versetzt eine Lösung von p-Dimethylamidoanilin in verdünnter HCl mit (1 Mol.) $NaNO_2$ und trägt das Gemisch in eine eiskalte Lösung von überschüssigem Pyrrol in sehr verdünnter Natronlauge, in Gegenwart von etwas Alkohol, ein (FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2257). — Grünschillernde Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 159°. Löst sich in sehr verdünnter Salzsäure mit grasgrüner Farbe.

Pyrroldisazobenzol $C_{16}H_{13}N_5 = C_4H_3N(N_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Man vermischt 1 Thl. Pyrrol mit 20—30 Thln. verdünnter Natronlauge, etwas Alkohol und trägt, unter sorgfältigem Kühlen, allmählich 2 Mol. Diazobenzolchlorid ein (FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2258). Der nach 3—4 Stunden gebildete Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Schmelzp.: 131°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, leicht in Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch etwas Natronlauge fuchsinroth gefärbt.

Methylpyrroldisazobenzol $C_{17}H_{15}N_5 = CH_3.C_4H_2N(N_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Pyrroldisazobenzol, Natriumäthylat und CH_3J (FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2258). — Rothe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°.

Phenylpyrrolazobenzol $C_{16}H_{13}N_3 = C_6H_5.C_4H_3N.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylpyrrol (dargestellt aus Pyrrolkalium und Brombenzol) und Diazobenzolchlorid (FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2256). — Bläulichschimmernde, braune Prismen oder lange, dünne, rothgelbe Nadeln. Schmelp.: 117°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist rothviolett.

3. Pyrrolazotoluol $C_{11}H_{11}N_3 = C_4H_4N.N_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus Pyrrol und p-Diazotoluolchlorid, wie Pyrrolazobenzol (O. FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2254). — Zolllange, hellgelbe, flache Nadeln, Schmelzp.: 82°.

Aethylpyrrolazo-p-Toluol $C_{13}H_{15}N_3 = C_2H_5.C_4H_3N.N_2.C_7H_7$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Aethylpyrrol (aus Pyrrokalium und C_2H_5J bereitet) in 60 Thln. Alkohol mit Natriumacetat und dann, bei 0°, mit p-Diazotoluolchlorid (FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2257). — Dicke, rothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe.

Pyrroldisazo-p-Toluol $C_{18}H_{17}N_5 = C_4H_3N(N_2.C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Pyrrol und Diazotoluolchlorid, wie Pyrroldisazobenzol (FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2254). — Rothe Prismen mit stahlblauem Reflex. Schmelzp.: 179°. Ungemein schwer löslich in siedendem Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist blau.

Aethylpyrroldisazo-p-Toluol $C_{20}H_{21}N_5 = C_2H_5.C_4H_2N(N_2.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Pyrroldisazo-p-Toluol mit alkoholischem Natron und C_2H_5J (FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2254). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Aethylpyrrol-p-Azotoluol mit Natriumacetat und p-Diazotoluolchlorid (FISCHER, HEPP). — Stahlblaue Nadeln. Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Alkohol.

4. Pyrrolazonaphtalin $C_{14}H_{11}N_3 = C_4H_4N.N_2.C_{10}H_7$. a. α-Derivat. *Bildung.* Aus α-Diazonaphtalinchlorid und Pyrrol, wie Pyrrolazobenzol (O. FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2255). — Rothgelbe Blättchen. Schmelzp.: 103°.

b. β-Derivat. *Bildung.* Aus Pyrrol und β-Diazonaphtalinchlorid (FISCHER, HEPP). — Goldbronzene Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 101°.

β-Pyrroldisazonaphtalin $C_{24}H_{17}N_5 = C_4H_3N(N_2.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Wie Pyrroldisazobenzol (O. FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2255). — Kupferglänzende Blättchen. Schmelzp.: 228°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist blau, wird aber bald schmutzig dunkelbraun.

Pyrroldisazobenzol-β-Naphtalin $C_{20}H_{15}N_5 = C_6H_5.N_2.C_4H_3N.N_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus β-Diazonaphtalin und Pyrrolazobenzol oder aus Pyrrolazo-β-Naphtalin und Diazobenzolchlorid (FISCHER, HEPP). — Kleine, ziegelrothe Blättchen mit bläulichem Reflex. Schmelzp.: 151°. Schwer löslich in Alkohol.

Aethylpyrrolazo-β-Naphtalin $C_{16}H_{15}N_3 = C_2H_5.C_4H_3N_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Aethylpyrrol mit Natriumacetat und dann,

bei 0°, mit β-Diazonaphtalinchlorid (FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2258). — Dicke, rothe Tafeln. Schmelzp.: 74°. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelrothgelber Farbe.

5. **Benzolazomethylketol** $C_{15}H_{13}N_3 = C_6H_5.N_2.C\langle{}^{C(CH_3)}_{C_6H_4}\rangle NH$. *Bildung.* Aus Methylketol und Diazobenzolchlorid (WAGNER, *A.* 242, 384). — *Darstellung.* Man löst 10 g Anilin in 25 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) und 10 g H_2O, giebt (1 Mol.) $NaNO_2$ hinzu, hierauf 40 g krystallisirtes Natriumacetat und gieſst nun, unter guter Kühlung, die Lösung von 13 g Methylketol in 200 ccm Alkohol hinzu. Die Lösung wird schlieſslich in kaltes Wasser gegossen. — Orangegelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 115—116°. Destillirt teilweise unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich schwer in heiſsem Ligroïn. Löst sich ziemlich leicht und unzersezt in konc. HCl. Wird von Sn + HCl in Amidomethylketol und Anilin gespalten.

6. **Benzolazoindoxyl** $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{N.N_2.C_6H_5}\rangle CH$ s. Benzoylameisensäure $C_8H_8O_3$ Bd. II, 1041.

7. **Azoderivate des Oxychinolins.**

Benzolazo-o-Oxychinolin $C_{15}H_{11}N_3O = C_6H_5.N_2.C_9H_5N.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Diazobenzolchlorid in eine alkalische Lösung von o-Oxychinolin (MATHEUS, *B.* 21, 1644). — Lange, bräunlichgelbe, glänzende Nädelchen (aus Alkohol).

p-Brombenzolazo-o-Oxychinolin $C_{15}H_{10}BrN_3O = C_6H_4Br.N_2.C_9H_5N.OH$. *Bildung.* Aus p-Bromdiazobenzolchlorid und o-Oxychinolin (MATHEUS). — Gelbbrauner Niederschlag. Löslich in absolutem Alkohol und Aether.

p-Toluolazo-o-Oxychinolin $C_{16}H_{13}N_3O = CH_3.C_6H_4.N_2.C_9H_5N.OH$. *Bildung.* Wie das homologe Benzolazoderivat (MATHEUS). — Gelbbraune, metallglänzende Blättchen (aus $CHCl_3$).

β-Naphtalinazo-o-Oxychinolin $C_{19}H_{13}NO = C_{10}H_7.N_2.C_9H_5N.OH$. Röthlichbraune Nädelchen (aus $CHCl_3$) (MATHEUS).

Benzolazo-p-Oxychinolin $C_{15}H_{11}N_3O = C_6H_5.N_2.C_9H_5N.OH$. *Bildung.* Wie das isomere o-Oxychinolinderivat (MATHEUS, *B.* 21, 1622). — Lange, orangerothe Nadeln (aus absolutem Alkohol).

Oxychinolin-p-Azobenzolsulfonsäure $C_{15}H_{11}N_3SO_4 = OH.C_9H_5N:N_2.C_6H_4.SO_3H$. a. Bz1-Oxychinolinderivat. *Bildung.* Man vermischt (1 Mol.) o-Oxychinolin und (1 Mol.) NaOH, in H_2O gelöst, mit der wässerigen Lösung von (1 Mol.) Sulfanilsäure und (2 Mol.) HCl und gieſst, in das auf 0° abgekühlte Gemisch, eine 20procentige Lösung von (1 Mol.) $NaNO_2$. Die ausgeschiedene Säure wird nach 12 Stunden abfiltrirt (O. FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 1642). — Orangefarbene Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Wird durch Kochen mit salzsaurer Zinnchlorürlösung in Sulfanilsäure und Amidooxychinolin zerlegt.

b. p-Oxychinolinderivat. Kleine, orangerothe Nädelchen (MATHEUS, *B.* 21, 1642). Unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von salzsaurem $SnCl_2$ in Sulfanilsäure und p-Amido-p-Oxychinolin zerlegt.

p-Brombenzolazo-p-Oxychinolin $C_{15}H_{10}BrN_3O = C_6H_4Br.N_2.C_9H_5N.OH$. Hellrothe, verfilzte Nädelchen (aus $CHCl_3$) (MATHEUS, *B.* 21, 1643). Schwer löslich in absolutem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

p-Toluolazo-p-Oxychinolin $C_{16}H_{13}N_3O = CH_3.C_6H_4.N_2.C_9H_5N.OH$. Breite, rothe Nadeln (aus absolutem Alkohol) (MATHEUS, *B.* 21, 1643).

β-Naphtalinazo-p-Oxychinolin $C_{19}H_{13}N_3O = C_{10}H_7.N_2.C_9H_5N.OH$. Dunkelrothe Nädelchen (aus absolutem Alkohol) (MATHEUS).

8. **Dimethylamidobenzolazo-Phenyllutidin-Dicarbonsäure** $C_{23}H_{22}N_4O_4 = N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4.C_5N(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus dem Diazoderivat der m-Amidophenyllutidindicarbonsäure und Dimethylanilin (LEPETIT, *G.* 17, 470). — Rothbraun. Zersetzt sich bei 170°, ohne zu schmelzen. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Säuren und Alkalien.

Diäthylester $C_{27}H_{30}N_4O_4 = C_{23}H_{20}N_4O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Eine auf —2 bis —5° abgekühlte Lösung von 3,42 g m-Amidophenyllutidindicarbonsäurediäthylester in 45 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol und 2 ccm Salzsäure (von 22° Beaumé) wird allmählich mit der Lösung von 0,7 g $NaNO_2$ und hierauf mit 1,21 g Dimethylanilin (gelöst in 5 ccm Alkohol) versetzt (LEPETIT, *G.* 17, 467). — Flache, chromgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in warmem Alkohol. Löst sich mit intensiv rother Farbe in Alkalien. — $C_{27}H_{30}N_4O_4.2HCl.PtCl_4$. Brauner Niederschlag. Zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen.

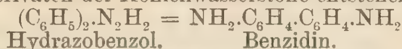
β-Naphtolazo-Phenyllutidin-Dicarbonsäureester $C_{29}H_{27}N_3O_5 = OH.C_{10}H_6.N_2.C_6H_4.C_5N(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Diazoderivat des m-Amidophenyllutidin-

dicarbonsäureesters und β-Naphtol (LEPETIT, *G.* 17, 468). — Rothe, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 151°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leicht in heifsem Eisessig. Unlöslich in kalten Säuren und Alkalien.

Verbindungen aus Pr1,2-**Methylphenylindol** und **Tribromdiazobenzol-p-Diazobenzolsulfonsäure, Isodibrom-p-Diazophenol** s. S. 845.

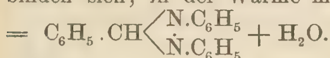
XXXV. Hydrazoderivate.

Durch Reduktionsmittel (Schwefelammonium, Zinkstaub) gehen die Azoderivate (Azobenzol und seine Homologen, die Substitutionsprodukte und Sulfonsäuren des Azobenzol u. s. w.) in Hydrazoderivate über. $C_6H_5.N:N.C_6H_5 + H_2 = C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$. Diese sind farblos (Unterschied von Azo- und Azoxyderivaten), unlöslich in Wasser, nicht flüchtig, indifferent. Die Nitroso-, Nitroderivate und Sulfonsäuren der Hydrazoderivate sind gelb oder roth. Beim Behandeln mit starken Säuren wandeln sie sich in isomere Körper um. Aus den Hydrazoderivaten der Kohlenwasserstoffe entstehen hierbei zweisäurige Basen.



$(C_6H_5)_2.N_2H_2 = NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$
Hydrazobenzol. Benzidin.

Bei dieser molekularen Umwandlung entstehen meist p-Derivate, und daneben zuweilen o-Derivate. Das aus Hydrazobenzol resultirende Benzidin ist ein Gemenge von p- und o-Derivat. Ist das Hydrazoderivat selbst schon eine p-Verbindung, so unterliegt es keiner molekularen Umlagerung. Daher wird z. B. m-Hydrazotoluol durch Säuren leicht in das isomere Tolidin umgewandelt, nicht aber p-Hydrazotoluol. Ebenso wird p-Dichlorhydrazobenzol $(C_6H_4Cl.NH)_2$ durch konc. HCl nicht in ein Dichlorbenzidin umgewandelt, sondern einfach in p-Chloranilin und Dichlorazobenzol $(C_6H_4ClN)_2$ zerlegt. Der Wasserstoff der Gruppe N_2H_2 kann durch Säureradikale vertreten werden: aus Hydrazobenzol und Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat. Oxydationsmittel (Eisenchlorid) führen die Hydrazoderivate in Azoderivate über. Die Hydrazoderivate verbinden sich, in der Wärme mit Aldehyden zu Hydrazoïnen. $C_{12}H_{12}N_2 + C_6H_5.CHO$



$= C_6H_5.CH\langle{}^{N.C_6H_5}_{N.C_6H_5} + H_2O$.

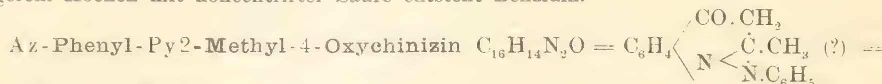
A. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

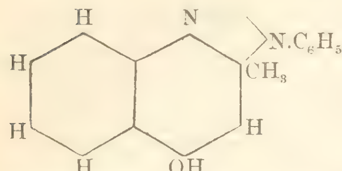
1. **Hydrazobenzol** $C_{12}H_{12}N_2 = \frac{C_6H_5.NH}{C_6H_5.NH}$. *Bildung.* Aus Azobenzol und alkoholischem Schwefelammonium (HOFMANN, *J.* 1863, 424); aus Nitrobenzol und Natriumamalgam (ALEXEJEW, *Z.* 1867, 33) oder Zinkstaub (ALEXEJEW, *Z.* 1868, 497). Die Angabe von GLASER (*A.* 142, 364), dass bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf Anilin, aufser Azobenzol, Azoxybenzol und Hydrazobenzol entstehen, fand ALEXEJEW nicht bestätigt. A. erhielt bei dieser Reaktion nur Azobenzol. — *Darstellung.* Man kocht eine alkoholische Lösung von Azobenzol mit Zinkstaub, filtrirt die farblose Lösung und fällt mit Wasser (A.). Man behandelt eine alkoholische Lösung von Nitrobenzol mit Natriumamalgam (MOLTSCHANOWSKI, *Ж.* 14, 225). — Farblose Tafeln. Schmelzp.: 131°. Molekulare Verbrennungswärme (bei konst. Vol.) = 1598,0 Cal. (PETIT, *Ph. Ch.* 2, 557). Riecht campherartig. 100 Thle. einer bei 16° gesättigten Lösung in absolutem Alkohol halten 5 Thle. Hydrazobenzol (MOLTSCHANOWSKI). Zerfällt beim Erhitzen in Azobenzol und Anilin. Die alkoholische Lösung des Hydrazobenzols geht an der Luft in Azobenzol über. Sehr rasch erfolgt diese Oxydation durch salpetrige Säure, NO_2, Chlor, Brom, Jod. Ebenso wirkt Alloxan (PELLIZZARI, *G.* 17, 256). $C_{12}H_{12}N_2 + 2C_4H_2N_2O_4 = C_{12}H_{10}N_2 + C_8H_4N_4O_7 + H_2O$. Salz- oder Schwefelsäure bewirken Umwandlung in das isomere Benzidin. Beim Erwärmen mit Ameisensäure entsteht Diformylbenzidin, mit Benzoylchlorid: Dibenzoylbenzidin und mit Phtalsäureanhydrid: Diphtalylbenzidin, während Essigsäureanhydrid Acetylhydrazobenzol liefert. Beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 150° entsteht ein violettgrauer, unlöslicher Körper $C_{16}H_{12}N_2O_4$ (BANDROWSKI, *B.* 17, 1184). Beim Erhitzen mit Acetessigsäureester oder mit Acetondicarbonsäureester entsteht Phenylmethyloxychinizin (S. 1206). Beim Kochen von Hydrazobenzol mit Benzaldehyd entsteht Azobenzol; aus Hydrazobenzol, Benzaldehyd und $ZnCl_2$ entsteht Benzylidenbenzidin $C_{12}H_8(N.CH.C_6H_5)_2$ (CLÈVE, *Bl.* 45, 188).

Acetylhydrazobenzol $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.NH.N(C_2H_3O).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Hydrazobenzol und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (STERN, *B.* 17, 380). — Nadeln

(aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 159°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; schwer löslich in Aether. Zerfällt, in der Wärme, in Acetanilid und Azobenzol. $2C_{14}H_{14}N_2O = (C_6H_5.N)_2 + 2C_6H_5.NH.C_2H_3O$. Benzoylchlorid erzeugt Dibenzoylbenzidin.

Diacetylhydrazobenzol $C_{16}H_{16}N_2O_2 = (C_6H_5)_2N_2(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Hydrazobenzol und Essigsäureanhydrid (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 327). — Grofse, gelbliche, rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von verdünnter Salzsäure nicht angegriffen; bei längerem Kochen mit koncentrirter Säure entsteht Benzidin.


Az-Phenyl-Py2-Methyl-4-Oxychinizin $C_{16}H_{14}N_2O = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO.CH_2\\ N<\begin{array}{l}C.CH_3\\N.C_6H_5\end{array}\end{array}\right.$ (?) =



(?). *Bildung.* Bei 4—5stündigem Erhitzen von 1 Mol. Hydrazobenzol mit $1\frac{1}{2}$—2 Mol. Acetessigsäureäthylester auf 120° (PERGER, *M.* 7, 194; A. MÜLLER, *B.* 19, 1771). $C_4H_5O_3.C_2H_5 + C_{12}H_{12}N_2 = C_{16}H_{14}N_2O + C_2H_5.OH + H_2O$. Beim Erhitzen von Acetondicarbonsäureester mit Hydrazobenzol auf 120° (PERGER). Man kocht das Produkt mit verdünnter HCl aus, neutralisirt die filtrirte Lösung mit NH_3 und kocht den Niederschlag mit sehr verdünnter Schwefelsäure, wobei Benzidinsulfat ungelöst bleibt. — Nadeln (aus Wasser). Hält $\frac{1}{2}H_2O$ (M.). Schmelzp.: 122°. 1000 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,5 Thle.; wenig löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. Die essigsaure Lösung wird durch $K_2Cr_2O_7$ nicht verändert. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. — Schwache Base; die Salze werden durch Wasser zersetzt. — $(C_{16}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle.

Opianylhydrazobenzol $C_{22}H_{20}N_2O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}CO>O\\CH—N(C_6H_5).NH.C_6H_5\end{array}\right.$. *Bildung.* Beim Aufkochen der gemischten alkoholischen Lösungen von Opiansäure und Hydrazobenzol (BISTRZYCKI, *B.* 21, 2520). — Blätter. Schmelzp.: 186—188°. Fast unlöslich in Aether und Ligroïn, ziemlich löslich in heifsem Alkohol und $CHCl_3$. Unlöslich in verdünnten Alkalien. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Alkohol auf 140° entsteht Opianylphenylhydrazid $C_{10}H_9O_3.N_2.C_6H_5$.

p-Chlorhydrazobenzol $C_{12}H_{11}ClN_2 = C_6H_5.NH.NH.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Chlorazobenzol mit Schwefelammonium (HEUMANN, MENTHA, *B.* 19, 1688). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 89—90°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Oxydirt sich an der Luft zu p-Chlorazobenzol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in p-Chlorazobenzol, Anilin und p-Chloranilin. $2C_{12}H_{11}ClN_2 = C_{12}H_9ClN_2 + C_6H_5.NH_2 + C_6H_4Cl.NH_2$.

Dichlorhydrazobenzol $C_{12}H_{10}Cl_2N_2 = (C_6H_4Cl)_2N_2H_2$. a. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Dichlorazoxybenzol und alkoholischem Schwefelammonium (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1624). — Gypsähnliche Krystalle. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

b. p-Derivat. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Dichlorazoxybenzol mit alkoholischem Schwefelammonium, im Rohr auf 100° (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 918). — *Darstellung.* Man digerirt p-Chlornitrobenzol mit Zinkstaub und wässeriger Natronlauge (CALM, HEUMANN, *B.* 13, 1181). — Krystalle. Schmelzp.: 122°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, glatt in p-Dichlorazobenzol und p-Chloranilin.

p-Bromhydrazobenzol $C_{12}H_{11}BrN_2 = C_6H_4Br.NH.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus p-Bromazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium (JANOVSKY, ERB, *B.* 20, 364). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 115°. Wird durch Schwefelsäure in Brombenzidin umgewandelt.

Dibromhydrazobenzol $C_{12}H_{10}Br_2N_2 = [C_6H_4Br.NH—]_2$. a. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Dibromazobenzol (Schmelzp.: 185°) mit alkoholischem Schwefelammonium (JANOVSKY, ERB, *B.* 20, 364). — Schmelzp.: 82°.

b. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Dibromazoxybenzol und alkoholischem Schwefelammonium (GABRIEL, *B.* 9, 1406). — Kurze, dicke Prismen. Schmelzp.: 107—109°. Leicht löslich in Aether und warmem Alkohol. Wird von Eisenchlorid zu Dibromazobenzol oxydirt. Geht, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Dibrombenzidin über.

c. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Dibromazobenzol und $(NH_4)_2S$ (WERIGO, *A.* 165, 192). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht

durch Oxydation in Dibromazoxybenzol über. Zersetzt sich bei 160° wahrscheinlich in Bromanilin und Dibromazobenzol. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, glatt in p-Dibromazobenzol und p-Bromanilin (CALM, HEUMANN, *B.* 13, 1182).

Dijodhydrazobenzol $C_{12}H_{10}J_2N_2$. a. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Dijodazoxybenzol und $(NH_4)_2S$ (GABRIEL, *B.* 9, 1410). — Schmelzp.: 89—90°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Dijodazoxybenzol und $(NH_4)_2S$ (GABRIEL). — Platte Nadeln. Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

Dinitrosohydrazobenzol $C_{12}H_{10}(NO)_2N_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kaltgehaltene alkoholische Lösung von Hydrazobenzol (BAEYER, *B.* 2, 683). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in NO und Azobenzol, beim Erwärmen unter leichter Verpuffung.

Dinitrohydrazobenzol $C_{12}H_{10}(NO_2)_2N_2$. a. s-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitroazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium in der Kälte (LERMONTOW, *B.* 5, 234). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol. Geht durch siedendes Schwefelammonium in Diamidohydrazobenzol über. Zerfällt bei 220—250° in Dinitroazobenzol und m-Nitranilin.

b. a-Derivat (Dinitrophenylphenylhydrazin) $C_6H_5.NH.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Ein Gemisch aus 5 g a-Chlor-m-Dinitrobenzol, 5,5 g Phenylhydrazin und Alkohol bleibt 8 Tage lang, unter Abkühlen, stehen. Man filtrirt und krystallisirt den, mit Wasser gewaschenen, Niederschlag aus Alkohol um (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] 37, 351). — Rothe Blättchen. Schmelzp.: 120°. Liefert, beim Kochen mit Eisessig oder Alkohol, Dinitrosoazobenzol.

Trinitrohydrazobenzol (Pikrylphenylhydrazin) $C_{12}H_9N_5O_6 = C_6H_5.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus 2 Mol. Phenylhydrazin $C_6H_5.N_2H_3$ und Chlortrinitrobenzol (E. FISCHER, *A.* 190, 132; *A.* 253, 2). — *Darstellung:* WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] 37, 346. — Dunkelrothe, kurze Prismen (aus Eisessig oder Aceton). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, unter Gasentwicklung bei 173—185° (F.). Verpufft bei stärkerem Erhitzen unter Feuererscheinung. Schwer löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$, leichter in Aceton. Wird von HgO, in alkoholischer Lösung, zu Trinitroazobenzol oxydirt. Wird durch Kochen mit Eisessig in Nitrosodinitroazobenzol umgewandelt.

(a-)m-Chlor-o-Nitrohydrazobenzol $C_{12}H_{10}ClN_3O_2 = C_6H_5.NH.NH.C_6H_3Cl(NO_2)$ (NH : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 6). *Bildung.* Aus 3 g a-Chlor-o-Dinitrobenzol, 3,3 g Phenylhydrazin und Alkohol (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] 37, 355). — Kurze, rothe Prismen. Schmelzp.: 135—140°.

p-Acetylamidohydrazobenzol $C_{14}H_{15}N_3O = C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Acetylamidoazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium (G. SCHULTZ, *B.* 17, 463). — Gelbliche, glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 146°. Leicht löslich in Alkohol und Aether; beim Stehen der Lösungen an der Luft wird Acetylamidoazobenzol regenerirt.

Diamidohydrazobenzol (Diphenin) $C_{12}H_{14}N_4 = (NH_2.C_6H_4)_2.N_2H_2$. a. Derivat des Dinitroazobenzols. *Bildung.* Man Kochen von Dinitroazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium (GERHARDT, LAURENT, *A.* 75, 74). G. und L. gaben der Verbindung die Formel $C_{12}H_{12}N_2$; J. LERMONTOW (*B.* 5, 232) erkannte erst die wahre Natur des Körpers. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 145°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt, beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure, Chinon. Wird beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium, im Rohr auf 100°, zu p-Phenylendiamin reducirt. — $C_{12}H_{14}N_4.2HCl$. Kleine, rothe Schuppen, schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{14}N_4.2HNO_3$.

b. Derivat des m-Nitranilins (Hydrazoanilin). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von m-Nitranilin (HAARHAUS, *A.* 135, 164). Beim Behandeln von m-Nitranilin mit alkoholischem Kali und Zinkstaub (GRAEFF, *A.* 229, 341). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141° (GEBEK, *A.* 251, 193). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geht, beim Erhitzen mit Schwefelammonium, im Rohr in p-Phenylendiamin über (LERMONTOW). Liefert, in saurer Lösung, mit Brom ein krystallisirtes Pentabromderivat (Schmelzp.: 150°) (GRAEFF).

Salze: HAARHAUS. — $C_{12}H_{14}N_4.2HCl$. Goldglänzende Blättchen. — $C_{12}H_{14}N_4.2HCl.PtCl_4$. — $C_{12}H_{14}N_4.2HNO_3$. — $C_{12}H_{14}N_4.H_2SO_4$. Kaum löslich in Wasser. — Oxalat $C_{12}H_{14}N_2.C_2H_2O_4$. Fleischfarbene Prismen (GRAEFF). Sehr schwer löslich in Wasser.

Diacetylderivat $C_{16}H_{18}N_4O_2 = [NH(C_2H_3O).C_6H_4.NH-]_2$. *Bildung.* Aus m-Hydrazoanilin und Essigsäureanhydrid (GRAEFF, *A.* 229, 342). — Feine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 247°.

Hydrazobenzolsulfonsäure $C_{12}H_{11}N_2.SO_3H + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrazobenzoldisulfonsäure mit Wasser im Rohr auf 200—210° (LIMPRICHT, *B.* 11, 1048). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). In Wasser leicht löslich. — $K.C_{12}H_{11}N_2SO_3 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Leicht lösliche, gelbe Blätter. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

Chlorid $C_{12}H_{11}N_2.SO_2.Cl$. Gelbe Blättchen (aus Aether). Schmilzt erst über 240°.

m-Hydrazobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_{12}N_2S_2O_6 + 3H_2O = C_{12}H_{10}N_2(SO_3H)_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Aus m-Azoxybenzoldisulfonsäure (BRUNNEMANN, *A.* 202, 344) oder m-Azobenzoldisulfonsäure und Zinnchlorür, mit Natron und Eisenvitriol oder mit Zinkstaub (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* 202, 337). Man erwärmt m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Natronlauge und Zink auf dem Wasserbade, bis die Lösung wieder farblos ist, und übersättigt die filtrirte Lösung mit HCl (NEUMANN, *B.* 21, 3419). Entsteht auch bei mehrtägigem Stehen gleicher Moleküle Hydrazinhydrazophenoldisulfonsäure (s. unten) oder m-Hydrazinbenzolsulfonsäure und Diazohydrazophenoldisulfonsäure (siehe unten) (NEUMANN, *B.* 21, 3421). — *Darstellung.* Man vermischt eine Lösung von m-azobenzoldisulfonsaurem Salz mit einer sauren Zinnchlorürlösung. Die nach 1—2 Tagen ausgeschiedene Hydrazobenzoldisulfonsäure wird in Soda gelöst und durch HCl gefällt (MAHRENHOLTZ, GILBERT). — Monokline Prismen. Ist bei 175° wasserfrei. Verkohlt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 22° 0,0791 g und bei 25° 0,0819 g wasserfreie Säure (BRUNNEMANN). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Bleibt unverändert beim Behandeln mit Natriumamalgam, mit $(NH_4)_2S$ und beim Erhitzen mit $SnCl_2$ oder mit HJ auf 200°. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 230°, in Benzidin und Schwefelsäure, wahrscheinlich unter vorheriger Bildung von Benzidinsulfonsäure. Giebt bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein Diazoderivat (s. unten). Brom wirkt substituirend. — Vielleicht ist diese Säure als Benzidindisulfonsäure (s. Benzidin) anzusprechen (G. SCHULTZ, *A.* 207, 314). — $Na_2.C_{12}H_{10}N_2S_2O_6 + 3^1/_2H_2O$. Grofse, gelbliche monokline Prismen (B.). — $K_2.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Monokline Prismen (M., G.). — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Monokline Prismen. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 9° 3,886 g wasserfreies Salz (B.). — $Ba\bar{A} + 4H_2O$. Prismen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 26° 0,9648 g wasserfreies Salz (B.). — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Rhombische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (M., G.).

Die Darstellung eines Chlorids gelingt nicht (M., G.).

Amid $C_{12}H_{10}N_2(SO_2.NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Amids der m-Azobenzoldisulfonsäure (Schmelzp.: 295°) mit $SnCl_2$ (MAHRENHOLTZ, GILBERT). — Prismen.

Diazohydrazophenoldisulfonsäure $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + 2H_2O = OH.C_6H_3\langle{SO_3 \atop NH}\rangle N.N\langle{SO_3 \atop NH}\rangle C_6H_3.OH + 2H_2O$. *Bildung.* Man leitet salpetrige Säure in eine kaltgehaltene wässerige Lösung von m-hydrazobenzoldisulfonsaurem Kalium (BALENTINE, *A.* 202, 351). $C_{12}H_{12}N_2S_2O_6 + 2HNO_2 = C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + 2H_2O$. — Rhombische Tafeln. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem und in Alkohol. Verpufft bei 94—95°. Beim Erwärmen unter 90° entweicht Stickstoff, und es hinterbleibt ein braunes, amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether und Alkalicarbonaten löst, wohl aber in kaustischen Alkalien. Ein ähnlicher Körper resultirt beim Erhitzen des Diazoderivates mit absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Stickstoff und p-Phenolsulfonsäure. Beim Erwärmen mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure entsteht eine Brombenzolsulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 14, 1359).

Hydrazinhydrazophenoldisulfonsäure $C_{12}H_{14}N_4S_2O_8 = SO_3H.C_6H_3(OH).\overset{N.NH_2}{\frown}{NH}.NH.C_6H_3(OH).SO_3H$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von Diazohydrazophenoldisulfonsäure $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8$ in eine Lösung von $SnCl_2$ in HCl (NEUMANN, *B.* 21, 3420). — Gelbliches Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Mit Diazohydrazophenoldisulfonsäure entstehen Hydrazophenolsulfonsäure und die Säure $C_{12}H_{12}N_6S_2O_8$ (s. u.). Mit Bromwasser entsteht der Körper $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8.HBr = OH.C_6H_3\langle{SO_3 \atop NH}\rangle N.N\langle{SO_3 \atop NH}\rangle C_6H_3(OH)$, der gelbe Blättchen bildet und durch Wasser zersetzt wird. — $Ba.C_{12}H_{12}N_4S_2O_8 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Säure $C_{12}H_{12}N_6S_2O_8 = {OH.C_6H_3(SO_3H).NH.N.N \atop OH.C_6H_3(SO_3H).NH.\dot{N}.\dot{N}}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrazophenoldisulfonsäure auf Diazohydrazophenoldisulfonsäure (NEUMANN, *B.* 21, 3421). — $Ba.C_{12}H_{10}N_6S_2O_8 + 3H_2O$. Gelbliche Täfelchen.

m-Hydrazobenzoldithiodisulfonsäure $C_{12}H_{12}N_2S_4O_4 = SH.SO_2.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.SO_2.SH$. *Bildung.* Entsteht, neben m-Azobenzoldithiodisulfonsäure, beim allmählichen Eintragen von m-Azobenzoldisulfochlorid $[C_6H_4.SO_2Cl]_2N_2$ in eine koncentrirte, gut abgekühlte Lösung von $Ba(SH)_2$. Hierbei fällt das Baryumsalz der Hydrazosäure sofort aus, während jenes der Azosäure gelöst bleibt (R. BAUER, *A.* 220, 354). Man wäscht das Salz mit Aether, löst es in heifsem Wasser und fällt mit Alkohol. — Gelblichweifse, amorphe Flocken. Kaum löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Bei der Oxydation des Baryumsalzes mit $KMnO_4$ entsteht s-m-Azobenzoldisulfinsulfonsäure. Mit 1 Mol. HgO entsteht azobenzolmonothiodisulfonsaures Baryum. — $Ba.C_{12}H_{10}N_2S_4O_4 + 2H_2O$. **Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.**

Hydrazobenzoltetrasulfonsäuren $C_{12}H_{12}N_2S_4O_{12} = [(SO_3H)_2.C_6H_3]_2.N_2H_2$.

a. α-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Azobenzoltetrasulfonsäure mit Zinnchlorür (REICHE, *A.* 203, 68). — Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure, in der Wärme, in Benzol-m-Disulfonsäure über. — $K_4.C_{12}H_8N_2S_4O_{12} + 2H_2O$. Kleine Blätter. — $K_2.C_{12}H_{10}N_2S_4O_{12} + 2^1/_2 H_2O$. Röthliche Schuppen. — $Ba_2.C_{12}H_8N_2S_4O_{12} + 7^1/_2 H_2O$(?). Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb_2.C_{12}H_8N_2S_4O_{12} + 4H_2O$. **Körnig-krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.**

b. β-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Azobenzoltetrasulfonsäure mit Zinnchlorür (REICHE, *A.* 203, 72). — Das saure Kaliumsalz liefert, bei der Einwirkung von salpetriger Säure, diazobenzoldisulfonsaures Salz $C_6H_3N_2S_2O_6.K$. — $Ba_2.C_{12}H_8N_2S_4O_{12} + 7^1/_2 H_2O$. Leicht lösliche Blätter.

c. m-Säure. *Bildung.* Durch 10 Minuten langes, starkes Erhitzen von m-Hydrazobenzoldisulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, *B.* 14, 1543). — Brauner Syrup, aus dem sich, beim Stehen über H_2SO_4, zuweilen mikroskopische Krystalle abscheiden. Die Salze krystallisiren schwer; sie sind meistens leicht löslich in Wasser und schwer in Alkohol. — $K_4.C_{12}H_8N_2S_4O_{12}$ (bei 150°). Gelbliche, kleine Nadeln. — $Ba_2.\bar{A} + 14H_2O$. Grofse Säulen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — Ein saures Baryumsalz existirt nicht.

Dibromhydrazobenzolsulfonsäure $C_{12}H_{10}Br_2N_2SO_3 = C_6H_4Br.N_2H_2.C_6H_3Br.SO_3H$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Oxydation von v-m-Dibromanilin-p-Sulfonsäure mit $KMnO_4$ (LIMPRICHT, *B.* 18, 1425). — $K.C_{12}H_9Br_2N_2SO_3 + H_2O$. Lange Nadeln.

Dibromhydrazobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_{10}Br_2N_2S_2O_6 + H_2O = (C_6H_3Br.SO_3H)_2N_2H_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man übergiefst je 5—10 g Hydrazobenzoldisulfonsäure mit der doppelten Menge Wasser und fügt tropfenweise Brom hinzu. Man filtrirt, ehe alle Säure gelöst ist, und verdunstet das Filtrat, wobei zunächst Tetrabromhydrazobenzoldisulfonsäure auskrystallisirt. Die Mutterlauge von diesen Krystallen wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt (JORDAN, *A.* 202, 367). — Feine Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser auf 220° wird Silber abgeschieden und etwas AgBr gebildet. — $K_2.C_{12}H_8Br_2N_2S_2O_6 + H_2O$. Kleine, gelbliche Tafeln; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $K.C_{12}H_9N_2Br_2S_2O_6 + 2H_2O$. Aehnelt dem neutralen Salze. — $Ca.C_{12}H_8N_2Br_2S_2O_6 + 3H_2O$. Feine Nadeln. — $Ba.C_{12}H_8N_2Br_2S_2O_6 + 5H_2O$. Kleine Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, kaum löslich in Alkohol. — $Pb.C_{12}H_8N_2Br_2S_2O_6 + 4H_2O$. Kleine Blätter. — $Ag_2.C_{12}H_8N_2Br_2S_2O_6 + 3^1/_2 H_2O$. Mikroskopische Prismen, leicht löslich in Wasser.

Ein Chlorid liefs sich nicht darstellen (JORDAN).

Diazoderivat $C_{12}H_8Br_2N_4S_2O_8 + 2H_2O$ (?). *Darstellung.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine kalt gehaltene wässerige Lösung von Dibromhydrazobenzoldisulfonsäure (JORDAN). — Kleine, gelbe, rhombische Säulen. Verpufft bei 90°. Entwickelt, beim Erhitzen mit Wasser, Stickstoff.

Tetrabromhydrazobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_8Br_4N_2S_2O_6 + 2H_2O$ und $+ 4H_2O$. *Bildung.* Siehe Dibromhydrazobenzoldisulfonsäure (JORDAN, *A.* 202, 361). — Krystallisirt bei rascher Abscheidung in Nadeln mit $2H_2O$ und beim langsamen Verdunsten in Tafeln mit $4H_2O$. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 170°. Giebt an Natriumamalgam kein Brom ab. — $NH_4.C_{12}H_7Br_4N_2S_2O_6 + 2^1/_2 H_2O$. Kleine Krusten, sehr schwer löslich in Alkohol. — $K.C_{12}H_7Br_4N_2S_2O_6 + {}^1/_2 H_2O$. Prismen. Bei freiwilligem Verdunsten werden Pyramiden mit $3H_2O$ erhalten. Fast unlöslich in Alkohol. — $K_2.C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6 + 3H_2O$. Prismen, zu Krusten vereinigt. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ca.C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6 + 4^1/_2 H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Ba.C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6 + 2H_2O$ und $6H_2O$. Prismen. — $Pb.C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6 + 6H_2O$. Warzen; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ag_2.C_{12}H_6Br_4N_2S_2O_6 + 2^1/_2 H_2O$. Mikroskopische Tafeln; kaum löslich in Wasser. Aus der Lösung in heifser, verdünnter Salpetersäure krystallisirt das Salz:

$Ag.C_{12}H_7Br_4N_2S_2O_6 + 1^1/_2H_2O$ in kleinen Säulen. — Das neutrale Salz liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, AgBr und Dibromhydrazobenzolsulfonsäure.

Ein Chlorid der Säure konnte nicht dargestellt werden.

Diazoderivat $C_{12}H_6Br_4N_4S_2O_6$(?). *Darstellung.* Durch Einleiten von HNO_2 in eine kalte, wässerige Lösung der Säure (JORDAN). — Kleine, gelbe Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Amidohydrazobenzolsulfonsäure (?) $C_{12}H_{13}N_3SO_3 = NH_2.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitroazobenzol-p-Sulfonsäure $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4.SO_3H$ mit der theoretischen Menge Zinnchlorür (JANOVSKY, *B.* 16, 1488). — Mikroskopische Zwillinge des rhombischen Systems. 100 ccm Wasser lösen bei 97° 0.39 g Säure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Sn + HCl, in p-Phenylendiamin und p-Anilinsulfonsäure. — Das goldglänzende Kaliumsalz ist schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Bronzefarbige, flache, rhombische Prismen.

Hydrazomethylphenyl (Methanhydrazobenzol) $C_7H_{10}N_2 = C_6H_5.NH.NH(CH_3)$. *Bildung.* Bei der Destillation eines innigen Gemenges von 2 Thln. Methyldibenzoylphenylhydrazin $C_6H_5.N(C_7H_5O).N(CH_3,C_7H_5O)$ und 2 Thln. festem Kali (TAFEL, *B.* 18, 1741). Man vermischt das Destillat mit dem doppelten Gewichte Wasser, übersättigt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Die saure Lösung wird durch Natron fraktionnirt und gefällt. Erst fällt Anilin aus und zuletzt Hydrazomethylphenyl, das man an H_2SO_4 bindet (TAFEL, *B.* 18, 1741). — Oel. Färbt sich an der Luft rasch gelb. Reducirt ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung, schon in der Kälte. Wird von HgO zu Azomethylphenyl $C_6H_5.N_2.CH_3$ oxydirt. — Das Sulfat schmilzt bei 180°. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol.

Hydrazoäthylphenyl $C_6H_5.NH.NH.C_2H_5$ s. Aethylphenylhydrazin (S. 940).

Hydrazobenzolessigsäure $C_6H_5.NH.NH.CH_2.CO_2H$ s. Phenylhydrazinessigsäure S. 973.

Hydrazobenzolpropionsäure $C_6H_5.NH.NH.CH(CH_3).CO_2H$. s. S. 973.

Hydrazobenzolphenylessigsäure $C_6H_5.NH.NH.CH(C_6H_5).CO_2H$ s. S. 974.

Hydrazoïne. Hydrazobenzol verbindet sich, in der Wärme, mit Aldehyden zu Hydrazobenzoïnen. $C_6H_5.CHO + C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 = C_6H_5.CH\langle{N.C_6H_5 \atop N.C_6H_5}\rangle + H_2O$.

Benzhydrazoïn $C_{19}H_{16}N_2 = C_6H_5.CH\langle{N.C_6H_5 \atop N.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrazobenzol mit (etwas über 1 Mol.) Benzaldehyd auf 120—150° (CORNELIUS, HOMOLKA, *B.* 19, 2239). — Glänzende Blättchen oder lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 55°.

2. Hydrazotoluol $C_{14}H_{16}N_2 = CH_3.C_6H_4.NH.NH.C_6H_4.CH_3$.

1. **o-Hydrazotoluol.** *Bildung.* Aus o-Azotoluol und Natriumamalgam (PETRIEW, *B.* 6, 557). — Blättchen. Schmelzp.: 165° (P.); 161° (POSPECHOW, *Ж.* 19, 409). Zerfällt, bei stärkerem Erhitzen, in Toluidin und Azotoluol. Wird von Salzsäure in ein isomeres Tolidin (Schmelzp.: 128°) übergeführt. Hydrazotoluol oxydirt sich an der Luft zu Azotoluol. Von salpetriger Säure wird es zu Azoxytoluol oxydirt. Leitet man Cl_2O-Gas in eine ätherische Lösung von o-Hydrazotoluol, so entsteht ein anderes Tolidin (Schmelzp.: 112°) und daneben zuweilen ein ziegelrothes Pulver $C_{14}H_{16}N_2Cl_2O$.

p-Diamidohydrazotoluol (Hydrazotoluidin) $C_{14}H_{18}N_4 = (CH_3.C_6H_3.NH_2)_2.N_2H_2$. *Bildung.* Aus Diamido-p-Azoxytoluol und Natriumamalgam, neben Diamidoazotoluol (BUCKNEY, *B.* 11, 1453). Kleine, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 180°. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem. Oxydirt sich in Lösung sehr leicht zu Diamidoazotoluol.

2. **m-Hydrazotoluol.** *Bildung.* Aus m-Azotoluol und alkoholischem Schwefelammonium (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1626; BARSILOWSKY, *A.* 207, 116). — Flüssig, sehr leicht löslich in Alkohol. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. Geht durch verdünnte Schwefelsäure sofort in ein isomeres Tolidin $(C_7H_6.NH_2)_2$ über.

3. **p-Hydrazotoluol.** *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Azotoluol oder p-Azoxytoluol mit alkoholischem Schwefelammonium in geschlossenem Gefäfse auf 100° (MELMS, *B.* 3, 553; vgl. WERIGO, *J.* 1864, 527). Beim Behandeln von p-Nitrotoluol mit Zinkstaub und Natronlauge (von 25—30° B.) (JANOVSKY, *M.* 9, 829). — Grofse Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 126° (JANOVSKY). Zerfällt beim Erhitzen in Toluidin und Azotoluol. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Oxydirt sich an der Luft und namentlich in alkoholischer Lösung sehr leicht zu Azotoluol. Mineralsäuren (HCl, H_2SO_4) bewirken hauptsächlich Spaltung in Toluidin und Azotoluol, auch durch schweflige Säure wird nur eine kleine Menge Hydrazotoluol in eine isomere, zweisäurige Base umgewandelt.

Brom-p-Hydrazotoluol $C_{14}H_{15}BrN_2$. a. o-Bromderivat (CH_3 : Br : NH = 1:2:4). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Brom-p-Azotoluol mit alkoholischem Schwefelammonium (JANOVSKY, REIMANN, *B.* 21, 1218). — Schmelzp.: 113°.

b. m-Bromderivat (CH_3 : Br : NH = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Durch Reduktion von m-Brom-p-Azotoluol (JANOVSKY, REIMANN, *B.* 21, 1215). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 110°.

m-Tolylmethyloxychinizin $C_{18}H_{18}N_2O$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 120—125° von 1 Mol. Hydrazotoluol mit 2 Mol. Acetessigsäureäthylesters (PERGER, *B.* 19, 2141). Man kocht das Produkt mit salzsaurem Wasser aus. Entsteht auch durch Erhitzen der Tolylmethyloxychinizincarbonsäure (dargestellt aus Hydrazotoluol und Acetondicarbonsäureester) (PERGER). — Schmelzp.: 143°.

o-Diamido-p-Hydrazobenzol (Hydrazotoluidin) $C_{14}H_{18}N_4 = (CH_3.C_6H_3.NH_2)_2.N_2H_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Diamidoazotoluol $(CH_3.C_6H_3.NH_2)_2N_2$ mit Natriumamalgam (GRAEFF, *A.* 229, 351). — Feine, gelbe Nadeln. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in absolutem Alkohol, leicht in Wasser. Wird von Sn + HCl in o-p-Toluylendiamin übergeführt. — $C_{14}H_{18}N_4.2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol. — $C_{14}H_{18}N_4.2HCl.PtCl_4$. Rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{14}H_{18}N_4.2HBr$. Gelbliche Nadeln. — $C_{14}H_{18}N_4.H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

3. **Hydrazoxylol** $C_{16}H_{18}N_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.NH.NH.C_6H_3(CH_3)_2$.

1. **v-Hydrazo-o-Xylol** (CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Man trägt allmählich 25 g Zinkstaub in ein erhitztes Gemisch aus 20 g v-Nitro-o-Xylol, 20 g Natronlauge (mit 32 % NaOH) und 100 ccm Alkohol ein, kocht, bis die Lösung blassgelb geworden ist, filtrirt heiſs und lässt bei Luftabschluss erkalten (NÖLTING, STRICKER, *B.* 21, 3140). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 139—141°. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft. Wird durch Erhitzen (in alkoholischer Lösung) mit HCl in Diamidodixylyl $[(CH_3)_2.C_6H_2(NH_2)-]_2$ umgewandelt.

2. **a-Hydrazo-o-Xylol** (CH_3 : CH_3 : NH = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Behandeln von a-Nitro-o-Xylol, in alkoholischer Lösung, mit Natriumamalgam bis zur Entfärbung (NÖLTING, STRICKER, *B.* 21, 3141). — Gelbweiſse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106 bis 107°. Wird durch HCl schwer angegriffen und jedenfalls nicht in eine isomere, zweisäurige Base umgewandelt.

3. **a-Hydrazo-m-Xylol** (CH_3 : CH_3 : NH = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Man erhitzt 30 g a-Nitro-m-Xylol mit 30 g Natronlauge (mit 32 % NaOH), 40 g Zinkstaub und 250 g Alkohol, bis zur Entfärbung (NÖLTING, STRICKER, *B.* 21, 3142). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—122°. Zerfällt, beim Erhitzen (in alkoholischer Lösung) mit HCl, wesentlich in m-Azoxylol und m-Xylidin.

4. **s-Hydrazo-m-Xylol** (CH_3 : CH_3 : NH = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Beim Erhitzen von 10 g s-Nitro-m-Xylol mit 3 g NaOH, 500 ccm Alkohol und 15 g Zinkstaub (NÖLTING, STRICKER, *B.* 21, 3142). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125°. Wird durch HCl in Diamidodixylyl umgewandelt.

5. **Hydrazo-p-Xylol** (CH_3 : CH_3 : NH = 1 : 4 : 2). *Bildung.* Beim Kochen von 30 g Nitro-p-Xylol mit 25 g Natronlauge (mit 32 % NaOH), 45 g Zinkstaub und 250 ccm Alkohol (NÖLTING, STRICKER, *B.* 21, 3143). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Wird durch HCl in ein Diamidodixylyl umgewandelt.

4. **Hydrazopseudocumol** $C_{18}H_{24}N_2 = [(CH_3)_3.C_6H_2.NH]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitropseudocumol mit alkoholischem Kali und Zinkstaub (POSPECHOW, *Ж.* 19, 116). — Schmelzp.: 124—125°.

B. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12}.

α-Hydrazonaphtalin $C_{20}H_{16}N_2 = C_{10}H_7.NH.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine kochende Lösung von 1 Thl. α-Azonaphtalin und 1½ Thln. NaOH in 160—170 Thln. Alkohol (NIETZKI, GOLL, *B.* 18, 3253). Man filtrirt die Lösung in verdünnte H_2SO_4 und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus Benzol um. — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 275°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Sublimirt theilweise unzersetzt. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Salzsäure, in die isomeren Basen Naphtidin und Dinaphtylin $C_{20}H_{12}(NH_2)_2$ um.

C. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}.

p-Hydrazodiphenyl $C_{24}H_{20}N_2 = (C_6H_5.C_6H_4.NH)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von p-Azoxydiphenyl mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr auf 100° (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1961). — Kleine atlasglänzende Plättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 247°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Aether. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 280°.

Benzolhydrazodiphenyl $C_{18}H_{16}N_2 = C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Benzolazodiphenyl $C_6H_5.N_2.C_6H_4.C_6H_5$ mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Kälte (LOCHER, *B.* 21, 911). — Nadeln oder schmale Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 127°.

Diacetylderivat $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_6H_5.N(C_2H_3O).N(C_2H_3O).C_{12}H_9$. *Bildung.* Durch Kochen von Benzolhydrazodiphenyl mit Essigsäureanhydrid (LOCHER). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 202—203°.

D. Derivate der Phenole.

1. **Hydrazophenol** $C_{12}H_{12}N_2O_2 = \begin{matrix}OH.C_6H_4.NH\\OH.C_6H_4.NH\end{matrix}$. 1. o-**Hydrazophenol.**

o-Hydrazophenetol $C_{16}H_{20}N_2O_2 = \begin{matrix}C_2H_5O.C_6H_4.NH\\C_2H_5O.C_6H_4.NH\end{matrix}$. *Bildung.* Aus o-Azophenetol mit alkoholischem Schwefelammonium (SCHMIDT, MÖHLAU, *J. pr.* [2] 18, 202). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 89°. Geht beim Destilliren in o-Azophenetol über. Hält sich im trockenen Zustande. Die Lösungen oxydiren sich bald an der Luft. Leitet man durch eine heifse Lösung längere Zeit Luft, so wird alles Hydrazophenetol zu Azophenetol oxydirt. Beim Uebergiefsen mit koncentrirter Salzsäure geht Hydrazophenetol in salzsaures o-Diamidodiphenetol $\begin{matrix}C_6H_3(NH_2).OC_2H_5\\C_6H_3(NH_2).OC_2H_5\end{matrix}$ über [s. Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$].

o-Hydrazophenoxylessigsäure $C_{16}H_{16}N_2O_6 = (NH.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von o-Azophenoxylessigsäure in alkoholischem Ammoniak (THATE, *J. pr.* [2] 29, 172). — Die freie Säure, aus dem Kaliumsalz durch Essigsäure abgeschieden, zersetzt sich bei 225—227° ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt man die Salze durch HCl, so erhält man nur Azoxyphenoxylessigsäure. — $K_2.\bar{A} + 3H_2O$. Hellgelbe Rhomboëder (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Niederschlag.

Dinitrohydrazophenetol $C_{16}H_{18}N_4O_6$. *Bildung.* Man suspendirt p-Dinitroazo-o-Phenetol in gesättigtem, alkoholischem Ammoniak und leitet, unter Erwärmen, H_2S ein (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 325). — Schwefelgelbe, glänzende Prismen. Schmelzp.: 201—202°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und CS_2 (Trennung vom beigemengten Schwefel), ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol; leicht in Benzol, $CHCl_3$, Aether. Spaltet sich, beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure, langsam in Dinitroazophenetol und Nitroamidophenetol.

2. m-Hydrazophenol. **Aethyläther** $C_{16}H_{20}N_2O_2 = C_{12}H_{10}N_2O_2(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von m-Azophenoläthyläther mit NH_3 und H_2S (BUCHSTAB, *J. pr.* [2] 29, 300). — Nadeln. Schmelzp. 85°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

Oxyhydrazobenzol $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.OH$ s. Oxyazobenzol S. 1169.

2. **Hydrazohydrochinontetramethyläther** $C_{16}H_{20}N_2O_4 = [(CH_3O)_2.C_6H_3.NH]_2$. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Reduktion von Nitrohydrochinondimethyläther mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Kali (BÄSSLER, *B.* 17, 2126). — Wandelt sich, beim Erwärmen mit Salzsäure, in den isomeren Tetramethyläther des Diamidodihydrochinons $(CH_3O)_2.C_6H_2(NH_2).C_6H_2(NH_2)(OCH_3)_2$ um.

3. (1,3,5-)s-**Disphenylhydrazophenol** $C_{18}H_{18}N_4O = OH.C_6H_3(NH.NH.C_6H_5)_2$ (OH:NH:NH = 1:3:5). *Bildung.* Bei 5—6tägigem Stehen (im verstöpselten Gefäfse) von 1 Mol. Phloroglucin mit 2 Mol. Phenylhydrazin und absolutem Alkohol (BAEYER, KOCHENDÖRFER, *B.* 22, 2191). $C_6H_6O_3 + 2C_6H_8N_2 = C_{18}H_{18}N_4O + 2H_2O$. — Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in verdünnter Natronlauge. Liefert ein Pentabenzoylderivat. Wird von $FeCl_3$ zu Disphenylazophenol $C_{18}H_{14}N_4O$ (s. Azoverbindungen) oxydirt.

Pentabenzoylderivat $C_{53}H_{38}N_4O_6 = C_{18}H_{13}N_4O(C_7H_5O)_5$. *Bildung.* Aus Disphenylhydrazophenol, Benzoylchlorid und Natronlauge (von 10%) (BAEYER, KOCHENDÖRFER, *B.* 22, 2192). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 176°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in verdünnter Natronlauge.

E. Derivate der Säuren.

1. **Hydrazobenzoësäuren** $C_{14}H_{12}N_2O_4 = \begin{matrix} NH.C_6H_4.CO_2H \\ NH.C_6H_4.CO_2H \end{matrix}$. 1. **o-Hydrazobenzoësäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von o-Azobenzoësäure mit Natriumamalgam, in koncentrirter, alkalischer Lösung (GRIESS, *B.* 7, 1612). — Kleine Blättchen oder mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 205° (HOMOLKA, *B.* 17, 1904). Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol. Hält sich in trockenem Zustande lange unverändert, verwandelt sich aber, beim Aufbewahren in feuchtem Zustande, allmählich wieder in o-Azobenzoësäure. Salpetrige Säure bewirkt diese Oxydation sehr rasch. Verbindet sich nicht mit Säuren. Geht, beim Kochen mit Salzsäure, in o-Diamidodiphensäure $\begin{matrix} NH_2.C_6H_3.CO_2H \\ NH_2.C_6H_3.CO_2H \end{matrix}$ über.

2. **m-Hydrazobenzoësäure.** *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von m-Azobenzoësäure in überschüssiger, kochender Natronlauge mit Eisenvitriollösung (STRECKER, *A.* 129, 141). Man fällt die filtrirte Lösung mit Salzsäure. Entsteht auch beim Behandeln von Azobenzoësäure mit Ammoniak und Zink, aber nicht mit Zink und Salzsäure. Auch Natriumamalgam reducirt — obwohl nicht vollständig — die Azobenzoësäure zu Hydrazobenzoësäure. — Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, in gelblichweifsen, undeutlich krystallinischen Flocken gefällt. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in kochendem Alkohol, die Lösung scheidet beim Erkalten nichts ab. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen absorbiren an der Luft allmählich Sauerstoff und halten dann Azobenzoësäure. Hydrazobenzoësäure scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung, beim Erwärmen, Silber ab. Wandelt sich, beim Kochen mit HCl, in die isomere m-Diamidodiphensäure $C_{14}H_8(NH_2)_2.O_4$ um. — $Ba.C_{14}H_{10}N_2O_4$ (bei 140°). Eine koncentrirte warme Lösung von Hydrazobenzoësäure in Ammoniak scheidet, auf Zusatz von $BaCl_2$, orangerothe Krystalle ab, die in Wasser nicht leicht löslich sind.

3. **p-Hydrazobenzoësäure.** *Bildung.* Aus p-Azobenzoësäure mit Eisenvitriol und Natronlauge (REICHENBACH, BEILSTEIN, *A.* 132, 148; BILFINGER, *A.* 135, 159). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Verhält sich ganz wie m-Hydrazobenzoësäure.

2. **Hydrazocuminsäure** $C_{20}H_{24}N_2O_4$. *Bildung.* Aus Nitrocuminsäure und Natriumamalgam (MOLTSCHANOWSKY, *Ж.* 19, 295). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

3. **Hydrazoisatin** $C_8H_7NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C<\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} \\ N:C.OH \end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus Isatin und Hydroxylamin (CURTIUS, *B.* 22, 2162). — Schmelzp.: 219°.

F. Derivate der Diketone.

Diketone verbinden sich mit einem und mit zwei Molekülen Hydrazin (CURTIUS, *B.* 22, 2161). $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + NH_2.NH_2 = \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\!\!>C(C_6H_5).CO.C_6H_5 + H_2O$. — $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + 2NH_2.NH_2 = \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\!\!>C(C_6H_5).C(C_6H_5)<\!\!\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} + 2H_2O$. Die entstandenen Monohydrazinkörper sind farblos und verlieren beim Erhitzen den Stickstoff. $\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\!\!>C(C_6H_5).CO.C_6H_5 = C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5 + N_2$. Beim Schütteln ihrer Lösung in Benzol mit HgO entstehen Azoderivate.

1. **Dihydrazodiacetyl** $C_4H_{10}N_4 = \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\!\!>C(CH_3).C(CH_3)<\!\!\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Diacetyl und 2 Mol. Hydrazin (CURTIUS, *B.* 22, 2164). — Schmelzp.: 157°.

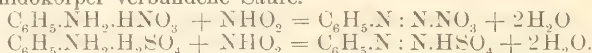
2. Derivate des Benzils.

1. **Monohydrazobenzil** $C_{14}H_{12}N_2 = \begin{matrix} NH \\ \vert \\ NH \end{matrix} > C(C_6H_5).CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 151° (C., *B.* 22, 2161). Wird von HgO zu Phenylbenzylketon oxydirt.

2. **Dihydrazobenzil** $C_{14}H_{14}N_4 = \begin{matrix} NH \\ \vert \\ NH \end{matrix} > C(C_6H_5).C(C_6H_5) < \begin{matrix} NH \\ \vert \\ NH \end{matrix}$. Schmelzp.: 147° (C.). Wird von HgO glatt zu Tolan $C_6H_5.C \vdots C.C_6H_5$ oxydirt.

XXXVI. Diazoderivate.

Griess fand, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Salz eines aromatischen Amidoderivates (d. h. eines solchen, welches die NH_2-Gruppe im aromatischen Kerne enthält) ein Stickstoffatom an die Stelle von 3 Wasserstoffatomen tritt. Zwei Wasserstoffatome liefert hierbei die NH_2-Gruppe, das dritte Wasserstoffatom liefert die mit dem Amidokörper verbundene Säure.



$$C_6H_5.NH_2.HNO_3 + NHO_2 = C_6H_5.N:N.NO_3 + 2H_2O$$
$$C_6H_5.NH_2.H_2SO_4 + NHO_2 = C_6H_5.N:N.HSO_4 + 2H_2O.$$

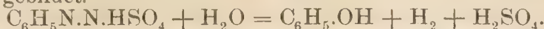
Kekulé nimmt in den Diazosalzen nur dreiwerthigen Stickstoff an: $C_6H_5.\overset{III}{N}:\overset{III}{N}.R$, während Blomstrand (*Chemie der Jetztzeit*, p. 272 und *B.* 8, 51) den Stickstoff des aromatischen Amins fünfwerthig annimmt: $C_6H_5.\overset{V}{N}H_3(NO_3) + HNO_2 = C_6H_5.\overset{V}{N} \begin{matrix} \equiv N \\ NO_3 \end{matrix} + 2H_2O$. (Vgl. Strecker, *B.* 4, 786; Erlenmeyer, *B.* 7. 1110). Das Verhalten der Diazosalze gegen Kaliumsulfit, wobei (z. B. aus Diazobenzolnitrat $C_6H_5N:N.NO_3$ und K_2SO_3) ein Sulfonsäuresalz $C_6H_5.N:N.SO_3K$ entsteht, welches durch Reduktionsmittel in ein Hydrazinsulfonsäuresalz $C_6H_5.NH.NH.SO_3H$ übergeht, das durch HCl in $KHSO_4$ und Phenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH_2$ zerfällt, macht die Annahme von fünfwerthigem Stickstoff in den Diazosalzen sehr unwahrscheinlich. Man käme dann zu der für Phenylhydrazin unrichtigen Formel $C_6H_5.\overset{V}{N}H_2:NH$.

Die Salze der Diazokörper sind wenig beständig, zeichnen sich aber durch eine grofse Beweglichkeit des Moleküls aus. Unter dem Einflusse der verschiedensten Reagenzien erfolgen Umwandlungen, bei denen meist die beiden Stickstoffatome frei entweichen. Durch eine Reihe meisterhaft durchgeführter Untersuchungen zeigte Griess, wie man die Diazoderivate benutzen kann, um in Amidokörpern (und daher natürlich auch in Nitrokörpern) die NH_2- (resp. NO_2-) Gruppe durch H, HO, Cl, Br, J und Fl zu vertreten.

Die Diazokörper verbinden sich mit Basen und mit Säuren. Aus diesen Verbindungen können die freien Diazoderivate erhalten werden, dieselben sind aber noch weit unbeständiger als die Salze. Die Bromide der Diazokörper nehmen direkt 2 Atome Brom auf. Die entstandenen, meist sehr schwer löslichen Superbromide liefern, mit kochendem Alkohol, Alkylbromide (s. S. 1216) und mit Ammoniak Diazoimide (S. 1216). (Vgl. übrigens Diazoderivate der Sulfonsäuren). Zu sämmtlichen Umwandlungen der Diazoderivate dienen die Verbindungen der Letzteren mit Säuren. Man erhält sie, indem man den Amidokörper mit 1 Mol. der Säure (für gewöhnlich Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,2) übergiefst und in das mit Eis gekühlte, breiige Gemenge so lange salpetrige Säure einleitet (bereitet aus As_2O_3 und Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,35), bis Lösung erfolgt. Man filtrirt von dem etwas harzartigem Zersetzungsprodukte ab und fällt die Lösung mit Alkohol und Aether. So werden Salpetersäureverbindungen der Diazokörper erhalten, bei deren Umwandlungen natürlich jedesmal Salpetersäure auftritt, deren Gegenwart häufig sekundäre Zersetzungen bewirkt. Man verschafft sich daher lieber Sulfate, zu deren Darstellung es genügt, die Lösung des salpetersauren Diazosalzes, vor dem Fällen mit Alkohol und Aether, mit (1 Mol.) verdünnter Schwefelsäure zu versetzen. Giebt man nun Alkohol und Aether hinzu, so fällt das schwefelsaure Salz (ölig) nieder. Es wird abgehoben, mit Aetheralkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Handelt es sich blos um Spaltungsprodukte des Diazokörpers (z. B. Austausch der NH_2-Gruppe eines Amidoderivates gegen OH, Br oder J), so ist die Reindarstellung des Diazokörpers überflüssig. Man löst dann das Amin in (2 Aequiv.) verdünnter Schwefelsäure und giebt allmählich 1 Mol. Kaliumnitrit, in wässeriger Lösung hinzu (V. Meyer, Ambühl, *B.* 8, 1074). Für die im Nachfolgenden zu beschreibenden Reaktionen werden ausschliefslich Säureverbindungen der Diazokörper verwendet. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Sie explodiren heftig durch den Schlag oder beim Erhitzen (die salpetersauren Verbindungen mehr als die schwefelsauren).

1. Austausch von NH_2 gegen OH. Beim Kochen der Diazosalze mit Wasser werden Phenole gebildet.

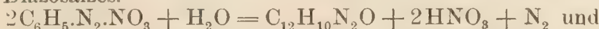


$$C_6H_5N.N.HSO_4 + H_2O = C_6H_5.OH + H_2 + H_2SO_4.$$

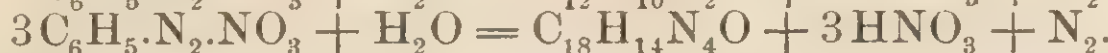
Aehnlich ist die Wirkung von Eisessig auf Diazosalze. Es resultiren hierbei die Essigester von Phenolen (ORNDORFF, *Am.* 10, 369). $C_6H_5.N_2.NO_3 + C_2H_3O.OH = C_2H_3O_2.C_6H_5 + HNO_3 + N_2$. In gleicher Weise reagiren Phenole und, unter Umständen, auch Alkohole (s. u.).

Bildung der Aether $C_6H_5O.R.$ s. u. Austausch von NH_2 gegen H.

Zerlegt man ein Diazosalz mit Bariumcarbonat, so ist die Zersetzung eine ähnliche, nur tritt das gebildete Phenol sofort in Wechselwirkung mit 1 oder 2 Mol. noch nicht zerlegten Diazosalzes.



$$2C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O = C_{12}H_{10}N_2O + 2HNO_3 + N_2 \text{ und}$$

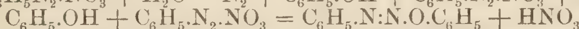


$$3C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O = C_{18}H_{14}N_4O + 3HNO_3 + N_2.$$

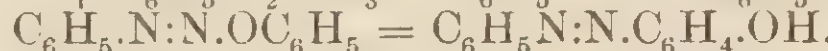
Das Oxyazobenzol $C_{12}H_{10}N_2O$ entsteht in folgender Weise:



$$2C_6H_5N_2.NO_3 + H_2O = N_2 + C_6H_5.OH + C_6H_5.N_2.NO_3 + HNO_3$$



$$C_6H_5.OH + C_6H_5.N_2.NO_3 = C_6H_5.N{:}N.O.C_6H_5 + HNO_3$$



$$C_6H_5.N{:}N.OC_6H_5 = C_6H_5N{:}N.C_6H_4.OH.$$

Aehnlich wirkt Kalilösung, während mit NH_3 Diazoamidobenzol und ein Körper $C_{12}H_{13}N_5O$ entstehen.

Koncentrirte Schwefelsäure erzeugt mit Diazobenzolsulfat Phenoldisulfonsäure.

2. Austausch von NH_2 gegen H. Man kocht das Diazosalz mit absolutem Alkohol. Es entweicht Stickstoff und es wird Aldehyd gebildet.



$$C_6H_5.N{:}N.NO_3 + C_2H_5.OH = C_6H_6 + N_2 + HNO_3 + C_2H_4O.$$

Hierbei werden aber häufig auch Aether der Phenole gebildet. $C_6H_5.N_2.NO_3 + C_2H_6O = C_6H_5O.C_2H_5 + N_2 + HNO_3$. m-Chlor-p-Toluidin ($CH_3:Cl:NH_2 = 1:3:4$) wird von salpetriger Säure in m-Chlortoluol übergeführt, während p-Chlor-o-Toluidin ($CH_3:NH_2:Cl = 1:2:4$) und p-Chlor-m-Toluidin ($CH_3:NH_2:Cl = 1:3:4$), hierbei Chlorkresoläthyläther $CH_3.C_6H_3Cl.OC_2H_5$ liefern. Aufserdem erfolgen Nebenreaktionen, hervorgerufen durch die blofse Wirkung der Wärme. $C_6H_5.N_2.NO_3 = OH.C_6H_4(NO_2) + N_2$. — $C_6H_5.N_2.SO_4H = OH.C_6H_4.SO_3H + N_2$.

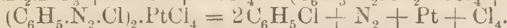
Der Austausch von NH_2 gegen H erfolgt auch bei der Einwirkung von stark überschüssiger Zinnchlorürlösung (EFFRONT, *B.* 17, 2329), namentlich durch Eintragen einer Lösung von $SnCl_2$ in Natronlauge in eine eiskalte Lösung der Diazosalze in Natronlauge (FRIEDLÄNDER, *B.* 22, 587). $C_6H_5.N_2Cl + H_2 = C_6H_6 + N_2 + HCl$.

3. Austausch von NH_2 gegen Fl. Man erwärmt die Diazosalze mit koncentrirter Flufssäure. Vortheilhaft ist hierbei, die Diazosalze erst an Piperidin zu binden und das Diazoamidopiperidinderivat durch HFl zu zerlegen (s. Austausch von NH_2 gegen Cl) (WALLACH, *A.* 243, 239).

4. Austausch von NH_2 gegen Cl. Man fällt die Lösung des Diazosalzes mit Platinchlorid, Salzsäure und Alkohol. Den scharf getrockneten Niederschlag glüht man mit der zehnfachen Menge Soda.



$$2C_6H_5.N_2.NO_3 + 2HCl + PtCl_4 = (C_6H_5.N_2.Cl)_2.PtCl_4 + 2HNO_3$$

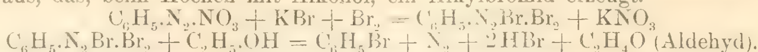


$$(C_6H_5.N_2.Cl)_2.PtCl_4 = 2C_6H_5Cl + N_2 + Pt + Cl_4.$$

Man kann auch die Darstellung eines Diazosalzes umgehen. So entsteht z. B., beim Kochen einer salzsauren Lösung von Anilin mit koncentrirter Salpetersäure, Chlorbenzol, neben Chlorphenzol (LOSANITSCH, *B.* 18, 39). Diazobenzolchlorid liefert, beim Kochen mit überschüssiger Salzsäure, viel Chlorbenzol, neben Phenol (GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* 18, 337, 1836). Noch gröfser ist die Ausbeute an Chlorderivaten, wenn man Diazopiperidinderivate mit konc. HCl erwärmt (WALLACH, *A.* 235, 240). Man bringt, zu diesem Zweck, das Diazosalz mit Piperidin zusammen und erhitzt die ausgefällte Verbindung mit Salzsäure. I. $C_6H_5.N_2.Cl + NH.C_5H_{10} + KOH = C_6H_5.N_2.N.C_5H_{10} + KCl + H_2O$. II. $C_6H_5.N_2.N.C_5H_{10} + 2HCl = C_6H_5Cl + N_2 + NH.C_5H_{10}.HCl$. Bequemer ist es, das Diazochlorid in eine siedende, salzsaure Lösung von Kupferchlorür (s. Einleitung Bd. I, S. 121) einfliefsen zu lassen (SANDMEYER, *B.* 17, 1633, 2650). $C_6H_5.N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2$. Diese Reaktion gelingt nicht mit $CuCl_2$ oder $FeCl_3$. Man braucht dabei nicht einmal erst das Diazosalz rein darzustellen, sondern man löst den Amidokörper in Salzsäure, giebt die Kupferchlorürlösung hinzu, erhitzt zum Kochen und giebt nun allmählich die erforderliche Menge Natriumnitrit hinzu. Dadurch wird es möglich, sogar in Diamidoverbindungen beide Amidogruppen gegen Chlor auszutauschen. $C_6H_4(NH_2)_2.2HCl + 2HNO_2 = C_6H_4(N_2Cl)_2 + 4H_2O = C_6H_4Cl_2 + N_4 + 4H_2O$.

5. Austausch von NH_2 gegen Br. Koncentrirte Brom- oder Chlorwasserstoffsäure wirken weit schwerer auf Diazosalze ein als HJ. Sicherer ist es, die Lösung des Diazo-

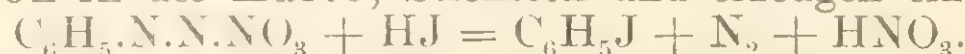
salzes mit HBr (oder KBr) und Bromwasser zu versetzen. Es fällt dann ein Superbromid aus, das, beim Kochen mit Alkohol, ein Alkylbromid erzeugt.



$$C_6H_5.N_2.NO_3 + KBr + Br_2 = C_6H_5.N_2Br.Br_2 + KNO_3$$
$$C_6H_5.N_2Br.Br_2 + C_2H_5.OH = C_6H_5Br + N_2 + 2HBr + C_2H_4O \text{ (Aldehyd).}$$

Man kann auch ebenso verfahren wie bei dem Austausch von NH_2 gegen Cl, nur benutzt man, statt Cu_2Cl_2, Kupferbromür. Statt HBr kann hierbei NaBr verwendet werden (SANDMEYER, *B.* 17, 2652). Oder: man behandelt die Amidoverbindung direkt mit HBr und HNO_3 (LOSANITSCH, *B.* 18, 40). Beim Kochen, z. B. von Anilin mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure und koncentrirter Salpetersäure, entstehen Brombenzol, Dibrombenzol und o-Bromphenol (L.). Beim Kochen von Diazobenzolbromid mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure entsteht viel Brombenzol (GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* 18, 337, 1938).

6. Austausch von NH_2 gegen J. Die Diazosalze entwickeln mit Jodwasserstoffsäure (oder KJ), schon in der Kälte, Stickstoff und erzeugen ein Alkyljodür.



$$C_6H_5.N.N.NO_3 + HJ = C_6H_5J + N_2 + HNO_3.$$

Bei dieser Reaktion kann auch die Darstellung eines Diazosalzes umgangen werden. Erhitzt man z. B. eine Eisessiglösung von Anilin mit HJ und koncentrirter Salpetersäure, so entsteht Jodbenzol, neben wenig Jodphenol (LOSANITSCH, *B.* 18, 40).

7. Austausch von NH_2 gegen NO_2. Man versetzt das Disazosalz mit 1 Mol. $NaNO_2$ und trägt das Gemisch in feuchtes Cu_2O ein.

8. Austausch von NH_2 gegen Cyan. Man läſst die Lösung eines Diazosalzes (direkt erhalten aus der Lösung des Hydrochlorids einer Base und $NaNO_2$) in eine auf 90° erwärmte Lösung von Kupfercyanür (25 g krystallisirter Kupfervitriol, 150 g H_2O, 28 g KCN) langsam einflieſsen und destillirt das gebildete Cyanid (Säurenitril) ab (SANDMEYER, *B.* 17, 2653). $2C_6H_5.N_2Cl + Cu_2(CN)_2 = 2C_6H_5.CN + N_4 + Cu_2Cl_2$.

9. Austausch von NH_2 gegen SH. Man erwärmt die Diazosalze mit alkoholischem Schwefelkalium. $C_6H_4\left\langle{N \atop SO_3}\right\rangle N + K_2S = SK.C_6H_4.SO_3K + N_2$.

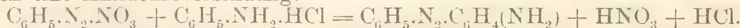
10. Diazoimide $C_nH_{2n-7}N_3$. Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf die Superbromide der Diazokörper werden die 3 Bromatome gegen 1 Atom Stickstoff ausgetauscht (GRIESS). $C_6H_5.N_2Br.Br_2 + NH_3 = C_6H_5.N\left\langle{N \atop N}\right. + 3HBr$. Diazoamide entstehen auch beim Erwärmen von Nitrosohydrazinen mit Kalilauge oder durch Zusammenbringen von Diazosalzen mit Hydroxylaminsalz und Soda (E. FISCHER). $C_6H_5.N(NO).NH_2 = C_6H_5N_3 + H_2O$. — $C_6H_5.N_2Cl + NH_3O = C_6H_5N_3 + H_2O + HCl$. Sie lassen sich am besten darstellen durch Behandeln von Diazosalzen mit ½ Mol. Zinnchlorürlösung (CULMANN, GASIOROWSKI, *J. pr.* [2] 40, 99). $C_6H_5.N_2Cl + H_4 = C_6H_5.N_2H_3.HCl$ und $C_6H_5.N_2H_3.HCl + C_6H_5.N_2Cl = C_6H_5N_3 + C_6H_5.NH_3Cl + HCl$. Nascirender Wasserstoff spaltet die Diazoimide in Ammoniak und primäre Basen u. s. w. $C_6H_5.N\left\langle{N \atop N}\right. + H_8 = C_6H_5.NH_2 + 2NH_3$. Ueberschüssiges Brom erzeugt gebromte Basen. $C_6H_5N_3 + Br_4 = C_6H_2Br_3.NH_2 + HBr$.

Die Diazokörper verbinden sich direkt mit aromatischen Amidoderivaten zu Diazoamidoverbindungen:



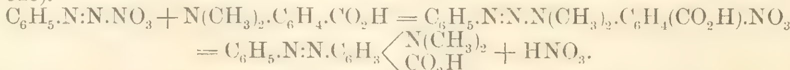
$$C_6H_5.N{:}N.NO_3 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N{:}N.NH(C_6H_5) + HNO_3.$$

Lässt man indessen das Salz eines aromatischen Amins auf Diazosalze einwirken, so bildet sich eine Amidoazoverbindung:



$$C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_6H_5.N_2.C_6H_4(NH_2) + HNO_3 + HCl.$$

Auch mit sekundären und tertiären Aminen verbinden sich die Diazokörper, wobei gleichfalls, infolge molekularer Umlagerung, Amidoazoverbindungen entstehen (GRIESS, *B.* 10, 525).



$$C_6H_5.N{:}N.NO_3 + N(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2H = C_6H_5.N{:}N.N(CH_3)_2.C_6H_4(CO_2H).NO_3$$
$$= C_6H_5.N{:}N.C_6H_3\left\langle{N(CH_3)_2 \atop CO_2H}\right. + HNO_3.$$

Mit Aminen der Fettreihe verbinden sich die Diazosalze ohne Umlagerung:



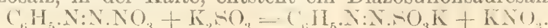
$$C_6H_5.N{:}N.NO_3 + NH(CH_3)_2 = C_6H_5.N{:}N.N(CH_3)_2 + HNO_3.$$

Die Kaliumsalze der Nitroalkyle erzeugen mit Diazosalzen gemischte Azokörper:



$$C_6H_5.N{:}N.NO_3 + CH_2K(NO_2) = C_6H_5.N{:}N.CH_2(NO_2) + KNO_3.$$

Freie schweflige Säure erzeugt, in der Kälte, mit Diazobenzolsalzen Phenylbenzolsulfazid $C_6H_5.N_2H_2(SO_2.C_6H_5)$ (s. S. 971) und beim Kochen, in Gegenwart von Wasser, Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe. — Bei der Einwirkung von neutralem Alkalisulfit auf ein Diazosalz, in der Kälte, entsteht ein Diazosulfonsäuresalz:



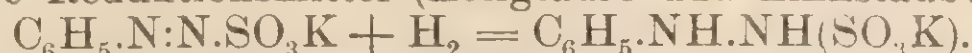
$$C_6H_5.N{:}N.NO_3 + K_2SO_3 = C_6H_5.N{:}N.SO_3K + KNO_3.$$

Wendet man aber Disulfite an und lässt die Temperatur über 20—25° steigen, so bildet sich ein Hydrazinsulfonsäuresalz:



$$C_6H_5.N_2.NO_3 + 2KHSO_3 + H_2O = C_6H_5.NH.NH(SO_3K) + KHSO_4 + HNO_3.$$

Ebenso wirken andere Reduktionsmittel (Essigsäure und Zinkstaub:



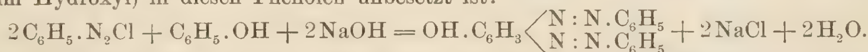
$$C_6H_5.N:N.SO_3K + H_2 = C_6H_5.NH.NH(SO_3K).$$

Das Verhalten der Hydrazinderivate gegen FEHLING'sche Lösung giebt eine empfindliche Reaktion auf Diazokörper ab (s. Phenylhydrazin S. 937).

Versetzt man die salzsaure Lösung eines Diazosalzes mit wenig ($^1/_2$ Mol.) einer Zinnchlorürlösung, so entstehen Diazoimide (s. o.) und daneben Basen, Kohlenwasserstoffe und Phenole. So liefert z. B. Diazobenzolchlorid: Diazobenzolimid, Anilin, Chlorbenzol, Phenol und daneben etwas Benzol und Diphenyl (CULMANN, GASIOROWSKI, *J. pr.* [2] 40, 119). Wendet man mehr $SnCl_2$ an, so entstehen Hydrazine (V. MEYER, LECCO, *B.* 16, 2976). $C_6H_5.N_2Cl + H_4 = C_6H_5.N_2H_3.HCl$. Mit stark überschüssigem Zinnchlorür entstehen Kohlenwasserstoffe (EFFRONT, *B.* 17, 2329) (aus Diazobenzolchlorid, Benzol, neben etwas Diphenyl, aber kein Anilin, Phenylhydrazin oder Phenol) (CULMANN, GASIOROWSKI).

Phenole verbinden sich sehr leicht mit Diazoverbindungen zu Oxyazoverbindungen. Man trägt zu diesem Zweck die stark abgekühlte Lösung des Diazosalzes in eine ebenfalls gekühlte Lösung des Phenols in überschüssigem Alkali ein und fällt, nach einigem Stehen, mit Säure. $C_6H_5.N_2.Cl + C_6H_5.OH + NaOH = C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH + NaCl = H_2O$. Der Eintritt des Stickstoffs in das Phenol erfolgt an der p-Stelle zum Hydroxyl ($OH : N_2 = 1:4$). Dies geschieht auch bei den Substitutionsprodukten und Homologen des Phenols, in welchem die p-Stelle (zum Hydroxyl) frei ist. So entstehen aus Diazobenzolchlorid und o- oder m-Kresol $CH_3.C_6H_4.OH$ die Oxyazoverbindungen $C_6H_5.N_2.C_6H_3(CH_3).OH$, in denen $CH_3 : OH : N_2 = 1:2:5$ und $= 1:3:6$ ist. Ist die p-Stelle (zum Hydroxyl) im Phenol bereits besetzt, so erfolgt der Eintritt des Stickstoffes an der o-Stelle (zum OH). Man erhält also aus Diazobenzolchlorid und p-Kresol den Körper $C_6H_5.N_2.C_6H_3(CH_3).OH$ ($CH_3 : N_2 : OH = 1:3:4$). Phenole, in denen die p-Stelle und beide o-Stellen (zum OH) besetzt sind, verbinden sich gar nicht oder nur schwierig mit Diazokörpern (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 358).

Lässt man auf eine alkalische Lösung des Phenols zwei Mol. eines Diazosalzes einwirken, so resultiren Phenoldisazoverbindungen, aber nur, wenn die p-Stelle (zum Hydroxyl) in diesen Phenolen unbesetzt ist:



$$2C_6H_5.N_2Cl + C_6H_5.OH + 2NaOH = OH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N:N.C_6H_5\\N:N.C_6H_5\end{matrix}\right. + 2NaCl + 2H_2O.$$

o- und m-Kresol verbinden sich also mit (2 Mol.) Diazobenzolchlorid zu Disazoverbindungen, nicht aber p-Kresol. Der Eintritt der Stickstoffatome in das Phenol erfolgt wiederum an der o- und p-Stelle (zum Hydroxyl) des Phenols.

Litteratur: GRIESS, *A.* 137, 39. — Konstitution der Diazokörper: KEKULÉ, *Lehrb. d. organ. Chemie*, 2, 703.

A. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

1. Diazobenzol $C_6H_5.N:N.OH$. Das freie Diazobenzol kann aus der Kaliumverbindung durch Essigsäure abgeschieden werden. Es ist ein dickes, gelbes Oel, von aromatischem Geruche, das sich sofort, unter Stickgasentwickelung und Abscheidung einer zähen, braunrothen Substanz, zersetzt. Die meisten Reaktionen des Diazobenzols sind oben angeführt worden. Aufserdem wurden folgende Umwandlungen beobachtet. Beim Erhitzen von trockenem Diazobenzolnitrat mit absolutem Alkohol entsteht nur wenig Benzol, sondern hauptsächlich Aethylphenyläther, o-Nitrophenol und Dinitrophenol (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* 9, 389). Beim Erhitzen von Diazobenzolnitrat mit Toluol entsteht wesentlich o-Nitrophenol. Beim Erhitzen des trockenem Sulfates mit Toluol resultirt p-Phenolsulfonsäure. Beim Erwärmen von Diazobenzolnitrat mit Essigsäure entsteht Phenylacetat $C_2H_3O_2.C_6H_5$ (ORNDORFF, *Am.* 10, 369). Alkylirte Acetessigsäuren liefern mit Diazobenzolchlorid Phenylhydrazinderivate von Diketonen (JAPP, KLINGEMANN, *B.* 21, 549). $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.N_2Cl = CH_3.CO.C(CH_3):N_2H.C_6H_5 + CO_2 + HCl$.

Trockenes Diazobenzolsilber explodirt heftig beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoffgas. Lässt man H_2S auf das in Wasser vertheilte Silbersalz einwirken, so entstehen Ag_2S und freies Diazobenzol. Bei gleicher Behandlung des in Wasser vertheilten Diazobenzolgolddoppelsalzes bildet sich wahrscheinlich Phenylsulfid. $2C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2S = (C_6H_5)_2S + 2HNO_3 + 4N$. Lässt man H_2S auf eine saure Diazobenzollösung einwirken, so entsteht ein röthlichgelber, höchst explosiver Niederschlag (Diazobenzolsulfid?), der

beim Stehen, unter Stickstoffentwickelung, zerfällt und dabei Phenylsulfid, neben wenig Phenyldisulfid, hinterlässt (GRAEBE, MANN, *B.* 15, 1683). Aethylmerkaptan scheidet aus Diazobenzolchlorid ein unbeständiges, explosives Oel $C_6H_5.N_2S.C_2H_5$ (?) ab, das rasch zerfällt unter Bildung von Aethylphenylsulfid $C_6H_5.S.C_2H_5$ (STADLER, *B.* 17, 2078). Alkyljodüre wirken auf Diazobenzolsalze ein unter Bildung von Jodbenzol (KEKULÉ): $C_6H_5.N_2.HSO_4 + CH_3J = C_6H_5J + N_2 + CH_3.HSO_4$. In Gegenwart von Essigsäure verbindet sich Diazobenzolchlorid (und andere Diazosalze) mit Pyrrol zu Pyrrolazobenzol $C_4H_4N.N_2.C_6H_5$, in Gegenwart von Natron erfolgt aber Bildung von Pyrroldisazobenzol $C_4H_3N(N_2.C_6H_5)_2$.

Beim Behandeln von Diazobenzolnitrat mit Baryumcarbonat und Wasser wird ein Gemenge von Oxyazobenzol $C_{12}H_{10}N_2O$ und **Phenolbidiazobenzol** $C_{18}H_{14}N_4O$ abgeschieden. Kalter Alkohol zieht das Oxyazobenzol aus und hinterlässt das Phenolbidiazobenzol. Man reinigt Letzteres durch Lösen in verd. Kalilauge und fällen mit HCl. Es krystallisirt aus kochendem Alkohol in gelb- oder rothbraunen Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 131°. Ziemlich leicht löslich in Aether und kochendem Alkohol, nur spurenweise löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne Verpuffung. Neutral. Löst sich zwar in verdünnter Kalilauge, aber sehr wenig in NH_3 und gar nicht in kohlensauren Alkalien. Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in Anilin und (a-)m-Diamidophenol (P. FRANKLAND, *Soc.* 37, 752).

Bei der Zerlegung von Diazobenzolnitrat mit Pottaschelösung entsteht wesentlich Phenolbidiazobenzol, neben einer rothbraunen, amorphen **Substanz** $C_{24}H_{18}N_2O$, die sich in verdünnter Kalilauge löst. Dieselbe Substanz wird auch bei der Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf Diazobenzolnitrat erhalten, während mit alkoholischer Kalilösung, neben dem rothbraunen Körper, noch Benzol und Diphenyl $(C_6H_5)_2$ entstehen (GRIESS). P. FRANKLAND (*Soc.* 37, 752) erhielt beim Neutralisiren einer Lösung von salzsaurem Diazobenzol mit Natron, aufser Phenolbidiazobenzol, einen in Alkalien unlöslichen **Körper** $C_{30}H_{23}N_5O$, der sich aus kochendem Alkohol in mikroskopischen Krystallen abschied.

Verdünntes wässeriges Ammoniak scheidet aus Diazobenzolnitrat ein Gemenge von Diazoamidobenzol $C_{12}H_{11}N_3$ und dem braunrothen Körper $C_{24}H_{18}N_2O$ ab. Giefst man aber eine gesättigte wässerige Lösung von Diazobenzolnitrat in Ammoniak vom spec. Gew. = 0,88, so entsteht, aufser Diazoamidobenzol und dem Körper $C_{24}H_{18}N_2O$, noch eine **Verbindung** $C_{12}H_{13}N_5O$, die im NH_3 gelöst bleibt und daraus beim freiwilligen Verdunsten in gelben Prismen krystallisirt. Diese Verbindung ist noch viel explosibler als das Diazobenzolnitrat. Sie ist unlöslich in Wasser und kalten verdünnten Säuren, wird aber beim Kochen mit Säuren in Anilin, Phenol und Stickstoff zerlegt. $C_{12}H_{13}N_5O = C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.OH + N_4$. Sie löst sich in verdünnter Kalilauge; die Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden. Die Bildung des Körpers $C_{12}H_{13}N_5O$ erfolgt nach der Gleichung: $2C_6H_5.N_2.NO_3 + H_2O + NH_3 = C_{12}H_{13}N_5O + 2HNO_3$.

Vermischt man eine wässerige Lösung von Diazobenzolnitrat mit wässeriger Blutlaugensalzlösung, bis die Lösung eine bleibend grüne Farbe angenommen hat, so erhält man einen Niederschlag, bestehend aus einem braunrothen Oel, Azobenzol und Benzolazodiphenyl $C_6H_5.N_2.C_6H_4.C_6H_5$.

Diazobenzol und Indoxyl s. Indoxyl Bd. II, S. 1041.

Metallsalze des Diazobenzols (GRIESS). — $C_6H_5.N_2.OK$. *Bildung.* Man trägt Diazobenzolnitrat in überschüssige, äufserst koncentrirte Kalilauge ein. Nach genügender Koncentration auf dem Wasserbade wird die feste Masse zwischen porösen Steinen abgepresst und dann mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch das Diazosalz in Lösung geht. — Blättchen, verpufft schwach über 130° erhitzt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zieht begierig Kohlensäure an. — Das Baryumsalz, aus dem Kaliumsalz und $BaCl_2$ bereitet, ist krystallinisch und löst sich in viel Wasser. — $(C_6H_5.N_2.O)_2Hg$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und $HgCl_2$. — Weifser, amorpher Niederschlag. Sehr beständig. — $C_6H_5.N_2.OAg$. Graulichweifser, unlöslicher Niederschlag. Sehr beständig. Verpufft in höherer Temperatur sehr heftig.

Säurederivate des Diazobenzols (GRIESS). — $C_6H_5.N_2.Cl$. *Bildung.* Beim Schütteln des Bromids mit AgCl. — $2C_6H_5.N_2Cl.SnCl_4$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether (GRIESS, *B.* 18, 965). — $(C_6H_5.N_2Cl)_2.PtCl_4$. *Bildung.* Beim Fällen eines Diazosalzes mit salpetersäurehaltigem Platinchlorid. — Gelbe Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_6H_5.N_2Cl.AuCl_3$. Krystallisirt aus warmem Alkohol in goldglänzenden Blättchen. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol vollständig. — $C_6H_5.N_2Br$. *Darstellung.* Eine ätherische Lösung von Diazoamidobenzol wird mit ätherischer Bromlösung vermischt. $C_6H_5.N_2.NH(C_6H_5) + 6Br = C_6H_5.N_2.Br + C_6H_2Br_3.NH_2 + 2HBr$. Das Tribromanilin bleibt bei dieser Reaction im Aether gelöst. — Perlmutterglänzende Blättchen, sehr leicht löslich in

Wasser, unlöslich in Aether. Sehr unbeständig im trockenen Zustande. — **Perbromid** $C_6H_5.N_2Br.Br_2$. *Bildung.* Aus Diazobenzolsalzen oder der Sulfonsäure $C_6H_5.N_2SO_3K$ mit Brom und HBr. Beim Versetzen einer Lösung von Diazobenzolnitrat mit HBr (oder NaBr) und Bromwasser fällt das Perbromid als ein rothbraunes Oel nieder, das, nach dem Waschen mit Aether, bald krystallinisch erstarrt. — Grofse, gelbe Blätter, unlöslich in Wasser und Aether, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Im trocknen Zustande sehr beständig. Verpufft nur schwach beim Erhitzen. Zersetzt sich rasch in Gegenwart von Wasser, Alkohol, Aether. Geht, durch anhaltendes Behandeln mit Aether, in das Bromid $C_6H_5.N_2Br$ über. Schweflige Säure erzeugt HBr und Diazobenzolsulfat. — $C_6H_5N_2.NO_3$. Lange Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Explodirt, im trocknen Zustande, bei gelindem Erhitzen weit heftiger als Knallquecksilber. Spec. Gew. = 1,37. Verbrennungswärme u. s. w.: BERTHELOT, VIEILLE, *Bl.* 37, 385. — $C_6H_5.N_2.HSO_4$. *Darstellung.* Die Lösung des Diazobenzolnitrats wird mit (1 Mol.) verdünnter Schwefelsäure versetzt, dann das dreifache Volumen starken Alkohols und schliefslich genügend Aether zugegeben. Man reinigt durch Lösen der öligen Fällung in dem dreifachen Volumen Alkohols und Fällen mit Aether. — Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in verdünntem Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfliefslich. Verpufft bei etwa 100°. Beständiger als das salpetersaure Salz. — **Chromsaures Salz.** Explosiv (GRIESS, CARO, *J.* 1867, 915).

Cyanid $C_8H_6N_4 = C_6H_5.N_2.CN + HCN$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer kalten, wässerigen Lösung eines Diazobenzolsalzes in gut gekühlte, wässerige Cyankaliumlösung (GABRIEL, *B.* 12, 1638). — Orangegelbe Prismen. Schmelzp.: 69°. Sehr leicht zersetzbar. Giebt, beim Kochen mit Wasser, Blausäure ab und verharzt. — $(C_6H_5N_2)_3.H_3Fe(CN)_6$; — $(C_6H_5N_2).HFe(NO)(CN)_5 + H_2O$ (GRIESS, *B.* 12, 2120).

Pikrat $C_6H_5.N_2.O.C_6H_2(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Vermischen der wässerigen Lösungen von Diazobenzolnitrat und Natriumpikrat (BAYER, JAEGER, *B.* 8, 894). — Gelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Diazobenzolkaliumsulfit $C_6H_5.N_2.SO_3K$. *Bildung.* Man trägt Diazobenzolnitrat in eine kaltgehaltene, schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfit ein und fällt mit Kalilauge (E. FISCHER, *A.* 190, 73). — Gelbe Krystalle, die beim Erhitzen heftig verpuffen. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Giebt mit Bromwasser ziemlich glatt Tribromphenol. Trägt man aber in eine gesättigte, wässerige, auf 30° abgekühlte Lösung des Kaliumsalzes eine Lösung von Brom in HBr ein, so scheidet sich Diazobenzolsuperbromid aus (E. FISCHER, *A.* 199, 304). $C_6H_5.N_2.SO_3K + 4Br + H_2O = C_6H_5N_2Br_3 + KHSO_4 + HBr$. Wird von Reduktionsmitteln (SO_2 oder Essigsäure und Zinkstaub) in phenylhydrazinsulfonsaures Kali $C_6H_5.N_2H_2.SO_3K$ übergeführt.

Benzolsulfinsaures Diazobenzol $C_6H_5.N_2.SO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Diazobenzolnitrat oder aus Phenylbenzolsulfazid $C_6H_5.N_2H_2.SO_2.C_6H_5$ (S. 971) und HgO (KÖNIGS, *B.* 10, 1532). — Rothgelbe, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 75—76°. Unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Giebt, beim Kochen mit Wasser, Phenol und Stickstoff. Wird, in der Kälte, von konc. HCl, HNO_3 oder Kalilauge nicht angegriffen. Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung, in Phenylbenzolsulfazid $C_6H_5.N_2H_2(SO_2.C_6H_5)$ über.

Diazobenzolimid $C_6H_5N_3 = C_6H_5.N\langle{N \atop N}$. *Bildung.* Man trägt Diazobenzolperbromid in wässeriges Ammoniak ein und destillirt das gefällte braune Oel mit Wasser (GRIESS). Man erwärmt Nitrosophenylhydrazin mit verdünnter, wässeriger Kalilauge (E. FISCHER, *A.* 190, 92) oder mit alkoholischer Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2995). $C_6H_5.N_2H_2(NO) = C_6H_5N_3 + H_2O$. Zu einem Gemisch von Diazobenzolsulfat und salzsaurem Hydroxylamin wird Soda gesetzt (FISCHER). $C_6H_5.N_2.OH + NH_2.OH = C_6H_5N_3 + 2H_2O$. Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von (1 Mol.) Diazobenzolchlorid mit einer Lösung von ($^1/_2$ Mol.) $SnCl_2$ (CULMANN, GASIOROWSKI, *J. pr.* [2] 40, 99). — Blassgelbes Oel, von betäubendem, aromatisch-ammoniakalischem Geruch. Lässt sich im Vakuum vollständig verflüchtigen, explodirt aber bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Koncentrirte Salzsäure und Kalilauge sind, in der Kälte, ohne Einwirkung. Zerfällt, bei längerem Kochen mit starker Salzsäure, in Stickstoff, o- und p-Chloranilin (GRIESS, *B.* 19, 313). $C_6H_5N_3 + 2HCl = C_6H_5.NH_2 + Cl_2 + N_2 = C_6H_4Cl.NH_2 + HCl + N_2$. Vitriolöl wirkt explosionsartig ein; mäfsig verdünnte Schwefelsäure erzeugt p-Amidophenol. Ueberschüssiges Brom erzeugt Tribromanilin. Wird von Zink und Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung, in NH_3 und Anilin gespalten.

Substitutionsprodukte des Diazobenzols: GRIESS, *J.* 1866, 451.

p-Chlordiazobenzol $C_6H_4Cl.N_2.OH$. Citronengelber Niederschlag. — $(C_6H_4Cl.N_2.Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_4Cl.N_2.Br.Br_2$. Gelbe Prismen. — $C_6H_4Cl.N_2.NO_3$.

p-Chlordiazobenzolimid $C_6H_4Cl.N_3$. Leicht schmelzbare Krystalle.

Dichlordiazobenzol (aus m-Dichloranilin ?) $(C_6H_3Cl_2.N_2Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_3Cl_2.N_2.Br_3$. — $C_6H_3Cl_2.N_2.NO_3$.

m-Bromdiazobenzolperbromid $C_6H_4Br\,N_2.Br_3$ (WURSTER, *A.* 176, 173).

p-Bromdiazobenzol $C_6H_4Br.N_2.OH$. Hellgelbe Nadeln. — $C_6H_4Br.N_2.OK$. — $C_6H_4Br.N_2.OAg$. — $(C_6H_4Br.N_2.Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_4Br.N_2Cl.AuCl_3$. — $C_6H_4Br.N_2.Br$. *Bildung.* Aus dem Sulfat und $BaCl_2$ oder durch Zusatz von ätherischer Bromlösung zu einer Lösung von Diazoamidobrombenzol $C_6H_4Br.N_2.NH(C_6H_4Br)$. — Schuppen. — $C_6H_4Br.N_2.Br_3$. Orangegelbe, monokline Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. — $C_6H_4Br.N_2.NO_3$. Schuppen oder Tafeln. — $C_6H_4Br.N_2.HSO_4$.

p-Bromdiazolbenzolimid $C_6H_4Br.N_3$. Schuppen. Schmelzp.: 20°.

Cyanid $C_8H_5BrN_4 = C_6H_4Br.N_2.CN + HCN$. *Bildung.* Aus p-Bromdiazobenzolnitrat und Cyankaliumlösung (GABRIEL, *B.* 12, 1638). — Rothbraun, körnig-krystallinisch. Schmelzp.: 127,5°.

Dibromdiazobenzol (Derivate des m-Dibromanilins) $(C_6H_3Br_2.N_2.Cl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_3Br_2N_2.Br_3$. — $C_6H_3Br_2.N_2.NO_3$. Prismen.

Dibromdiazobenzolimid $C_6H_3Br_2.N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in Aether.

s-Tribromdiazobenzol $C_6H_2Br_3.N_2.OH$. — $C_6H_2Br_3.N_2Cl.Br_2$. Fällt aus beim Erwärmen von Tribromdiazobenzolnitrat mit koncentrirter Salzsäure (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] 27, 113). — Hellgelbe, glänzende, stark gestreifte Prismen. Verpufft bei 100° unter Bildung von Chlortribrombenzol, Stickstoff und Brom. Auch beim Erhitzen mit Essigsäure entsteht Chlortribrombenzol. Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, am meisten noch in Wasser und Alkohol. Liefert mit NH_3 Tribromdiazobenzolimid und mit Anilin Tribromanilin. Mit Dimethylanilin entsteht Dimethylamidoazotribrombenzol. Reagirt mit Quecksilberphenyl nach der Gleichung: $C_6H_2Br_3N_2ClBr_2 + Hg(C_6H_5)_2 = N_2 + C_6H_5Br + C_6H_2Br_3Cl + BrHg.C_6H_5$. — $C_6H_2Br_3.N_2.Br$. Glänzende, goldgelbe, rhombische Tafeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Eisessig, in Stickstoff und Tetrabrombenzol. — $C_6H_2Br_3.N_2.Br_3$. Orangegelbe, prismatische Nadeln. — $C_6H_2Br_3.N_2.NO_3$. *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. s-Tribromanilin mit 5 Thln. Alkohol, giebt überschüssige Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) hinzu und leitet, unter Eiskühlung, so lange salpetrige Säure ein, bis alles gelöst ist. Man fällt das gebildete Nitrat durch Aether (S.). — Hellgelbe, glänzende, rhombische Tafeln. Verpufft gegen 55°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Salzsäure, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol, in s-Tribrombenzol, HNO_3 und Stickstoff, entwickelt aber beim Kochen mit Wasser keinen Stickstoff. Beim Erhitzen mit Eisessig wird s-Tribrombenzol gebildet, während beim Kochen mit Benzol: Dibrom-p-Diazophenol $C_6H_2Br_2N_2O$, Tetrabrombenzol und Nitrobenzol entstehen. — $C_6H_2Br_3.N_2.HSO_4$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether und Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit Alkohol, Tribrombenzol; beim Kochen mit angesäuertem Wasser tritt Zersetzung ein, es wird aber kein Tribromphenol gebildet. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Benzol. Beim Erhitzen mit Eisessig oder Benzaldehyd entsteht s-Tribrombenzol.

Tribromdiazobenzolimid $C_6H_2Br_3N_3$. *Darstellung.* Man trägt Tribromdiazobenzolchloridperbromid allmählich in verdünntes wässeriges Ammoniak ein (SILBERSTEIN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird durch Zn und H_2SO_4 **nicht** in NH_3 und Tribromanilin zerlegt.

Verbindung von Tribromdiazobenzol mit Phenylindol s. S. 845.

p-Joddiazobenzol $C_6H_4J.N_2.OH$. Gelber Niederschlag. — $(C_6H_4J.N_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. — $C_6H_4J.N_2.Br_3$. — $C_6H_4J.N_2.NO_3$. — $C_6H_4J.N_2.HSO_4$.

Joddiazobenzolimid $C_6H_4J.N_3$. Gelblichweiſse Krystalle, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Cyandiazobenzol s. Nitril der m- Amidobenzoësäure.

Nitrodiazobenzol $C_6H_4(NO_2).N_2.OH$. a. m-Derivat $C_6H_4(NO_2)N_2.NO_3$. Würfelähnliche Säulchen.

m-Nitrodiazobenzolimid $C_6H_4(NO_2)N_3$. Nadeln. Schmelzp.: 52°.

b. p-Derivat. $[C_6H_4(NO_2).N_2.Cl]_2.PtCl_4$. — $C_6H_4(NO_2)N_2.Br_3$. — $C_6H_4(NO_2)N_2.NO_3$. Lange Nadeln.

p-Nitrodiazobenzolimid. *Bildung.* Aus p-Nitranilin u. s. w. (GRIESS, *J.* 1866, 456). Beim Behandeln von Diazobenzolimid mit Salpeter-Schwefelsäure (CULMANN, GASIOROWSKI, *J. pr.* [2] 40, 116). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in heiſsem Alkohol und in Aether.

Amidodiazobenzol $C_6H_7N_3O = NH_2.C_6H_4.N_2.OH$. a. m-Derivat.

m-Diazophenylenoxaminsäure. Das Chlorid $C_8H_6N_3O_3Cl = OH.C_2O_2.NH.C_6H_4.N_2Cl$ entsteht aus m-Phenylenoxaminsäure $OH.C_2O_2.NH.C_6H_4.NH_2$, KNO_2 und überschüssiger Salzsäure (GRIESS, *B.* 18, 963). — Liefert ein Perbromid $C_8H_6N_3O_3.Br_3$, aus welchem, durch NH_3, die Säure $OH.C_2O_2.NH.C_6H_4.N_3$ hervorgeht. Diese Säure krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadeln, die von kochender Kalilauge in Oxalsäure und m-Amidodiazobenzolimid zerlegt werden. Durch Behandeln des Chlorids $OH.C_2O_2.NH.C_6H_4.N_2Cl$ mit salzsaurem Zinnchlorid entsteht die Säure $OH.C_2O_2.NH.C_6H_4.NH.NH_2$.

b. p-Derivat. *Bildung.* Entsteht, neben Tetrazobenzol, beim Versetzen einer salzsauren Lösung von p-Phenylendiamin mit KNO_2 (GRIESS, *B.* 17, 607). — Sehr unbeständig im freiem Zustande. Aus der wässerigen Lösung der Salze scheidet sich bald ein braunes Pulver $C_{12}H_{12}N_2O_3$ ab (LADENBURG, *B.* 17, 607). — $C_6H_6N_3Cl.HCl.AuCl_3$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser (G., *B.* 19, 319).

p-Verbindung $C_6H_6N_3OCl = OH.NH.C_6H_4.N_2Cl$. *Bildung.* Bei 12stündigem Stehen einer Lösung von 1 Thl. Nitrosophenylglycin in 2 Thln. absolutem Aether mit 3 Thln. alkoholischer HCl (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2476). $C_6H_5.N(NO).CH_2.CO_2H + H_2O = C_6H_4(NO).NH.OH + C_2H_4O_2$ und $C_6H_4(NO).NH.OH + 3HNO_2 + HCl = NH(OH).C_6H_4.N_2Cl + 2HNO_3 + H_2O$. Man löst die ausgeschiedenen Krystalle in Alkohol und fällt die Lösung durch Aether. — Gelbe Blättchen. Explodirt beim Erhitzen. Löst sich in kaltem Wasser unter Stickstoffentwickelung. Unzersetzt löslich in konc. HCl. Liefert, beim Kochen mit Alkohol, Dioxybenzidin $[-C_6H_4.NH(OH)]_2$, Anilin, etwas Diphenylamin und andere Körper. — $(C_6H_6N_3OCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen.

p-Phenylamidodiazobenzolsulfat $C_{12}H_{11}N_3SO_4 = C_6H_5.NH.C_6H_4.N_2.HSO_4$. *Bildung.* Man übergiefst p-Amidodiphenylamin $C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2$ mit verdünnter H_2SO_4 und giebt, unter Abkühlen, etwas mehr als 1 Mol. $NaNO_2$ hinzu (IKUTA, *A.* 243, 281). Beim Vermischen der Lösung von 1 Thl. p-Nitrosophenylanilin in 100 Thln. verdünnter H_2SO_4 (1 : 5) mit der Lösung von 1,3—1,4 Thln. $NaNO_2$ (IKUTA). $C_6H_5.NH.C_6H_4(NO) + H_2SO_4 + 3HNO_2 = C_{12}H_{11}N_3SO_4 + 2HNO_3 + NO$. — Lange, goldgelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Zersetzt sich oberhalb 120°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwerer in verdünnter Schwefelsäure. Wird durch Kochen mit Wasser kaum zersetzt. Wird durch Cu_2Cl_2 u. s. w. in p-Chlordiphenylamin umgewandelt. Wird durch Sn + HCl zu p-Amidodiphenylamin reducirt.

Diazophenylendiamin-Harnstoffbromid $C_7H_5N_2OBr = CO\langle{NH \atop NH}\rangle C_6H_3.N_2Br$ (N : NH:NH = 1:2:4). *Bildung.* Schwefelsaurer Amidophenylenharnstoff $NH_2.C_6H_3\langle{NH \atop NH}\rangle CO$ wird, in Gegenwart von Alkohol, mit HNO_2 behandelt, das gebildete Diazosalz in konc. HBr gelöst, mit Brom gefällt und das Superbromid mit Alkohol digerirt (JENTZSCH, *J. pr.* [2] 38, 137). — Gelbe Blättchen.

Tetrazobenzolchlorid $C_6H_4N_4Cl_2 = C_6H_4(N:N.Cl)_2$. a. m-Derivat. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf salzsaures m-Phenylendiamin (GRIESS, *B.* 19, 317). — *Darstellung.* Man versetzt eine wässerige Lösung von $NaNO_2$ vom spec. Gew. = 1,1 mit dem gleichen Volumen Salzsäure (spec. Gew. = 1,15) und lässt dann so lange eine zweiprocentige Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin zufliefsen, bis das Gemisch dunkelgelb geworden ist. — Aeufserst unbeständig. Beim Glühen des Platinniederschlages mit Soda entsteht Dichlorbenzol. — $C_6H_4N_4Cl_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Explodirt heftig beim Erhitzen. — $C_6H_4N_4Cl_2.2AuCl_3$. Niederschlag, aus gelben, mikroskopischen Nadeln bestehend.

Verbindung $C_{18}H_{16}N_6$ (?) $= C_6H_4(N:N.N.C_6H_4.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen des Platindoppelsalzes von Tetrazobenzolchlorid mit salzsaurem m-Phenylendiamin (GRIESS, *B.* 19, 317). — Schwarzbrauner, unlöslicher Niederschlag.

b. p-Derivat. *Bildung.* Aus salzsaurem p-Phenylendiamin und salpetriger Säure (GRIESS, *B.* 19, 319). — *Darstellung.* Wie beim isomeren m-Tetrazobenzolchlorid. Um p-Amidodiazobenzol und Tetrazobenzol zu trennen, fällt man beide mit $AuCl_3$, zerlegt den Niederschlag mit H_2S und verdunstet, wobei nur salzsaures p-Amidodiazobenzol zurückbleibt. — $C_6H_4N_4Cl_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer, explosiver Niederschlag. Liefert, beim Glühen mit Soda, p-Dichlorbenzol. Bildet ein Perbromid.

Amidotriazobenzol (Amidodiazobenzolimid) $C_6H_6N_4 = NH_2.C_6H_4.N\langle{N \atop N}$.

a. m-Derivat. *Bildung.* Beim Kochen des Triazoderivates der m-Phenylenoxaminsäure mit koncentrirter Kalilauge (GRIESS, *B.* 18, 963). $OH.C_2O_2.NH.C_6H_4.N_3 + H_2O = C_6H_6N_4 + C_2O_2(OH)_2$. — Gelbliches, schwach bittermandelartig riechendes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Explodirt beim Erhitzen für sich. Leicht löslich in Alkohol

und Aether. Einsäurige, primäre Base. — $C_6H_6N_4.HCl$. Spitze, rhombische Blättchen (aus Wasser).

b. p-Derivat. *Bildung.* Analog dem m-Derivat (GRIESS, *B.* 21, 1559). — Längliche Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 65°. Verpufft bei starkem Erhitzen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $C_6H_6N_4.HCl$. Nadeln oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_6N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

p-Diazotriazobenzol $OH.N_2.C_6H_4.N\langle{N \atop N}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem p-Amidotriazobenzol mit $NaNO_2$ (GRIESS, *B.* 21, 1560). — $(C_6H_4N_5Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe, lange Blättchen oder Nadeln. — $C_6H_4N_5Br.Br_2$. Fällt als Oel aus, das sich allmählich in rothgelbe Spiefse umwandelt.

p-Ditriazobenzol (Hexaazobenzol) $C_6H_4N_6 = C_6H_4(N\langle{N \atop N})_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von p-Diazotriazobenzolperbromid mit wässerigem NH_3 (GRIESS, *B.* 21, 1561). $C_6H_4N_5.Br_3 + 4NH_3 = C_6H_4N_6 + 3NH_4Br$. — Täfelchen (aus Aether. Schmelzp.: 83°. Explodirt äufserst heftig beim Erhitzen. Lässt sich mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$.

Diazoazobenzol $C_6H_5.N_2.C_6H_4.N_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Amidoazobenzol mit salpetriger Säure (GRIESS, *B.* 17, 605). — Liefert ein Perbromid, aus welchem, durch NH_3, Diazoazobenzolchlorid $C_6H_5.N_2.C_6H_4\langle{N \atop N}\rangle N$ entsteht.

2. Diazotoluol $CH_3.C_6H_4.N_2.OH$. — a. o-Derivat. — $C_7H_7.N_2.SO_4H$ (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* 9, 394). Beim Kochen des trockenen Salzes mit absolutem Aether entsteht wesentlich o-Kresoläthyläther, aber kein Toluol.

b. m-Derivat. — $C_7H_7.N_2.SO_4H$. Kleine Tafeln (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* 9, 395). Beim Kochen des trockenen Salzes mit absolutem Alkohol entsteht m-Kresoläthyläther, aber kein Toluol.

c. p-Derivat. Salze: GRIESS, *J.* 1866, 458. — Beim Kochen des trockenen Sulfates mit absolutem Alkohol entsteht wesentlich Toluol und wenig p-Kresoläthyläther. p-Diazotoluolchlorid verbindet sich mit Aethylamin zu Dis-p-Diazotoluoläthylamin $C_2H_5.N(N:N.C_6H_4.CH_3)_2$. Beim Erwärmen von Diazotoluolsulfat mit Eisessig entsteht p-Kresylacetat (ORNDORFF, *Am.* 10, 371). — $(C_7H_7N_2Cl)_2.PtCl_4$. — $C_7H_7N_2.Br_3$. Krystallinisch. $C_7H_7N_2.NO_3$. Nadeln. — $C_7H_7N_2.HSO_4$. Nadeln oder Prismen.

Cyanid $C_9H_8N_4 = C_7H_7N_2.CN.HCN$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolsalz und Cyankaliumlösung (GABRIEL, *B.* 12, 1638). — Rothgelbe Blättchen und Nadeln. Schmelzp.: 77,5°.

Nitrosomethyl-m-Nitro-p-Diazobenzolchlorid $C_7H_5N_4ClO_3 = CH_2(NO_2).C_6H_3(NO_2).N_2.Cl$ ($CH_2:NO_2:N_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Eintragen von 4 Thln. Isoamylnitrit in ein Gemisch von 1 Thl. m-Nitro-p-Amido-α-Toluylsäure, 18 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,13), 25 Thln. Aether und 15 Thln. Alkohol (GABRIEL, *B.* 15, 837). — Rothe, rektanguläre Platten oder spitze Nadeln. Explodirt beim Erhitzen. Liefert, beim Erwärmen mit Alkohol, Nitrosomethyl-m-Nitrobenzol.

Acet-p-Toluidin-o-Diazochlorid $C_9H_{10}ClN_3O = NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).N_2Cl$ ($CH_3:N_2:NH = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine gut gekühlte alkoholische Lösung von Acet-p-Toluidin-o-Diazopiperidid (WALLACH, *A.* 235, 253). $NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).N_2.N.C_5H_{10} + 2HCl = NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).N_2Cl + NH(C_5H_{10}).HCl$. — Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Acet-p-Toluidin-o-Diazobromid $C_9H_{10}BrN_3O = NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).N_2Br$ ($CH_3:N_2:NH = 1:2:4$). *Bildung.* Man versetzt Acettoluylendiamin $CH_{3[1]}.C_6H_3(NHC_2H_3O)_{[4]}.NH_{2[2]}$ mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure und dann, unter guter Kühlung, mit einer koncentrirten Lösung von $NaNO_2$ (WALLACH, *A.* 235, 249). — Gelb. Explodirt bei heftigem Erhitzen. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Eisessig, in Stickstoff und Diacetamidokresol $NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).OC_2H_3O$.

Acet-p-Toluidin-o-Diazonitroäthan $C_{11}H_{14}N_4O_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3)_2.N_2.CH(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Man trägt allmählich 1 Mol. Acettoluidindiazobromid in eine abgekühlte Lösung von 1 Mol. Nitroäthan in 1 Mol. verdünntem Natriumäthylat ein (WALLACH, *A.* 235, 250). Man löst den Niederschlag in Alkali und fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Rothe Nadeln (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 143°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkalien mit intensiv rother Farbe.

Acet-p-Toluidin-o-Diazodiäthylamid $C_{13}H_{20}N_4O = NH(C_2H_3O).C_6H_3.(CH_3).N_2.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Acettoluidin-o-Diazobromid in eine kalte Diäthylaminlösung (WALLACH, *A.* 235, 251). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 108°.

Diazoazotoluol $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).N_2.OH$. a. Derivate des Amidoazotoluols $CH_3:N-N:CH_3:NH_2 = 4:1-1':3':6'$. **Diazoazotoluolchlorid** $C_{14}H_{13}N_4Cl = C_7H_7.N_2.C_7H_6.N_2Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch aus 1 Thl. p-Amido-p-Azotoluol, 5 Thln. Alkohol und 3 Thln. koncentrirter Salzsäure (ZINCKE, LAWSON, *B.* 19, 1455). — Rothe Krystallkörner. Wird von $SnCl_2$ oder SO_2 in die Verbindung $C_{14}H_{14}N_4$ übergeführt. Mit Zinkstaub und Alkohol entsteht eine bei 56—58° schmelzende Verbindung $C_{14}H_{14}N_2$. — $(C_{14}H_{13}N_4Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nädelchen. — $C_{14}H_{13}N_4Br_3$. Lange, tiefrothe, goldglänzende Nadeln. Schmelzp.: 125°. — $C_{14}H_{13}N_4.HSO_4 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man leitet HNO_2 in ein eiskaltes Gemisch aus 1 Thl. p-Amido-p-Azotoluol, 10 Thln. absoluten Alkohol und 2—3 Thln. Schwefelsäure und fällt die Lösung durch Aether. — Rothe, verfilzte Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich bei 100°.

Imid $C_{14}H_{13}N_5 = C_7H_7.N_2.C_7H_6.N_3$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen des Perbromids $C_{14}H_{13}N_3Br_3$ (s. o.) mit alkoholischem NH_3 (ZINCKE, LAWSON, *B.* 19, 1455). — Dicke, gelbrothe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Zerfällt, in der Hitze, in Stickstoff und Toluolazimidotoluol $C_{14}H_{13}N_3$.

Verbindung $C_{14}H_{14}N_4 = CH_3.C_6H_3\langle{N.NH \atop \dot{N}.\dot{N}.C_6H_4.CH_3}$ (?). *Bildung.* Beim Eingiefsen einer alkoholischen Lösung von Diazoazotoluolchlorid in überschüssige, mit Alkohol versetzte Zinnchlorürlösung (ZINCKE, LAWSON, *B.* 12, 1457). $C_{14}H_{13}N_4Cl + H_2 = C_{14}H_{14}N_4 + HCl$. Man erwärmt bis Entfärbung eintritt und fällt dann mit Wasser. — Lange, stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und $CHCl_3$, etwas leichter in Benzol und Eisessig, leicht in heifsem Alkohol. Kann mit HJ oder mit $SnCl_2$ (und Alkohol) gekocht werden, ohne dass Einwirkung erfolgt. Brom erzeugt das Perbromid $C_{14}H_{13}N_4.Br_3$. Wird von Ag_2O in Toluolazimidotoluol $C_{14}H_{14}N_2$ umgewandelt. Verbindet sich nicht mit Säuren. Liefert ein Acetylderivat.

Acetylderivat $C_{16}H_{16}N_4O = C_{14}H_{13}N_4O.C_2H_3O$. *Bildung.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_{14}H_{14}N_4$ mit Acetylchlorid (ZINCKE, LAWSON, *B.* 19, 1458). — Glänzende Blättchen aus Alkohol). Schmelzp.: 132—134°.

Toluolazimidotoluol $C_{14}H_{14}N_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung der Verbindung $C_{14}H_{14}N_4$ mit Ag_2O; beim Eintragen von Zinkstaub in eine alkoholische Lösung von Diazoazotoluolchlorid (ZINCKE, LAWSON, *B.* 19, 1459). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Bräunlichrothe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 56—58°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

b. Derivate des Amidoazotoluols $CH_3:N-N:CH_3:NH_2 = 2:1-1':3':4'$ (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 1181). **Diazoazotoluolnitrat** $C_7H_7.N_2.C_7H_6.N_2.NO_3$. Bräunlichgelbe, feine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von $SnCl_2$ in o-Toluidin und om-Toluylendiamin zerlegt. Mit Na_2SO_3 entsteht das Sulfonsäuresalz $C_{14}H_{13}N_4SO_3N$ (s. u.) — $C_{14}H_{13}N_4Br_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, der sich, beim Stehen, in feine violette Nadeln umwandelt, die bei 96° schmelzen.

Sulfonsäure $C_{14}H_{14}N_4SO_3 = C_7H_7.N_2.C_7H_6.N_2.SO_3H$. *Bildung.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Behandeln von Diazoazotoluolnitrat mit Na_2SO_3 (Z., L., *B.* 20, 1182). — Das Salz $C_{14}H_{13}N_4SO_3.Na$ krystallisirt aus Alkohol in feinen, glänzenden Schuppen. Schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Wird durch Zinkstaub und Essigsäure in o-Toluidin und om-Toluylendiamin zerlegt.

Imid $C_{14}H_{13}N_5 = C_7H_7.N_2.C_7H_6.N_3$. *Bildung.* Aus dem Perbromid $C_{14}H_{13}N_4Br_3$ (s. o.) und alkoholischem NH_3 (Z., L.). — Feine, lange Blättchen. Schmelzp.: 58—60°.

3. Derivate des o-Amidoazoxylols $(CH_3)_2.C_6H_3.N:N.C_6H_2(CH_3)_2.NH_2$ $(CH_3:CH_3:N-N:NH_2:CH_3:CH_3 = 4:2:1-1':2':3':5')$ (ZINCKE, JÄNKE, *B.* 21, 541).

Diazochlorid $C_8H_9.N_2.C_8H_8.N_2Cl$. Kleine, braunrothe Nadeln. — Perbromid $C_{16}H_{17}N_4Br_3$. Blutrothe Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 127—129°. Wenig löslich in Alkohol und Essigsäure.

Imid $C_{16}H_{17}N_5$. *Bildung.* Man übergiefst das trockene Perbromid $C_{16}H_{17}N_4Br_3$ mit Aether, fügt alkoholisches NH_3 hinzu und verdunstet die ätherische Lösung (Z., J., *B.* 21, 542). — Dicke, rothe Nadeln (aus Ligroïn); grofse, dunkelrothe, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 77°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Verpufft bei raschem Erhitzen oder beim Uebergiefsen mit Vitriolöl, dabei in Stickstoff und den Körper $C_{16}H_{17}N_3$ zerfallend.

Hydrür $C_{16}H_{18}N_4 = (CH_3)_2.C_6H_2\langle{N.NH \atop \dot{N}.\dot{N}.C_6H_3(CH_3)_2}$. *Bildung.* Man versetzt eine essigsaure Lösung von Amidoazoxylol mit $NaNO_2$, giebt Alkohol hinzu, dann $SnCl_2$

und erwärmt gelinde (Z., J., *B.* 21, 543). Man fällt mit Wasser. — Kleine, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136—137°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Benzol und Essigsäure. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Wird leicht oxydirt; Brom erzeugt das Perbromid $C_{16}H_{17}N_4Br_3$ (s. S. 1223). Verbindet sich nicht mit Säuren.

Verbindung $C_{16}H_{17}N_3 = (CH_3)_2.C_6H_2\langle{N \atop N}\rangle N.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von o-Amidoazobenzol mit $K_2Cr_2O_7$ (Z., J., *B.* 21, 544). Man lässt einige Tage stehen und fällt dann mit Wasser. Beim Kochen des Imids $C_{16}H_{17}N_5$ (s. o.) mit Alkohol oder Eisessig (Z., J.). — Glänzende Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 83—85°. Verbindet sich nicht mit CH_3J.

4. Diazopseudocumol $(CH_3)_3.C_6H_2.N_2.OH$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : N_2 = 1 : 2 : 5 : 4$).

Diazocumolschwefligsäure $C_9H_{11}.N_2.SO_3H$. *Bildung.* Das Natriumsalz $C_9H_{11}N_2SO_3.Na + 2^1/_2H_2O$ entsteht aus Diazocumolchlorid und Na_2SO_3 (S. Haller, *B.* 18, 90). — Das Natriumsalz krystallisirt in Prismen (aus Alkohol). Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

Derivate des o-Amidoazocumols $(CH_3)_3.C_6H_2.N:N.C_6H(CH_3)_3.NH_2$ ($CH_3:CH_3:CH_3:N—N:NH_2:CH_3:CH_3:CH_3 = 2:4:5:1—1':3':5:6':2'$) (Zincke, Jänke, *B.* 21, 546).

Diazonitrat $C_{18}H_{21}N_5O_3 = (CH_3)_3.C_6H_2.N_2.C_6H(CH_3)_3.N_2.NO_3$. *Bildung.* Man leitet HNO_2 in ein Gemisch aus 1 Thl. o-Amidoazocumol, 10 Thln. Eisessig und 3 Thln. konc. HCl und fällt die Lösung mit HNO_3. — Rothbraune, glänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Perbromid $C_{18}H_{21}N_4Br_3$. Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 122—124°.

Imid $C_{18}H_{21}N_5$. *Bildung.* Aus dem Perbromid $C_{18}H_{21}N_4Br_3$ und alkoholischem NH_3, in Gegenwart von Aether (Z., J., *B.* 21, 546). — Dicke, rothe Nadeln (aus Aether). Schmilzt bei 90—91° unter Zersetzung.

Hydrür $C_{18}H_{22}N_4 = (CH_3)_3.C_6H\langle{N.NH \atop N.N.C_6H_2(CH_3)_3}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer essigsauren Lösung des Diazosalzes $C_9H_{11}N_2.C_9H_{10}.N_2Cl$ mit $SnCl_2$ (Z., J., *B.* 21, 547). — Kleine, glänzende Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151—153°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, ziemlich leicht in Eisessig und Benzol. Wird von Brom leicht in das Diazoperbromid $C_9H_{11}N_2.C_9H_{10}.N_2Br_3$ umgewandelt.

Verbindung $C_{18}H_{21}N_3 = (CH_3)_3.C_6H\langle{N \atop N}\rangle N.C_6H_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von $K_2Cr_2O_7$ in eine eisessigsaure Lösung von o-Amidoazocumol (Z., J., *B.* 21, 547). Man lässt einige Zeit stehen und fällt dann mit Wasser. Entsteht auch beim Erhitzen des Imids $C_{18}H_{21}N_5$. — Grofse, glänzende Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 83—85°.

B. Diazoderivate der Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfonsäuren der aromatischen Amine entstehen indifferente Diazokörper, im freien Zustande. $C_6H_4\langle{NH_2 \atop SO_3H} + NHO_2 = C_6H_4\langle{N \atop SO_3}\rangle N + 2H_2O$. Dieselben sind fest, unlöslich in Aether, explodiren im trocknen Zustande beim Erhitzen oder durch Schlagen. Von den Diazokörpern der Amine unterscheiden sich die Diazokörper der Sulfonsäuren durch ihre Unfähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden. Im Verhalten gegen Wasser und Alkohol stimmen sie aber mit den Diazoderivaten der Basen überein. $C_6H_4\langle{N \atop SO_3}\rangle N + H_2O = C_6H_4\langle{OH \atop SO_3H} + N_2$. — $C_6H_4\langle{N \atop SO_3}\rangle N + C_2H_5.OH = C_6H_5.SO_3H + N_2 + C_2H_4O$ (Aldehyd). Von koncentrirter Bromwasserstoffsäure werden sie, beim Kochen, in gebromte Sulfonsäuren übergeführt. $C_6H_3Br\langle{N \atop SO_3}\rangle N + HBr = N_2 + C_6H_3Br_2(SO_3H)$ (R. Schmitt, *A.* 120, 138; Limpricht, *B.* 10, 1535).

Phenylhydrazin reagirt auf Diazosulfonsäuren unter Bildung von Triazosulfonsäuren (Griess, *B.* 20, 1528). $2C_6H_4.SO_3.N_2 + 2C_6H_5.N_2H_3 = SO_3H.C_6H_4.N_3 + C_6H_5.N_3 + C_6H_5.NH_2 + NH_2.C_6H_4.SO_3H$.

1. Diazobenzolsulfonsäuren (Benzolsulfondiazid) $C_6H_4N_2SO_3 = C_6H_4\langle{N \atop SO_3}\rangle N$.

1. m-Säure. *Bildung.* Man leitet salpetrige Säure in, mit Wasser angerührte, m-Anilinsulfonsäure (Berndsen, *A.* 177, 88). — Kleine, röthlichgelbe Säulen (aus Wasser).

Sehr leicht löslich in Wasser; zersetzt sich damit stürmisch bei 60°. Kochender, absoluter Alkohol ist ohne Wirkung. Die trockene Säure verpufft heftig beim Erhitzen.

Amidnitrat $C_6H_6N_4SO_5 = NO_3.N_2.C_6H_4.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemenge von m-Anilinsulfamid $NH_2.C_6H_4.SO_2.NH_2$ und HNO_3 resultirt eine Lösung, aus welcher (zuweilen) durch absoluten Alkohol das Amidnitrat $C_6H_6N_4SO_5$ ausfällt (HYBBENETH, *A.* 221, 205). — Orangegelbe, mikroskopische Nadeln. Löslich in heifsem Wasser. Entwickelt, beim Kochen mit Wasser, Stickstoff. Beim Kochen mit Alkohol, unter Druck, entsteht Benzolsulfamid.

2. **p-Säure.** *Bildung.* Aus p-Anilinsulfonsäure und salpetriger Säure (SCHMITT, *A.* 120, 144). — *Darstellung.* p-Anilinsulfonsäure wird in mäfsig verdünnter Natronlauge gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und das Gemisch in überschüssige, kalte, verdünnte H_2SO_4 eingetragen (E. FISCHER, *A.* 190, 76). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Wasser von 60—70°. Unlöslich in Alkohol; beim Kochen mit Alkohol entsteht Benzolsulfonsäure. Gasförmiges Ammoniak zerlegt die feste Diazobenzolsulfonsäure unter Explosion. Wird von PCl_5 bei 100° nicht angegriffen (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 263). Eine alkalische Lösung von p-Diazosulfonsäure färbt sich mit Aldehyden (auch mit Glykose) nach einiger Zeit rothviolett (Reaktion auf Aldehyde). In Gegenwart von Natron verbindet sich Diazobenzolsulfonsäure mit Aethylmercaptan zu dem Salze $C_2H_5.S.N_2.C_6H_4.SO_3Na$ (s. u.). Versetzt man eine wässerige Lösung von p-Diazobensulfonsäure mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin, so entstehen Amidoazobenzolsulfonsäure (S. 1144), p-Anilinsulfonsäure und Diazobenzolchlorid (GRIESS, *B.* 15, 2184). I. $C_6H_4SO_3N_2 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_{12}H_{10}N_3.SO_3H + HCl$; — II. $C_6H_4SO_3N_2 + C_6H_5.NH_2.HCl = NH_2.C_6H_4.SO_3H + C_6H_5.N_2Cl$. Wendet man freies Anilin an, so erhält man Amidoazobenzolsulfonsäure, p-Anilinsulfonsäure und Diazoamidobenzol (GRIESS). $C_6H_4SO_3N_2 + 2C_6H_5.NH_2 = NH_2.C_6H_4.SO_3H + C_{12}H_{11}N_3$. Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und salzsaurem o-Toluidin entstehen p-Anilinsulfonsäure, Diazotoluolchlorid und wenig Toluidin-Azo-Benzolsulfonsäure $NH_2.C_7H_6.N_2.C_6H_4.SO_3H$. Mit salzsaurem m-Toluidin entsteht, aber umgekehrt, wesentlich Toluidinazobenzolsulfonsäure und nur wenig Diazotoluolchlorid und p-Anilinsulfonsäure. Mit salzsaurem p-Toluidin werden überhaupt nur Diazotoluolchlorid und p-Anilinsulfonsäure gebildet. α- und β-Naphtylamin liefern, mit p-Diazobenzolsulfonsäure, nur Naphtylaminazobenzolsulfonsäure $NH_2.C_{10}H_6.N_2.C_6H_4.SO_3H$. Salzsaures o-Phenylendiamin setzt sich mit p-Diazobenzolsulfonsäure um in Azimidobenzol $C_6H_5N_3$ und p-Anilinsulfonsäure, während mit salzsaurem m-Phenylendiamin Chrysoïdinsulfonsäure $(NH_2)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_4.SO_3H$ (S. 1137) entsteht. Salzsaure a- oder v-o-Diamidobenzoësäure liefern mit Diazobenzolsulfonsäure p-Anilinsulfonsäure und a-, resp. v-Azimidobenzoësäure $N_3H.C_6H_3.CO_2H$ (S. 1240). Salzsaure s-m-Diamidobenzoësäure erzeugt hingegen p-Benzolsulfonazo-m-Diamidobenzoësäure $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_2(NH_2)_2.SO_3H$.

Thioäthyldiazobenzolsulfonsäure $C_8H_{10}N_2S_2O_3 = C_2H_5S.N_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Das Natriumsalz $C_8H_9N_2S_2O_3.Na$ dieser Säure scheidet sich aus, wenn man 3 Thle. Diazobenzolsulfonsäure in wenig Eiswasser vertheilt, 1 Thl. Aethylmercaptan und Natronlauge hinzufügt (STADLER, *B.* 17, 2076). — Das Salz $C_8H_9N_2S_2O_3.Na$ bildet hellgelbe, stark glänzende Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Verpufft ziemlich heftig beim Erhitzen. Sehr unbeständig; zersetzt sich sehr rasch, namentlich beim Stehen der Lösungen. Liefert, beim Kochen mit Alkohol, äthylphenylsulfidsulfonsaures Natrium $C_2H_5.S.C_6H_4.SO_3Na$.

Verbindung von p-Diazobenzolsulfonsäure mit Phenylindol s. S. 845.

Diazobenzoldisulfonsäuren $C_6H_4N_2S_2O_6 = SO_3H.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\SO_3\end{matrix}\right\rangle N$. a. Derivat der Anilin-o-Disulfonsäure. Die freie Säure ist sehr unbeständig (DREBES, *B.* 9, 553). Leichter lassen sich die Salze darstellen, indem man in eiskalte, wässerige Lösungen der sauren Salze der Anilin-o-Disulfonsäure salpetrige Säure einleitet (ZANDER, *A.* 198, 24). — Beim Kochen des Kaliumsalzes mit absolutem Alkohol entsteht Phenetoldisulfonsäure $C_2H_5.O.C_6H_3(SO_3H)_2$. — $K.C_6H_3N_2S_2O_6$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Leicht zersetzliche Nadeln.

b. Derivat der α-Anilin-m-Disulfonsäure. *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von α-Anilin-m-Disulfonsäure und fällt mit Aether (HEINZELMANN, *A.* 188, 174). — Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; die Lösungen zersetzen sich erst beim Erwärmen. Verkohlt beim Erhitzen ohne Verpuffung. Durch Natronlauge oder $BaCO_3$ tritt Zersetzung ein. Es lassen sich aber doch Salze dieser einbasischen Säure darstellen, wenn man in die wässerige Lösung der sauren Salze von α-Anilin-m-Disulfonsäure salpetrige Säure einleitet und dann mit

Alkohol fällt. Dieselben Salze entstehen auch bei der Einleitung von salpetriger Säure auf die neutralen Salze der Anilindisulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 190, 223). $C_6H_3(NH_2)(SO_3K)_2 + 2HNO_2 = C_6H_3N_2(SO_3)SO_3K + KNO_2 + 2H_2O$. — $NH_4.C_6H_3N_2(SO_3)_2$. Feine Nadeln. — $K.C_6H_3N_2(SO_3)_2$. Röthliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische, vierseitige Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Flache, mikroskopische Säulen.

c. Derivat der β-Anilin-m-Sulfonsäure. *Darstellung.* Wie bei dem Derivat aus α-Anilin-m-Disulfonsäure (HEINZELMANN; ZANDER, *A.* 198, 5). — Kleine Warzen. — $NH_4.C_6H_3N_2S_2O_6$ (Z.). — $K.\bar{A}$. Feine, mikroskopische Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (Z.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze, klinorhombische Säulen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine, mikroskopische Nadeln.

Bromdiazobenzolsulfonsäure $C_6H_3BrN_2SO_3 = C_6H_3Br\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Aus p-Bromanilinsulfonsäure ($NH_2 : SO_3H : Br = 1:2:4$) und salpetriger Säure, bei Gegenwart von Alkohol (BORNS, *A.* 187, 371). — Kleine, gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Zersetzt sich durch den Schlag oder beim Erhitzen. Beim Erhitzen mit koncentrirter HBr entsteht p-Dibrombenzolsulfonsäure und beim Kochen mit Alkohol, unter Druck, m-Brombenzolsulfonsäure.

Bromdiazobenzoldisulfonsäure $C_6H_3BrN_2S_2O_6 = SO_3H.C_6H_2Br\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von (s-)o-Bromanilin-m-Disulfonsäure ($NH_2 : Br : SO_3H : SO_3H = 1:2:4:6$) mit salpetriger Säure (ZANDER, *A.* 198, 15). — Mikroskopische Tafeln. Explodirt nicht durch den Schlag. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $K.C_6H_2BrN_2S_2O_6 + 3H_2O$. Wird direkt aus dem Kaliumsalz der Bromanilindisulfonsäure dargestellt.

Dibromdiazobenzolsulfonsäuren $C_6H_2Br_2N_2SO_3 = C_6H_2Br_2\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. a. m-Sulfonsäure. *Bildung.* Beim Versetzen von dibrom-m-anilinsulfonsaurem Natrium mit $NaNO_2$ und dann, unter guter Kühlung, mit HCl (NEUMANN, *B.* 21, 3417). — Glänzende, goldgelbe Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

b. p-Sulfonsäure. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Dibrom-p-Anilinsulfonsäure ($NH_2 : Br : SO_3H : Br = 1:2:4:6$) (SCHMITT, *A.* 120, 156). — Gelblichweifse Schüppchen von sehr bitterem Geschmack. Zersetzt sich erst über 100° unter Verpuffung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Beim Kochen mit Wasser erhält man Dibromphenolsulfonsäure. Durch Erhitzen mit Alkohol, unter Druck, entsteht Dibrombenzosulfonsäure.

Dibromdiazoamidobenzolsulfonsäure $C_{12}H_7Br_4N_3S_2O_6 = C_6H_2Br_2\langle{NH \atop SO_3}\rangle N.NH.C_6H_2Br_2(SO_3H)$(?). *Bildung.* m-Dibromanilin-m-Sulfonsäure ($NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1:2:4:5$) scheidet beim Erwärmen mit Alkohol (95%) und Kaliumnitrit einen goldgelben Niederschlag des Salzes $(C_6H_2Br_2)_2N_3H_2(SO_3)_2K$ ab. Dasselbe krystallisirt aus Wasser von 70—80° in kleinen Nadeln. Es ist unlöslich in Alkohol und zerfällt, beim Kochen damit, in Dibrombenzolsulfonsäure und Dibromanilinsulfonsäure, resp. deren Kaliumsalze. — Aus dem Kaliumsalze scheidet verdünnte Schwefelsäure die freie Diazosäure $C_{12}H_7Br_4N_3S_2O_6$ (?) aus. Sie bildet farblose, mikroskopische Säulen, löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder Alkohol entweicht Stickstoff, und es entsteht Dibromanilinsulfonsäure, neben einer anderen Sulfonsäure (BAESSMANN, *A.* 191, 229).

Dibromdiazobenzoldisulfonsäure $C_6H_2Br_2N_2S_2O_6 = SO_3H.C_6HBr_2\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässerige Lösung des sauren Kaliumsalzes der Dibromanilin-m-Disulfonsäure scheidet sich das Salz $C_6HBr_2N_2(SO_3)_2K$ in mikroskopischen, sechsseitigen, rhombischen Tafeln aus. Beim Erwärmen mit konc. HBr entsteht daraus Tribrombenzoldisulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 188, 183).

Tribromdiazobenzolsulfonsäure $C_6HBr_3\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Behandeln der Sulfonsäure des a-Tribromanilins mit HNO_2 (SPIEGELBERG, *A.* 197, 291). — Gelbe, mikroskopische Nadeln.

Nitrodiazobenzolsulfonsäure $C_6H_3N_3SO_5 = C_6H_3(NO_2)\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. a. o-Nitroderivat ($N : NO_2 : SO_3 = 1:2:4$). Feine, hellgelbe Nadeln (NIETZKI, LORCH, *B.* 21, 3221). Sehr wenig löslich in Wasser.

b. o-Nitroderivat $C_6H_3N_3SO_5 + H_2O$ ($SO_3 : N : NO_2 = 1:3:6$). Hellgelbe, lange Nadeln (EGER, *B.* 22, 847).

Nitrodiazobenzoldisulfonsäure $C_6H_3N_3S_2O_8 = SO_3H.C_6H_2(NO_2)\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit absolutem Alkohol angerührte, Nitroanilindisulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Rothe Flocken.

Tetrazobenzoldisulfonsäure $C_6H_2\left(\langle{N:N \atop SO_3}\rangle\right)_2$ s. S. 899.

Diazoazobenzolsulfonsäure $C_6H_4\langle{N_2.SO_3 \atop N_2.C_6H_4}$ s. S. 1144.

Triazobenzolsulfonsäuren $C_6H_5N_3SO_3 = SO_3H.C_6H_4.N\langle{N \atop N}$. a. m-Sulfonsäure. *Bildung.* Bei anhaltendem Einleiten von N_2O_3 in, mit starkem Alkohol angerührte, m-Hydrazinbenzolsulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 21, 3410). Entsteht, neben m-Anilinsulfonsäure, beim Stehen von m-Diazobenzolsulfonsäure mit m-Hydrazinbenzolsulfonsäure und etwas Wasser (NEUMANN, *B.* 21, 3416). Man filtrirt die gebildete m-Anilinsulfonsäure ab, verdampft das Filtrat in gelinder Wärme zur Trockne, zieht den Rückstand mit wenig Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung und zieht den Rückstand mit Aether aus. — Zerfliefsliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Beim Kochen mit Salzsäure entweichen 2 Atome Stickstoff. Wird durch Zink und Essigsäure zu m-Anilinsulfonsäure reducirt. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). Nadeln.

b. p-Sulfonsäure. *Bildung.* Das Phenylhydrazinsalz dieser Säure scheidet sich aus, wenn man die wässerige Lösung von 1 Thl. Phenylhydrazin in 1 Thl. p-Diazobenzolsulfonsäure, die mit Wasser angerieben ist, einträgt (GRIESS, *B.* 20, 1529). $2C_6H_4N_2SO_3 + C_6H_5.N_2H_3 = C_6H_5N_3SO_3 + C_6H_5.N_3 + C_6H_5.NH_2 + NH_2.C_6H_4.SO_3H$. Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt dann ab und krystallisirt den Niederschlag aus heifsem Wasser um. Aus der koncentrirten, heifsen, wässerigen Lösung des Phenylhydrazinsalzes wird durch $BaCl_2$ das Baryumsalz gefällt und dieses durch die äquivate Menge H_2SO_4 zerlegt. — Zerfliefsliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol. Verpufft beim Erhitzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sechsseitige Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_5N_3SO_3 + C_6H_5.N_2H_3 + H_2O$. Lange, schmale, glänzende Blättchen. Verpufft beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Wird durch HCl nicht angegriffen, Kalilauge bewirkt aber sehr leicht Spaltung in die Komponenten.

Dibromtriazobenzolsulfonsäure $C_6H_3Br_2N_3SO_3 = SO_3H.C_6H_2Br_2.N\langle{N \atop N}$. *Bildung.* Bei 4tägigem Stehen von Dibrom-m-Diazobenzolsulfonsäure mit m-Hydrazinbenzolsulfonsäure (oder mit Dibrom-m-Hydrazinbenzolsulfonsäure) und Wasser (NEUMANN, *B.* 21, 3418). — Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende, blassrothe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrotriazobenzolsulfonsäure $C_6H_4N_4SO_5 = SO_3H.C_6H_3(NO_2).N\langle{N \atop N}$ ($N_3 : NO_2 : SO_3H = 1:3:6$). *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen von fester Hydrazinnitrobenzolsulfonsäure in eine gekühlte Lösung von KNO_2 (LIMPRICHT, *B.* 21, 3413). — $K.C_6H_3N_4SO_5$. Glänzende, hellbraune Blättchen. Verpufft bei 130°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Löst sich mit intensiv rother Farbe in Kalilauge. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Beim Kochen mit H_2SO_4 (von 50%) entsteht Nitranilinsulfonsäure.

Diazotriazobenzolsulfonsäure $C_6H_3N_5SO_3 = C_6H_3N_3\langle{N \atop SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von N_2O_3 in ein Gemisch aus salzsaurer Hydrazinamidobenzolsulfonsäure und Alkohol (LIMPRICHT, *B.* 21, 3414). — Orangeroth. Sehr explosiv. Beim Kochen mit Wasser entweichen 2 Atome Stickstoff.

2. Diazotoluolsulfonsäuren $C_7H_6N_2SO_3 = CH_3.C_6H_3\langle{N \atop SO_3}\rangle N$.

1. **Derivat der o-Toluidin-p-Sulfonsäure.** Mikroskopische, monokline Prismen. Löst sich unzersetzt in kaltem Wasser. Absoluter Alkohol erzeugt, beim Kochen, Aethylkresolsulfonsäure $C_7H_6(C_2H_5O).SO_3H$ (HAYDUCK, *A.* 172, 213). — Verhalten: HAYDUCK, *A.* 174, 344.

2. **Derivat der p-Toluidin-o-Sulfonsäure.** *Bildung.* Man suspendirt fein gepulverte p-Toluidin-o-Sulfonsäure in absolutem Alkohol und leitet salpetrige Säure ein (ASCHER, *A.* 161, 8; JENSEN, *A.* 172, 235). — Gelbe oder braune Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Giebt beim Kochen mit Alkohol, unter Druck, o-Toluolsulfonsäure. Verpufft beim Erhitzen oder durch den Schlag.

3. **Derivat der p-Toluidin-m-Sulfonsäure.** Blätter (PETERMANN, *A.* 173, 201). Löst sich fast unzersetzt in Wasser von 60°. Kochender Alkohol wirkt bei gewöhnlichem Druck nicht ein; bei einem Ueberdruck von 20 mm Quecksilber entsteht aber m-Toluolsulfonsäure

4. **p-Diazobenzylsulfonsäure** $C_6H_4\langle{}^{N}_{CH_2.SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit Wasser (aber nicht mit Alkohol) angerührte, p-Amidobenzylsulfonsäure $NH_2.C_6H_4.CH_2.SO_3H$ und wird aus der erhaltenen Lösung durch Alkohol gefällt (G. MOHR, *A.* 221, 220). — Mikroskopische Prismen. Unlöslich in Alkohol. Leicht löslich in Wasser; beim Kochen der wässerigen Lösung entsteht Oxybenzylsulfonsäure $OH.C_6H_4.CH_2.SO_3H$. Beim Kochen mit Alkohol erfolgt Einwirkung (Bildung von Aethoxylbenzylsulfonsäure) nur wenn man unter Druck kocht. Mit HBr entsteht p-Brombenzylsulfonsäure.

o-Diazotoluoldisulfonsäure $C_7H_6N_2S_2O_6 = CH_3.C_6H_2(SO_3H)\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$. a. o-Säure ($CH_3 : N : SO_3 : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eiskalte, koncentrirte, wässerige Lösung von o-Toluidindisulfonsäure (HASSE, *A.* 230, 291). — Gelbe, mikroskopische Nadeln. — $K.C_7H_5N_2S_2O_6$. Feine, gelbe Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Wird aus der koncentrirten, wässerigen Lösung, durch Alkohol, in mikroskopischen Tafeln gefällt. — $Pb.\bar{A}_2$. Gelbe Tafeln.

b. p-Säure. *Bildung.* Man leitet salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von p-Toluidindisulfonsäure und verdunstet die Lösung an der Luft (L. RICHTER, *A.* 230, 320). — Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $K.\bar{A}$. Grofse, goldgelbe, quadratische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2$. Kleine, rothe Prismen.

Bromdiazotoluolsulfonsäuren $C_7H_5BrN_2SO_3 = CH_3.C_6H_2Br\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$. a. Derivat der p-Toluidin-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Man stellt aus p-Toluidin-o-Sulfonsäure und Brom eine gebromte Sulfonsäure dar und zerlegt Letztere, nach dem Vertheilen in absolutem Alkohol, durch salpetrige Säure (WECKWARTH, *A.* 172, 196). — Hellrothe Krystalle. Giebt, beim Kochen mit Wasser, Bromkresolsulfonsäure und beim Kochen mit Alkohol, unter Druck, m-Bromtoluol-o-Sulfonsäure.

b. **Derivat der einfach-gebromten p-Toluidin-m-Sulfonsäure** (PECHMANN, *A.* 173, 211). Braunrothes Krystallpulver. Löslich in kaltem Wasser. Giebt beim Kochen mit starkem Alkohol, unter Druck, Bromtoluol-m-Sulfonsäure.

c. **Derivat der nitrirten o-Bromtoluol-m-Sulfonsäure.** *Bildung.* Diese Säure wird reducirt und die entstandene Säure mit HNO_2 behandelt (SCHÄFER, *A.* 174, 360). — Bräunlich. Sehr leicht zersetzlich.

d. **Derivat der nitrirten p-Brom-m-Toluolsulfonsäure** (SCHÄFER). Kurze, dicke, rothe Nadeln. Wird von Wasser, HBr oder Alkohol leicht zerlegt.

e. **Derivat der nitrirten p-Brom-o-Toluolsulfonsäure** (SCHÄFER). Mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich leicht beim Kochen mit Wasser, HBr oder Alkohol.

Dibromdiazotoluolsulfonsäure $C_7H_4BrN_2SO_3 = CH_3.C_6HBr_2\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$. *Bildung.* o-Toluidin-p-Sulfonsäure wird durch Bromwasser in Dibromtoluidin-p-Sulfonsäure übergeführt und Letztere, nach dem Vertheilen in Wasser, mit salpetriger Säure behandelt (HAYDUCK, *A.* 174, 352). — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Verpufft lebhaft beim Erhitzen. Geht beim Kochen mit Wasser in Dibromkresol-p-Sulfonsäure über. Kochender Alkohol ist, selbst bei Ueberdruck, ohne Wirkung.

Nitrodiazotoluolsulfonsäuren $C_7H_5N_3SO_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$. a. Derivat der o-Toluidin-p-Sulfonsäure. *Darstellung.* Man löst die Sulfonsäure in abgekühlter, rauchender Salpetersäure und fällt die Lösung mit Eiswasser (HAYDUCK, *A.* 172, 217). — Mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, geht beim Kochen mit Wasser in Nitrokresol-p-Sulfonsäure über. Siedender absoluter Alkohol ist, selbst bei einem Ueberdruck von 400 mm Quecksilber, ohne Wirkung.

b. **Derivat der p-Toluidin-o-Sulfonsäure.** *Bildung.* Man löst p-Toluidin-o-Sulfonsäure in stark abgekühlter rauchender Salpetersäure und verdunstet die Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur, über Kalk (WECKWARTH, *A.* 172, 202). — Grofse, dunkelrothe Krystalle. Verpufft beim Erhitzen. Giebt, mit Wasser gekocht, Nitrokresolsulfonsäure. Absoluter Alkohol wirkt erst beim Kochen unter einem Ueberdruck von 150 mm Quecksilber ein und erzeugt Nitrotoluolsulfonsäure (PAGEL, *A.* 176, 304).

c. **Derivat der p-Toluidin-m-Sulfonsäure** ($CH_3 : NO_2 : SO_3H : N = 1 : 2 : 3 : 4$).

Darstellung. Man löst die p-Toluidin-m-Sulfonsäure in gut gekühlter rauchender Salpetersäure, verdünnt die Lösung mit 3—4 Volumen Wasser und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur (PECHMANN, *A.* 173, 214). — Nadeln. Explodirt sehr heftig durch den Schlag oder beim Erhitzen. Beim Kochen mit absolutem Alkohol, unter Ueberdruck, entsteht o-Nitro-m-Toluolsulfonsäure.

d. o-Nitro-p-Diazotoluol-m-Sulfonsäure ($CH_3 : NO_2 : N : SO_3 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes der o-Nitro-p-Toluidin-(s-)m-Sulfonsäure mit KNO_2 und dann mit verdünnter H_2SO_4 (FOTH, *A.* 230, 303). — Braune, mikroskopische Prismen. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Entwickelt, beim Kochen mit Wasser, $^2/_3$ ihres Stickstoffes im freien Zustande, aber beim Kochen mit Eisenchlorid allen Stickstoff. Wird durch Kochen mit Alkohol, an der Luft, nicht verändert; beim Erhitzen mit Alkohol, im Rohr, auf 100° entsteht Nitrotoluolsulfonsäure.

Dinitrodiazotoluolsulfonsäure $C_7H_4N_4SO_7 = CH_3.C_6H(NO_2)_2\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Toluidin-o-Sulfonsäure in kalte, rauchende Salpetersäure, neben Mononitrodiazotoluolsulfonsäure. Setzt sich, nach Entfernung der Letzteren, aus der Lösung ab (PAGEL, *A.* 176, 306). — Kleine gelbliche Nadeln. Aeufserst leicht zersetzlich. Verpufft lebhaft beim Erhitzen. Wird von siedendem, absolutem Alkohol, selbst bei einem Ueberdruck von 320 mm Quecksilber, nicht zerlegt.

Bromnitrodiazotoluolsulfonsäure $C_7H_4BrN_3SO_5 = CH_3.C_6HBr(NO_2)\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Eintragen von m-Brom-p-Toluidin-o-Sulfonsäure in kalte, rauchende Salpetersäure (WECKWARTH, *A.* 172, 203). — Gelbe Blättchen. Löst sich in Wasser unter Stickstoffentwickelung. Zersetzt sich leicht beim Erwärmen mit Alkohol.

Dibromnitrodiazotoluolsulfonsäure $C_7H_3Br_2N_4SO_5 = CH_3.C_6Br_2(NO_2)\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$. *Bildung.* Beim Eintragen von zweifach-gebromter o-Toluidin-p-Sulfonsäure in kalte, rauchende Salpetersäure und Fällen mit Eiswasser (HAYDUCK, *A.* 174, 355). — Mikroskopische Krystalle. Giebt, beim Erwärmen mit HBr, Tribromtoluolsulfonsäure.

Triazotoluolsulfonsäure $C_7H_7N_3SO_3 = SO_3H.C_6H_3(CH_3).N\langle{}^{N}_{N}$. a. o-Säure. *Bildung.* Bei 8-tägigem Stehen von o-Hydrazin-p-Toluolsulfonsäure mit einer wässerigen Lösung von o-Diazo-p-Toluolsulfonsäure (NEUMANN, *B.* 21, 3417).

b. p-Säure ($CH_3 : SO_3H : N_3 = 1:2:4$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Toluidin-o-Sulfonsäure, bei 24stündigem Stehen von p-Hydrazin-o-Toluolsulfonsäure mit einer stark verdünnten Lösung von p-Diazo-o-Toluolsulfonsäure (NEUMANN, *B.* 21, 3416). — Zerfliefsliche Nadeln. — $Ba(C_7H_6N_3SO_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

3. Diazoxylolsulfonsäuren $C_8H_8N_2SO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$.

1. **m-Xylylderivat** ($CH_3 : CH_3 : SO_3 : N = 1:3:4:6$). *Bildung.* Durch Versetzen der entsprechenden m-Xylidinsulfonsäure mit KNO_2 und verdünnter H_2SO_4 (SARTIG, *A.* 230, 335). — Fleischfarbene, mikroskopische Blättchen (S.). Schwer löslich in kaltem Wasser (KOHN, *B.* 19, 139).

Nitrodiazoxylolsulfonsäure $C_8H_7N_3SO_5 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N$ ($CH_3 : NO_2 : CH_3 : SO_3H : N = 1:2$ oder $5:3:4:6$). *Bildung.* Beim Behandeln der entsprechenden m-Xylidinsulfonsäure mit salpetriger Säure (SARTIG, *A.* 230, 339). — Amorph oder quadratische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; beim Kochen mit Wasser entweichen nur $1^1/_2$ Atomen Stickstoff.

2. **p-Xylolderivat** ($CH_3 : N_2 : CH_3 : SO_3H = 1:2:4:5$). *Bildung.* Durch Behandeln der entsprechenden p-Xylidinsulfonsäure mit salpetriger Säure (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 141). — Blättchen.

4. Diazonitropseudocumolsulfonsäure $C_9H_9N_3SO_3 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)\langle{}^{N}_{SO_3}\rangle N = C_6[CH_3.NO_2.CH_3.CH_3.SO_3.N]$. *Bildung.* Beim Behandeln der entsprechenden Nitropseudocumidinsulfonsäure mit salpetriger Säure (MAYER, *B.* 20, 2066). — Röthliches Pulver. Wird durch Kochen mit Alkohol nicht zersetzt.

C. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12} u. s. w.

1. Diazonaphtalin. 1. **α-Derivat.** *Bildung.* Man trägt 3,45 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 8,98 g salzsaurem Naphtylamin in,

mit 1,85 g HCl versetzte, 500 g Wasser ein (P. FRANKLAND, *Soc.* 37, 747). — Aus der Lösung von salzsaurem Disazonaphtalin wird, durch Soda, ein brauner Niederschlag gefällt, der wesentlich aus dem, in Alkalien unlöslichen, Körper $C_{50}H_{33}N_5O_2$ und daneben aus einem Körper $(C_{10}H_8NO)_x$ besteht, der sich in Alkalien mit carmoisinrother Farbe löst und daraus durch Säuren gefällt werden kann. Beide Körper lösen sich mit dunkelcarmoisinrother Farbe in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig.

2. **β-Derivat.** Die Verbindung $C_{10}H_7.N_2Br + Cu_2Br_2$ fällt als feuerrother Niederschlag aus, wenn man die Lösung von 7,3 g $NaNO_2$ (in 40 g H_2O) in eine eiskalte Lösung von 14,3 g β-Naphtylamin (in 60 g starker Bromwasserstoffsäure) eingiefst und das filtrirte Gemisch in eine Lösung von Cu_2Br_2 in HBr (spec. Gew. = 1,5) einträgt (LELLMANN, REMY, *B.* 19, 810). — Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von β-Bromnaphtalin. — $(C_{10}H_7.N_2Cl)_4.Cu_2Cl_2$ (MATHIS, *B.* 21, 1097).

Diazoderivat aus α-Nitronaphtylamin $C_{20}H_{13}N_5O_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von α-Nitronaphtylamin (LIEBERMANN, *A.* 183, 234). — Kleine, rothe Nadeln (aus Phenol); unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in kochendem Xylol, Phenol, Anilin; löslich mit kornblumenblauer Farbe in Vitriolöl.

Diazoderivate der Naphtylendiamine. 1. **Verbindung** $C_{20}H_{15}N_3O_3$. *Bildung.* Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von salzsaurem 1,5-Naphtylendiamin mit Kaliumnitrit (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 558). — Violetter Niederschlag, löslich in Alkohol. Wird von Kali gar nicht und von Salzsäure nur langsam angegriffen.

2. **Verbindung** $C_{10}H_7N_3 = C_{10}H_6\left\langle{NH \atop N}\right\rangle N$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von schwefelsaurem β-Naphtylendiamin mit Kaliumnitrit (AGUIAR, *B.* 7, 315). — Rothe Nadeln (aus Benzol). Leicht löslich in heifsem Benzol oder Alkohol, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Verbindet sich mit Säuren und Basen zu sehr unbeständigen Verbindungen.

Diazonaphtalinsulfonsäuren $C_{10}H_6N_2SO_3 = C_{10}H_6\left\langle{N \atop SO_3}\right\rangle N$. a. 1,4-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphthionsäure mit HNO_2 (CLÈVE, *Bl.* 26, 241). — *Darstellung.* In ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 1—2 l Wasser und 650 ccm Salzsäure (von 13 %, oder 110—120 g Vitriolöl) lässt man erst (760 g) $NaNO_2$ (in 5procentiger Lösung) eintröpfeln und dann die abgekühlte Lösung von 180 g naphthionsaurem Natrium in 800 ccm Wasser. Man rührt fortwährend um und sorgt, dass die Flüssigkeit stets Jodkaliumstärkepapier stark bläut (H. ERDMANN, *A.* 247, 329). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich gegen 140°. Wird durch eine, mit NH_3 versetzte, Lösung von α-Naphtol in Natronlauge dunkelbordeauxroth gefärbt. Giebt mit PCl_5 1,4-Dichlornaphtalin.

b. 1,5'-Säure. *Bildung.* Aus 1,5'-Naphtylaminsulfonsäure und HNO_2 (CLÈVE, *Bl.* 24, 512; H. ERDMANN, *A.* 247, 331). — Hellgraues Krystallpulver. Liefert, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, 1,5'-Naphtolsulfonsäure.

c. 1,8'-Säure. *Bildung.* Aus 1,8'-Naphtylaminsulfonsäure und HNO_2. Man verwandelt das Kaliumsalz der Sulfonsäure und benutzt eine $NaNO_2$-Lösung von 10 % (ERDMANN, *A.* 247, 331). — Gelbe, glänzende Prismen (aus verdünnten Lösungen). Verpufft nicht beim Erhitzen, sondern zerfällt dabei in Stickstoff und Naphtylsulfon $C_{10}H_6\left\langle{SO_2 \atop O}\right\rangle$. Auch beim Kochen mit Alkohol entsteht Naphtylsulfon. Liefert, mit α-Naphtolnatrium und wenig NH_3, rothe, metallglänzende Flitter von $OH.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_6SO_3.NH_4$.

d. ββ-Säure. *Bildung.* Aus β-Naphtylamin-β-Sulfonsäure (dargestellt aus β-Naphtolsulfonsäure und NH_3) und HNO_2 (FORSLING, *B.* 20, 80). — Gelbes Pulver.

e. Säure $N : SO_3 = 2$ oder $3 : 4$. *Bildung.* Aus der entsprechenden Naphtylaminsulfonsäure und HNO_2 (FORSLING, *B.* 20, 2102). — Grüngelbes Pulver.

f. β-Diazonaphtalinsulfonsäure. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in β-Naphtylaminsulfonsäure (dargestellt aus β-Naphtylamin und H_2SO_4), vertheilt in Aether-Alkohol (FORSLING, *B.* 19, 1716). — Krystallpulver.

g. ϑ(α-)Diazonaphtalin-β-Sulfonsäure. *Bildung.* Bei der Einwirkung von N_2O_3 auf die, in absolutem Alkohol vertheilte, entwässerte ϑ-Amido-β-Naphtalinsulfonsäure (CLÈVE, *B.* 21, 3265). — Rothbraunes Pulver.

Farbstoff $C_{20}H_{15}N_3S_2O_6 + 2^1/_2 H_2O = SO_3H.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_5(NH_2).SO_3H + 2^1/_2 H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von N_2O_3 auf die, in verdünntem Alkohol suspendirte, ϑ(α-)Amido-β-Naphtalinsulfonsäure (CLÈVE, *B.* 21, 3265). — Kantharidengrüne, amorphe Masse. Löslich in Wasser. Wird von Alkalien braun gefärbt.

h. γ-Diazonaphtalin-β-Sulfonsäure $C_{10}H_6N_2SO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln der in Alkohol suspendirten γ-Amido-β-Naphtalinsulfonsäure mit N_2O_3 (CLÈVE, *B.* 21, 3272). — Ziemlich grofse, weingelbe Krystalle.

Diazonaphtalindisulfonsäuren $C_{10}H_6N_2S_2O_6$. a. α-Diazonaphtalin-α-Disulfonsäure $C_{10}H_6N_2S_2O_6 + 3H_2O = SO_3H.C_{10}H_5\langle{}^{N:N}_{SO_2}\rangle O + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine abgekühlte, alkoholische Lösung von α-Naphtylamin-α-Disulfonsäure (ALÉN, Privatmitth.). Man fällt die Lösung mit Aether. — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

b. β-Diazonaphtalindisulfonsäure. *Bildung.* Aus der entsprechenden β-Amidonaphtalindisulfonsäure (FORSLING, *B.* 21, 3497). — $NH_4.C_{10}H_5N_2S_2O_6$. Gelbe, mikroskopische Tafeln. — $K.C_{10}H_5N_2S_2O_6$. Gleicht dem Ammoniaksalz.

Triazonaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_7N_3SO_3 = SO_3H.C_{10}H_6.N\langle{}^{N}_{N}$. *Bildung.* Aus Diazonaphthionsäure und Phenylhydrazin, wie bei Triazobenzolsulfonsäure (S. 1227) (GRIESS, *B.* 20, 1531). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sehr starke Säure. — $Ba.\bar{A}_2$. Silberglänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — Das Phenylhydrazinsalz krystallisirt aus Wasser in langen, schmalen Blättchen. Es löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, fast gar nicht in Aether und $CHCl_3$.

Benzolazo-β-Naphtalindiazochlorid $C_{16}H_{11}N_4Cl = C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.N_2Cl$. *Bildung.* Man löst 1 Thl. Benzolazo-β-Naphtylamin in 15 Thln. heifsem Eisessig, setzt 5 Thle. konc. HCl hinzu und leitet, nach dem Erkalten, salpetrige Säure ein (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 2898). — Die essigsaure Lösung des Diazochlorides wird schon durch kaltes Wasser zerlegt in HCl, Stickstoff und Benzolazo-β-Naphtol (auch aus Diazobenzolchlorid und β-Naphtol darstellbar). Wird von $SnCl_2$ oder SO_2 in das Hydrür $C_{16}H_{12}N_4$ umgewandelt. — $(C_{16}H_{11}N_4Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe, schwer lösliche Nadeln.

Perbromid $C_{16}H_{11}N_4.Br_3$. Kleine, hochrothe Nadeln (Z., L.). Wird durch Alkohol rasch verharzt.

Hydrür $C_{16}H_{12}N_4 = C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.N:NH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer essigsauren (nicht viel HNO_2 haltigen) Lösung von Benzolazo-β-Naphtalindiazochlorid mit $SnCl_2$ (oder auch mit SO_2 oder $HNaSO_3$) (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 2899). Man erwärmt schliefslich einige Zeit auf dem Wasserbade und fällt mit Wasser. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 204—205°. Leicht oxydirbar. Liefert mit Brom das Diazoperbromid $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.N_2Br_3$ (s. o.).

Acetylderivat $C_{18}H_{14}N_4O = C_{16}H_{11}N_4.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus dem Hydrür $C_{12}H_{12}O_4$ und Acetylchlorid bei 100° (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 2900). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—139°.

Naphtalinazonaphtalindiazochlorid $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6.N_2Cl$. *Bildung.* Aus β-Naphtalinazo-β-Naphtylamin und HNO_2, in Gegenwart von Eisessig und HCl (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 2901). — Wird von Wasser zersetzt unter Bildung von β-Oxyazonaphtalin (Schmelzp.: 175—176°). Liefert mit $SnCl_2$ ein Hydrür $C_{20}H_{14}N_4$.

Hydrür $C_{20}H_{14}N_4 = C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6.N:NH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer (von HNO_2 freien) essigsauren Lösung des Diazochlorides $C_{10}H_7.N_2.C_{10}H_6.N_2Cl$ mit $SnCl_2$ (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 2901). Man erwärmt schliefslich auf dem Wasserbade und fällt mit Wasser. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202—204°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und heifsem Eisessig, schwer in Benzol.

2. Derivate des Diphenyls.

Bidiazodiphenylnitrat (Tetrazodiphenylnitrat) $C_{12}H_8N_2.N_2(NO_3)_2$ entsteht beim Behandeln von salpetersaurem Benzidin mit salpetriger Säure (GRIESS, *J.* 1866, 461). — Gelblichweifse Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Verpufft heftig beim Erhitzen. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Stickstoff, Salpetersäure und γ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$. — $C_{12}H_8N_4Cl_2.PtCl_4$ (GRIESS, *J.* 1864, 436). Gelbe Blättchen. Giebt beim Glühen mit Soda p-Dichlordiphenyl. — Perbromid $C_{12}H_8N_4Br_6$. Orangegelbe Krystalle. Giebt, beim Kochen mit Alkohol, p-Dibromdiphenyl. — Sulfat $(C_{12}H_8N_4.SO_4)_2.H_2SO_4$. Weifse Nadeln, leicht löslich in Wasser; kaum löslich in starkem Alkohol oder Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, in Stickstoff, H_2SO_4 und Diphenyl. Giebt beim Erwärmen Diphenoltri- und -tetrasulfonsäure: $C_{12}H_5(OH)_2(SO_3H)_3$ und $C_{12}H_4(OH)_2(SO_3H)_4$.

Tetrazodiphenylimid $C_{12}H_8N_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tetrazodiphenylperbromid mit Ammoniak (GRIESS, *J. pr.* 101, 91). $C_{12}H_8N_4Br_6 + 8NH_3 = C_{12}H_8N_6 + 6NH_4Br$. — Kleine, sehr glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, mäfsig löslich in Aether.

Tetrazodiphenylamidobenzol $C_{24}H_{20}N_6 = C_{12}H_8.N_4(NH.C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Aus Bidiazodiphenylnitrat und Anilin (GRIESS, *J.* 1864. 436). — Lanzettförmige Blättchen. Löslich in Alkohol und Aether.

3. **Diazo-m-Ditolylchlorid** $\begin{matrix} CH_3.C_6H_3.N_2Cl \\ CH_3.C_6H_3.N_2Cl \end{matrix}$ + CuCl. Dunkelgelbes bis braunes Pulver (STOLLE, *B.* 21, 1097).

4. **Diazo-p-Leukanilin.** Das Chlorid dieser Base $C_{19}H_{13}N_6.Cl_3 = CH(C_6H_4.N_2Cl)_3$ erhält man durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von salzsaurem p-Leukanilin und Fällen der Lösung mit Alkohol und Aether (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 269). — Krystallisirt sehr schwer. Die verdünnten Lösungen haben eine grünblaue Farbe, welche durch Zusatz starker Säuren verschwindet. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in Stickstoff und Aurin $C_{19}H_{14}O_3$.

Triphenylmethandisazochlorid $C_{19}H_{14}N_4Cl_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.N_2.Cl)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von 10 g Diamidotriphenylmethan in 400 g H_2O und 13 g rauchender Salzsäure mit einer Lösung von 7 g KNO_2 in 200 g Wasser (MAZZARA, *G.* 15, 45). — $C_{19}H_{14}N_4Cl_2.2AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

5. **Diazoleukanilin.** *Bildung.* Man erhält das salzsaure Salz $(ClN_2.C_6H_4)_2.CH.C_6H_3(CH_3).N_2Cl$ beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von salzsaurem Leukanilin. Es wird aus dieser Lösung, durch Zusatz von Alkohol und Aether, als eine klebrige, hellgelbe Masse gefällt (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 281). — Diazoleukanilinsulfat liefert, beim Kochen mit Wasser, das Aurin $C_{20}H_{16}O_3$. — $C_{20}H_{15}N_6Cl_3.3AuCl_3 + H_2O$. Schwer löslich.

6. **Disazonaphtidinchlorid** $\begin{matrix} C_{10}H_6.N_2.Cl \\ C_{10}H_6.N_2.Cl \end{matrix}$ s. Naphtidin S. 1079.

D. Derivate der Phenole und Alkohole.

1. **Diazophenole** $OH.C_6H_4.N_2.OH$. Beim Behandeln von Amidophenolen, in alkoholischer oder ätherischer Lösung, mit salpetriger Säure entstehen Diazophenole. Die p-Verbindung wird sogar beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Phenollösung erhalten. Man kennt bis jetzt nur Salze der Diazophenole, aber nicht die freien Diazophenole. — Das Verhalten der Diazophenole ist jenem der Diazoderivate des Anilins analog. HJ zerlegt sie schon in der Kälte unter Entbindung von Stickstoff und Bildung von Jodphenol. Beim Kochen mit Alkohol wird das entsprechende Phenol regenerirt. $C_6H_2(NO_2)_2\langle{}^{N}_{O}\rangle N + C_2H_5.OH = C_6H_3(NO_2)_2.OH + NO_2 + C_2H_4O$. Erhitzt man Diazophenolchlorid mit Mercaptan auf 170°, so wird ebenfalls Phenol regenerirt (SCHMITT, MITTENZWEY, *J. pr.* [2] 18, 194). $C_6H_4(OH).N_2Cl + 2C_2H_5.SH = C_6H_5(OH) + N_2 + HCl + (C_2H_5)_2S_2$. Wirkt salpetrige Säure auf die alkoholische Lösung eines substituirten Amidophenols, so entstehen stets Anhydride der freien, substituirten Diazophenole. $OH.C_6H_3(NO_2).NH_2 + HNO_2 = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{N}_{O}\rangle N + 2H_2O$. Da eine solche Anhydridbildung bei einem Aether eines Amidophenols nicht möglich ist, so verhalten sich die Letzteren gegen salpetrige Säure etwa wie Anilin, d. h. es entstehen Salze der Diazophenoläther. $CH_3O.C_6H_3(NO_2)(NH_2).HNO_3 + HNO_3 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).N_2.NO_3 + 2H_2O$.

Diazoamidoderivate der freien Phenole sind nicht bekannt; es lassen sich solche nur aus den Aethern der Amidophenole darstellen.

1. **o-Diazophenol** $OH.C_6H_4.N_2.OH$. *Bildung.* Man übergiefst salzsaures o-Amidophenol mit absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist. Man kühlt mit Eiswasser und fällt durch Aether Diazophenolchlorid $OH.C_6H_4.N_2.Cl$ (SCHMITT, *B.* 1, 67.) — Diazophenolchlorid bildet Rhomboëder; in Alkohol viel leicher löslich als das p-Derivat. Enthält Krystallwasser. Beim Glühen des Platindoppelsalzes $(OH.C_6H_4.N_2.Cl)_2PtCl_4$ erhält man o-Chlorphenol.

2. **p-Diazophenol.** *Bildung.* Diazophenolchlorid entsteht aus salzsaurem p-Amidophenol und Aethylnitrit (SCHMITT). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine abgekühlte ätherische Lösung von Phenol (1 Thl. C_6H_6O und 5 Thle. Aether) (WESELSKY, *B.* 8, 98). oder von p-Nitrosophenol (JÄGER, *B.* 8, 894) fällt Diazophenolnitrat nieder. — Beim Kochen von Diazophenolchlorid mit konc. HCl oder mit einer wässerigen Lösung des

Sulfates mit 10—15% konc. H_2SO_4 wird Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ gebildet (WESELSKY, SCHULER, *B.* 9, 1160). Beim Kochen des salpetersauren Salzes mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure entsteht Diazodibromphenol; kocht man aber das Sulfat mit HBr, so resultirt Hydrochinonbromphenyläther $OH . C_6H_4 . O . C_6H_4Br$. Beim Erhitzen von salzsaurem p-Diazophenol mit Mercaptan, im Rohr, entsteht Aethyldisulfid (SCHMITT, MITTENZWEY, *J. pr.* [2] 18, 194). — $C_6H_4(OH)N_2.Cl$. *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von salzsaurem Amidophenol (HEIDEN, *J. pr.* [2] 24, 449). — Lange Nadeln, in Alkohol schwer löslich (S.). — $(C_6H_5ON_2.Cl)_2.PtCl_4$. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 2,45 Thle. Salz (W., SCH., *B.* 9, 1160). — $C_6H_5ON_2.Br$. *Darstellung.* Man leitet HNO_2 in eine alkoholische Lösung von bromwasserstoffsaurem Amidophenol und fällt die Lösung mit Aether (BÖHMER, *J. pr* [2] 24, 450). — Gleicht dem salzsaurem Salze. — $(C_6H_5ON_2Br)_2.PtBr_4$. Ziegelrothe Nadeln, zu Kugeln vereinigt. Sehr beständig. Unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2, schwer löslich in Aether (BÖHMER). Verpufft, beim Erhitzen, ziemlich heftig. — $OH.C_6H_4N_2.NO_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von salzsaurem Amidophenol mit koncentrirter Salpetersäure und leitet salpetrige Säure ein (BÖHMER). — Nadeln, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Sehr explosiv (W.). — $OH.C_6H_4N_2.HSO_4$. *Darstellung.* Aus dem Nitrat durch Zusatz von verdünnter H_2SO_4, Alkohol und dann Aether. — Krystalle; nicht explosiv (W.).

Methyläther (p-Diazoanisol) $C_7H_8N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.N_2.OH$. *Bildung.* Die Salze des Diazoanisols entstehen beim Einleiten von salpetriger Säure in die, mit Wasser angerührten, Salze des p-Anisidins $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ (SALKOWSKI, *B.* 7, 1009). Sie sind sehr beständig und lassen sich aus warmem Wasser umkrystallisiren. Erhitzt man sie mit Wasser im Rohr auf 140°, so wird Hydrochinon gebildet. — $CH_3O.C_6H_4.N_2.NO_3$. — $CH_3O.C_6H_4.N_2.HSO_4$.

Aethylätherchlorid $C_8H_9N_2OCl = C_2H_5O . C_6H_4 . N_2 . Cl$. *Darstellung.* Durch Behandeln einer Lösung von salzsaurem p-Amidophenoläthyläther in absolutem Alkohol mit N_2O_3 (HANTZSCH, *J. pr.* [2] 22, 461). — Gelbliche, zerfließliche Nadeln. — $C_2H_5O.C_6H_4.N_2.HSO_4$. Feine, lange Nadeln. Aeußerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Hydrochinonäthyläther.

Dichlordiazophenol $C_6H_2Cl_2\langle{N \atop O}\rangle N$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dichlor-o-Amidophenol mit salpetriger Säure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 2, 52). — Gelbbraunes, flockiges Pulver. Lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren.

Trichlor-p-Diazophenol $C_6HCl_3N_2O = C_6HCl_3\langle{N \atop O}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Trichlor-p-Amidophenol (LAMPERT, *J. pr.* [2] 33, 375). — Goldgelbe Nadeln. Explodirt bei 137°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und Benzol. Liefert, bei anhaltendem Kochen mit absolutem Alkohol, Trichlorphenol (Schmelzp.: 53°).

Sulfonsäure $C_6H_3Cl_3N_2SO_4 = OH.C_6HCl_3N_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Trichlordiazophenol in eine möglichst koncentrirte Lösung von Na_2SO_3 (LAMPERT, *J. pr.* [2] 33, 390). — Krystallinisch. Explodirt oberhalb 200°. — $Na_2.C_6HCl_3N_2SO_4$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Dibromdiazophenol $C_6H_2Br_2N_2O = C_6H_2Br_2\langle{N \atop O}\rangle N$. a. o-Derivat. *Darstellung.* Man versetzt salzsaures o-Diazophenol mit Bromwasser, löst den gebildeten Niederschlag in rauchender Salzsäure und fällt die Lösung mit Wasser (BÖHMER, *J. pr.* [2] 24, 460). — Orangeroth, krystallinisch. Beginnt unter 100° sich zu schwärzen und verpufft bei 127—128°. Weniger beständig als das p-Derivat. In kaltem Wasser etwas löslicher als dieses; die Lösung verharzt beim Erwärmen. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und CS_2, reichlich in $CHCl_3$, Ligroïn, heißem Benzol und in rauchender Salzsäure. Löst sich langsam in Natriumdisulfit mit gelber Farbe. Sehr schwache Base. — $C_6H_2Br_2(OH)N_2.Br + 1^1/_2H_2O$. Wird durch Auflösen von Diazodibromphenol in rauchender Bromwasserstoffsäure in kleinen, gelben, warzenförmigen Krystallen erhalten.

Aethyläther. Das Nitrat $C_8H_7Br_2N_3O_4 = C_2H_5O.C_6H_2Br_2.N_2.NO_3$ entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in ein, mit etwas HNO_3 versetztes, Gemenge von zweifach gebromtem o-Amidophenetol und Alkohol (MÖHLAU, OEHMICHEN, *J. pr.* [2] 24, 482). — Das Nitrat bildet prismatische Nadeln. Explodirt im Capillarrohr bei 101,5°. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Dibromphenetol $C_2H_5O.C_6H_3Br_2$.

b. p-Derivat. *Bildung.* Beim Versetzen der wässerigen Lösung eines p-Diazophenolsalzes mit Bromwasser (BÖHMER, *J. pr.* [2] 24, 453). $C_6H_5O.N_2Cl + Br_4 = C_6H_2Br_2N_2O + HCl + 2HBr$. Wässerige Bromwasserstoffsäure wirkt auf Diazophenolnitrat, beim Erwärmen, sehr heftig ein (BÖHMER). $6C_6H_5N_2O.NO_3 + 9HBr = 3C_6H_2Br_2N_2O + 3C_6H_4(OH)N_2.Br + 3NO_2 + 3NO + 9H_2O$. — Wird bei der Darstellung in gelben Flocken gefällt, die,

nach dem Trocknen, ein amorphes, gelbes Pulver bilden. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in kochendem und daraus in gelben Prismen krystallisirend. Aeufserst wenig löslich in CS_2 und Aether, etwas löslicher in $CHCl_3$. Löslich in Weingeist und Fuselöl. Ist bei Lichtabschluss sehr beständig. Bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert; beim Kochen mit säurehaltigem Wasser tritt Zersetzung ein, aber ohne Stickstoffentwickelung. Verpufft bei 137°, einen unlöslichen Rückstand hinterlassend. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in Ammoniak und Dibromamidophenol. Siedender Alkohol wirkt sehr langsam ein. Beim Kochen mit wässerigem Fuselöl (Siedep.: 130°) entweicht nur die Hälfte des Stickstoffs im freien Zustande. Beim Kochen mit Chlorcalciumlösung (Siedep.: 120—125°) entweicht wenig Stickstoff und es scheidet sich Dibromhydrochinon (?) aus. Löst sich in Natriumdisulfitlösung unter Bildung von diazodibromphenolschwefelsaurem Salz. Liefert, beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure, ein unbeständiges Hydrazinderivat. — $C_6H_2Br_2(OH)N_2.Br + H_2O$. Wird durch Eintragen von Diazodibromphenol in rauchende Bromwasserstoffsäure in langen, röthlich schimmerden Nadeln erhalten. Scheidet, mit Wasser und Alkohol in Berührung, freies Diazodibromphenol ab. — $(C_6H_3.Br_2N_2O.Br)_2.PtCl_4$. Rothgelbe, goldglänzende Blättchen. — $C_6H_3Br_2ON_2.HSO_4$. Scheidet sich, beim Eintragen von Diazodibromphenol in Vitriolöl, in blassrothen Nadeln aus, die an Wasser und Alkohol alle Säure abgeben.

c. **m-Dibromdiazophenol** (O:Br:N:Br = 1:3:4:5). *Bildung.* m-Dibromdiazophenol und m-Dibromdiazophenolnitrat entstehen, neben α-Tetrabrombenzol, beim Kochen von Tribromdiazobenzolnitrat mit Benzol (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] 27, 107). — Gelbe, schiefe Prismen (aus Wasser). Verpufft bei 142°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem Wasser, in Aether und $CHCl_3$, leicht löslich in heifsem Alkohol. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert, zersetzt sich aber langsam beim Kochen mit Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, etwas Dibromchinon. Wird durch Sn und HCl in NH_3 und Dibrom-p-Amidophenol gespalten. Verbindet sich mit koncentrirten Säuren, die gebildeten Salze geben aber an Wasser alle Säure ab.

d. **Isodibrom-p-Diazophenol** (O:Br:N:Br = 1:2:4:6). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Dibrom-p-Amidophenol (BÖHMER, *J. pr.* [2] 24, 471). — Dunkle, graugelbe Krystalle. Verpufft bei 145°. Unlöslich, selbst in siedendem Wasser. Kaum löslich in kaltem Alkohol, reichlich in kochendem und daraus in zarten Nädelchen krystallisirend. Unlöslich in Aether, fast unlöslich in CS_2 und Benzol. Liefert, beim Kochen mit Alkohol (und etwas H_2SO_4), (v-)m-Dibromphenol (MÖHLAU, *B.* 15, 2494).

Verbindung mit Phenylindol s. S. 845.

Tribromdiazophenol. Das **Nitrat des Aethyläthers** $C_8H_6Br_3N_3O_4 = C_2H_5O.C_6HBr_3.N_2.NO_3$ entsteht beim Einleiten von HNO_2 in ein, mit etwas HNO_3 versetztes, Gemenge von dreifach-gebromtem o-Amidophenetol und Alkohol (MÖHLAU, ÖHMICHEN, *J. pr.* [2] 24, 484). — Das Nitrat bildet rhombische Blättchen, die sich, im Röhrchen, bei 92° zersetzen. Verpufft nicht durch Schlag. Giebt, beim Kochen mit Wasser, Tribromphenetol.

Chlorbrom-p-Diazophenol $C_6H_2ClBrN_2O = C_6H_2ClBr\langle{N \atop O}\rangle N$ (O:Cl:N_2 = 1:2:4). *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von o-Chor-p-Diazophenolsulfonsäure mit Bromwasser (KOLLREPP, *A.* 234, 32). $OH.C_6H_2Cl\langle{N \atop SO_3}\rangle N + Br_2 + H_2O = C_6H_2ClBrN_2O + H_2SO_4 + HBr$. — Gelbrothe Nadeln (aus $CHCl_3$). Explodirt heftig bei 150°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heifsem Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich reichlich in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus in goldglänzenden, breiten Nadeln. — $(C_6H_2ClBrN_2O.HCl)_2PtCl_4$. Fällt in gelben Schüppchen nieder. Wird durch Wasser zersetzt.

Nitrodiazophenol $C_6H_3N_3O_3 = C_6H_3(NO_2)\langle{N \atop O}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von p-Nitro-o-Amidophenol (GRIESS, *A.* 113, 212). — Bräunlichgelbe, körnige Masse. Explodirt äufserst heftig bei 100°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, kaum löslich in Aether. Leicht löslich in kalter Salz- oder Schwefelsäure.

Methyläther (Nitrodiazoanisol) $C_7H_7N_3O_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).N_2.OH$. *Bildung.* Das salpetersaure Salz entsteht beim Behandeln von salpetersaurem Nitroanisidin $CH_3O.C_6H_3(NO_2)(NH_2).HNO_3$ mit salpetriger Säure (GRIESS, *J.* 1866, 459). Es krystallisirt in Blättchen. — $[CH_3O.C_6H_3(NO_2)N_2.Cl]_2.PtCl_4$. Feine Nadeln. — $CH_3O.C_6H_3(NO_2)N_2Br_3$. Gelbe Blättchen.

Nitrodiazoanisolimid $CH_3O.C_6H_3(NO_2)N_3$. Gelbe Nadeln (GRIESS).

Dinitrodiazophenol $C_6H_2N_4O_5 = C_6H_2(NO_2)_2\left<{N \atop O}\right>N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Amidodinitrophenol (GRIESS, *A.* 113, 205). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Explodirt heftig beim Erhitzen. Schwer löslich in Alkohol, wenig in Aether. Sehr beständig gegen starke Säuren. Geht, beim Erwärmen mit Alkohol und Potasche, in Dinitrophenol über.

Chlornitrodiazophenol $C_6H_2ClN_3O_3 = C_6H_2Cl(NO_2)\left<{N \atop O}\right>N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Chlornitroamidophenol (GRIESS, *A.* 113, 215). — Große braunrothe Säulen (aus Alkohol). Verpufft lebhaft oberhalb 100°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und heißem Wasser. Löst sich unzersetzt in koncentrirten Säuren.

Diazoimidoäthylphenylurethan $C_{11}H_{13}N_3O_3 = C_2H_5O.C_6H_3\left<{N:N \atop N.CO_2.C_2H_5}\right>$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von salzsaurem m-Amido-p-Aethoxylphenylurethan $C_2H_5O.C_6H_3(NH_2).NH.CO_2.C_2H_5.HCl$ in absolutem Alkohol (H. KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 273). — Silberweiße, feine, verfilzte Nadeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, unter 100°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Verpufft nicht beim Erhitzen. Bleibt beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 150° unverändert. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natronlauge.

m-Tetrazonitrophenolchlorid $C_6H_2N_5ClO_3 = C_6H_2(NO_2)\left<{N:N \atop N:NCl}\right>$ (O——N:N). *Bildung.* Aus Diamidonitrophenol und überschüssiger salpetriger Säure, in Gegenwart von viel HCl (GRIESS, *B.* 19, 318). — $(C_6H_2N_5ClO_3)_2.PtCl_4$. Gelbe, sechsseitige Täfelchen oder Prismen.

o-Phenylendiazosulfid $C_6H_4N_2S = C_6H_4\left<{N \atop S}\right>N$. *Bildung.* Beim Versetzen einer sauren Lösung von o-Amidothiophenol mit $NaNO_2$ (JACOBSON, *B.* 21, 3105). — Tafeln (aus Ligroïn.) Schmelzp.: 36—37°. Riecht aromatisch. Nicht destillirbar, aber unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in konc. HCl. Zerfällt bei 200—250° in Stickstoff und Diphenylendisulfid $(C_6H_4.S)_2$.

Diazothiodimethylanilin $C_8H_9N_3S = N(CH_3)_2.C_6H_3\left<{N \atop S}\right>N$ [$N(CH_3)_2$:S:N = 1:3:4]. *Bildung.* Aus dem entsprechenden Thiophenol $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).SH$ und salpetriger Säure (BERNTHSEN, *A.* 251, 30). Wird leicht erhalten durch Versetzen von Amidodimethylanilinmerkaptansulfonsäure $N(CH_3)_2.C_6H_3(NH_2).S.SO_3H$ mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure und Natriumnitrit (BERNTHSEN). Man fällt mit NH_3, behandelt den Niederschlag mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in möglichst wenig heißem Benzol und fällt mit Ligroïn. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 78°. Schwer löslich in Wasser, wenig in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Zinkstaub (und NH_3) in Amidodimethylanilinmerkaptan umgewandelt.

Diazothiodiäthylanilin $C_{10}H_{13}N_3S = N(C_2H_5)_2.C_6H_3\left<{N \atop S}\right>N$. *Bildung.* Man löst 3 g p-Amidodiäthylanilinthiosulfonsäure $N(C_2H_5)_2.C_6H_3(NH_2).S.SO_3H$ und 0,6 g KOH in Wasser, gießt die Lösung in 300 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 15) und tröpfelt in das durch Eis gekühlte Gemisch die verdünnte Lösung von 0,75 g $NaNO_2$ (BERNTHSEN, *A.* 251, 56). Die grünlich gewordene Lösung wird filtrirt, das Filtrat durch NH_3 gefällt und der Niederschlag wie bei Diazothiodimethylanilin behandelt. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 106—107°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in Säuren, schwierig in Ligroïn.

Diazophenolschwefelsäuren $C_6H_6N_2SO_4 = OH.C_6H_4.N_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen von p- oder o-Diazophenol mit koncentrirter Natriumdisulfitlösung entstehen diazophenolsulfonsaure Natriumsalze. Durch Zusatz von KCl bewirkt man die Abscheidung der schwerer löslichen Kaliumsalze (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 2, 51). $C_6H_4N_2O + NaHSO_3 = OH.C_6H_4N_2.SO_3Na$.

a. o-Säure. $K.C_6H_5N_2SO_4 + H_2O$. *Darstellung.* Je 6 g o-Amidophenol werden in 15 g H_2O und 8 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) gelöst und die Lösung bei 0° mit (1 Mol.) Natriumnitrit tropfenweise versetzt. Die Lösung gießt man langsam in eine durch Eis gekühlte Lösung von Kaliumsulfit und reinigt das gefällte Salz durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser (REISENEGGER, *A.* 221, 314). — Kleine, goldgelbe Schuppen (SCHMIDT, GLUTZ). Wird von Zinkstaub (und Essigsäure) in hydrazinphenolsulfonsaures Salz übergeführt.

o-Diazoanisolsulfonsäure $C_7H_8N_2SO_4 = CH_3O.C_6H_4.N_2.SO_3H$. *Bildung.* Man erhält das Natriumsalz durch Versetzen einer Lösung von 20 g o-Amisidin $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ in 300 g H_2O und 35 g Salzsäure (von 38%) bei 0° mit (1 Mol.) Natriumnitrit und Eintragen des Gemisches in eine, durch Eis gekühlte, Lösung von 50 g Natriumsulfit in 100 g Wasser. Das ausgefällte Salz wird sofort abfiltrirt und aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt (REISENEGGER, *A.* 221, 318). — Das Salz $C_7H_7N_2SO_4.Na + H_2O$ krystallisirt in glänzenden, gelben Schuppen. Von Zinkstaub (und Essigsäure) wird es in das Hydrazinsalz $CH_3O.C_6H_4.N_2H_2.SO_3Na$ umgewandelt.

b. p-Säure. $K.C_6H_5N_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln (SCHMIDT, GLUTZ). Wird von Zinkstaub und Essigsäure in hydrazinphenolsulfonsaures Salz umgewandelt.

Diazophenolsulfonsäuren $C_6H_6N_2SO_5 = OH.C_6H_3(SO_3H).N_2.OH$. a. o-Diazophenol-p-Sulfonsäure. *Bildung.* Aus o-Amidophenol-p-Sulfonsäure, wie die p-Diazosäure (BENNEWITZ, *J. pr.* [2] 8, 52). — Gelbliche Nadeln, die in Wasser weit löslicher sind, als die p-Diazosäure.

b. p-Diazophenol-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit Wasser angeriebene, p-Amidophenol-o-Sulfonsäure. Entsteht auch beim Erwärmen von p-Amidophenolsulfonsäuren mit Harnstoff und Salpetersäure (BENNEWITZ). — Irisirende, rhombische Täfelchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Verbindet sich nicht mit Säuren; die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig. Wasserstoff, in saurer Lösung entwickelt, spaltet die p-Diazophenolsulfonsäure sehr leicht in NH_3 und p-Amidophenolsulfonsäure.

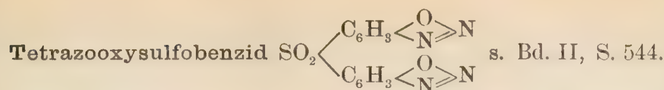
p-Diazophenoldisulfonsäure $C_6H_6N_2S_2O_8 = OH.C_6H_2(SO_3H)_2.N_2.OH$. *Bildung.* Das Kaliumsalz $K_2.C_6H_2N_2S_2O_7 + H_2O = (SO_3K)_2.C_6H_2\langle{N_2 \atop O}\rangle + H_2O$ entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in das, mit wenig Wasser eingerührte, saure Kaliumsalz der p-Amidophenoldisulfonsäure und Fällen der Lösung mit Alkohol (WILSING, *A.* 215, 238). — Das Kaliumsalz krystallisirt in kleinen, schwefelgelben Nadeln. Es ist unlöslich in Weingeist, leicht löslich in kaltem Wasser. Beim Kochen mit Wasser liefert es das Kaliumsalz der γ-Hydrochinondisulfonsäure.

o-Chlor-p-Diazophenolsulfonsäure $C_6H_3ClN_2SO_4 + 3H_2O = OH.C_6H_2Cl\langle{N \atop SO_3}\rangle N + 3H_2O$. *Bildung.* Man suspendirt o-Chlor-p-Amidosulfonsäure in eiskaltem Wasser, leitet HNO_2 ein und fällt die Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas (KOLLREPP, *A.* 234, 29). — Glänzende Säulen. Wird bei 100° wasserfrei, bräunt sich bei 130° und verpufft schwach bei 170°. Unlöslich in Alkohol und Aether. Aeufserst löslich in Wasser, wird aus der wässerigen Lösung durch Mineralsäuren gefällt. Sehr schwer löslich in Eisessig. Wird von Bromwasser zerlegt in H_2SO_4 und Diazochlorbromphenol. — Ba. $(C_6H_2ClN_2SO_4)_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende, gelbe Nadeln, erhalten aus der wässerigen Lösung der freien Säure und $BaCl_2$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Gelbe, hexagonale Tafeln.

p-Diazodibromphenolsulfonsäure $C_6H_4Br_2N_2SO_4 = OH.C_6H_2Br_2.N_2.SO_3H$. *Bildung.* Das Natriumsalz $C_6H_3Br_2N_2SO_4.Na + 2H_2O$ scheidet sich aus beim Erwärmen von p-Diazodibromphenol $C_6H_2Br_2\langle{O \atop N}\rangle N$ mit Natriumdisulfitlösung (BÖHMER, *J. pr.* [2] 24, 465). — Das Salz bildet kleine, gelbe Nadeln, die sich schwer in kaltem Alkohol lösen, aber leicht in Wasser, Aether, CS_2, Benzol und in kochendem Alkohol. Verpufft nicht beim Erhitzen. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. — $Ba(C_6H_3Br_2N_2SO_4)_2 + 5H_2O$. Wird durch Versetzen einer heifsen, gesättigten Lösung des Natriumsalzes mit $BaCl_2$ in goldglänzenden Schüppchen gefällt. Es löst sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol.

Hydrazinphenolsulfonsäuren $C_6H_8N_2SO_4 = OH.C_6H_4.N_2H_2.SO_3H$. a. o-Säure. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von o-diazophenolsulfonsaurem Kali $OH.C_6H_4.N_2.SO_3K$ in essigsäurehaltigem Wasser mit Zinkstaub (REISENEGGER, *A.* 221, 315). Sowie die Lösung entfärbt ist, wird sie durch H_2S vom Zink befreit und im Vakuum koncentrirt. Das auskrystallisirte Salz löst man in möglichst wenig Alkohol und Wasser und fällt mit Aether. — Das Salz $K.C_6H_7N_2SO_4$ bildet farblose Blättchen, die sich im feuchten Zustande sehr rasch intensiv roth färben. Leicht löslich in Wasser; die wässerige Lösung reducirt stark FEHLING'sche Lösung.

b. p-Säure. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht aus p-diazophenolschwefelsaurem Kali mit Zinkstaub und Essigsäure (REISENEGGER, *A.* 221, 316). — $K.C_6H_7N_2SO_4$. Schuppen. Viel beständiger als das Salz der o-Säure.



Tetrazooxysulfobenzid $SO_2\langle{C_6H_3<{O \atop N}>N \atop C_6H_3<{O \atop N}>N}$ s. Bd. II, S. 544.

2. **Toluylendiazosulfid** $C_7H_6N_2S = CH_3.C_6H_3<{N \atop S}>N$ ($CH_3:S:N = 1:3:4$). *Bildung.* Aus dem entsprechenden Amidothiokresol und HNO_2 (JACOBSEN, NEY, *B.* 22, 910). — Schiefwinklige Tafeln. Schmelzp.: 42—43°. Zerfällt bei 200—250° in Stickstoff und Ditoluylendisulfid $(C_7H_6.S)_2$.

3. **Xylylendiazosulfid** $C_8H_8N_2S = (CH_3)_2.C_6H_2<{N \atop S}>N$ ($CH_3:CH_3:N:S = 1:3:4:5$). *Bildung.* Aus dem entsprechenden Amidothiokresol und HNO_2 (JACOBSEN, NEY, *B.* 22, 910). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 37°.

4. **Cumylendiazosulfid** $C_9H_{10}N_2S = (CH_3)_3.C_6H<{N \atop S}>N$ ($CH_3.CH_3.H.CH_3.N.S$). *Bildung.* Aus dem entsprechenden Amidothiocumenol und HNO_2 (JACOBSEN, NEY, *B.* 22, 910). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°.

5. **Diazothymol** $C_{10}H_{12}N_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Amidothymol mit salpetriger Säure; das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine, mit HCl versetzte, ätherische Lösung von Nitrosothymol (R. SCHIFF, *B.* 8, 1502). — $C_{10}H_{13}N_2O.HSO_4$. Krystalle. Sehr beständig. Zersetzt sich bei 120—121°.

Chlordiazothymol $C_{10}H_{11}ClN_2O = C_3H_7.C_6HCl(CH_3)<{N \atop O}>N$. *Bildung.* Das salzsaure Salz $C_{10}H_{12}Cl_2N_2O = CH_3.C_6HCl(C_3H_7)(OH)N_2.Cl$ entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalte, alkoholische Lösung von salzsaurem Chloramidothymol (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 180). — Das Salz krystallisirt aus Aetheralkohol in langen Nadeln, die beim Erhitzen explodiren.

Triphenylmethandisazothymol $C_{39}H_{40}N_4O_2 = C_6H_5.CH[C_6H_4.N_2.C_6H_2(CH_3.C_3H_7).OH]_2$. *Bildung.* Beim Eingießen einer Lösung von Triphenylmethandisazochlorid in eine verdünnte und kalte Lösung von Thymolkalium (5,4 g Thymol auf 10 g Diamidotriphenylmethan) (MAZZARA, *G.* 15, 46). Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Kali, löst ihn dann in $CHCl_3$ und fällt mit Ligroïn. — Flockiger Niederschlag. Schmelzp.: 170°. Unlöslich in Kali, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert mit PCl_5 ein Chlorid $C_{39}H_{38}N_4Cl_2$. Liefert, beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, Amidothymol.

6. **Diazoamido-β-Naphtol-α-Sulfonsäure** $C_{10}H_7N_3SO_4 = OH.C_{10}H_4(NH_2)<{SO_3 \atop N}>N$. *Bildung.* Aus Diamido-β-Naphtol-α-Sulfonsäure, gelöst in HCl, und $NaNO_2$ (NIETZKI, ZÜBELEN, *B.* 22, 455). — Grüne, schwer lösliche Nadeln.

7. **p-Diazoresorcindiäthylätherchlorid** $C_{10}H_{13}ClN_2O_2 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.N_2Cl$ ($O:O:N = 1:3:4$). *Bildung.* Man leitet salpetrige Säure bei 0° in ein Gemenge aus p-Amidoresorcindiäthylätherhydrochlorid und absolutem Aether, bis das Hydrochlorid grüngelb und grobkrystallinisch geworden ist (PUKALL, *B.* 20, 1140). — Braun. Schmilzt bei Zimmertemperatur unter Stickstoffentwickelung. Sehr leicht löslich in Wasser mit grünlichgelber Farbe. Beim Erwärmen mit alkalihaltigem Wasser entsteht Resorcindiäthyläther. Verbindet sich mit Resorcin zu dem Azoderivat $(C_2H_5O)_2.C_6H_3.N_2.C_6H_3(OH)_2$ (Nachweis von Diazoresorcindiäthyläther).

8. **m-Tetrazo-p-Diphenol** $C_{12}H_6N_4O_2 = N<{O \atop N}>C_6H_3.C_6H_3<{O \atop N}>N$ ($C_6H_3:N:O = 1:3:4$). *Bildung.* Aus salzsaurem m-Diamido-p-Diphenol und $NaNO_2$ (KUNZE, *B.* 21, 3333). — Rothe Nadeln.

9. **Diazo-p-Rosanilinchlorid** $C_{19}H_{13}N_6O.Cl_3$ entsteht beim Behandeln von salzsaurem p-Rosanilin mit salpetriger Säure (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 269). — $C_{19}H_{13}N_6OCl_3.3AuCl_3$. Gelbe, krystallinische Flocken. Schwer löslich in Wasser.

Diazohydrocyan-p-Rosanilinchlorid $C_{20}H_{12}N_7Cl_3 + 2H_2O$ erhält man bei anhaltendem Einleiten von salpetriger Säure in die salzsaure, alkoholische Lösung von Hydrocyan-p-Rosanilin (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 275). — Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Stickstoff und das Hydrocyanaurin $C_{19}H_{12}(CN)(OH)_3$. Weit komplicirter ist die Zersetzung durch Alkohol.

10. Diazorosanilin. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in salzsaures Rosanilin (CARO, WANKLYN, *Z.* 1866, 511). — Die Diazorosanilinsalze zerfallen, beim Kochen mit Wasser, in Stickstoff und Aurin $C_{20}H_{16}O_3$. — $(C_{20}H_{15}N_6O.Cl_3)_2.3PtCl_4 + 6H_2O$ (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 279). — $C_{20}H_{15}N_6O.Cl_3.3AuCl_3$. Hellgelber, flockig-krystallinischer Niederschlag (F.).

Diazohydrocyanrosanilin. *Darstellung.* Durch Behandeln von salzsaurem Hydrocyanrosanilin mit salpetriger Säure entsteht salzsaures Diazohydrorosanilin (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 280). — $C_{20}H_{14}(CN)N_6.Cl_3.3AuCl_3$. Gelber, flockiger Niederschlag. — Beim Kochen des Sulfates entsteht Hydrocyanaurin.

E. Diazoderivate der Säuren.

1. Diazobenzoësäuren $C_7H_6N_2O_3 = OH.N:N.C_6H_4.CO_2H$.

1. o-Diazobenzoësäure. *Bildung.* Die Verbindungen der o-Diazobenzoësäure werden aus o-Amidobenzoësäure ganz so dargestellt, wie die Diazobenzolsalze aus Anilin (GRIESS, *B.* 9, 1653). Das Nitrat $CO_2H.C_6H_4.N_2.NO_3$ entsteht auch durch Versetzen einer Lösung des Seminitrates in wenig absolutem Alkohol mit konc. HNO_3 und Fällen mit Aether (HAND, *A.* 234, 149). — Das Nitrat bildet fast farblose, rhombische oder sechsseitige Tafeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Explodirt heftig beim Erhitzen. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Salpetersäure, Stickstoff und Salicylsäure. Beim Kochen von o-Diazobenzoësäuresulfat mit Holzgeist oder Weingeist entsteht Benzoësäure (GRIESS, *B.* 21, 979). Beim Kochen mit Benzol resultiren Oxyphenylenketon $C_{13}H_7O.OH$ und Phenoxylsalicylsäure $C_6H_5O.C_6H_4.CO_2H$.

Seminitrat $C_{14}H_9N_5O_7 = (CO_2H).C_6H_4.N_2.CO_2.C_6H_4.N_2.NO_3$. *Bildung.* Entsteht aus dem neutralen Nitrat $C_7H_5O_2.N_2.NO_3$ durch wiederholtes Lösen desselben in kaltem Wasser und Fällen mit Alkohol und Aether oder durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von o-Amidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 9, 1654 und *A.* 117, 39; HAND, *A.* 234, 148). — Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Verpufft heftig beim Erhitzen. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Salpetersäure, Stickstoff und Salicylsäure. — Perbromid $C_7H_5N_2O_2.Br_3$ (GRIESS, *A.* 135, 121).

o-Benzazimid $C_7H_5N_3O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\ N{=}N\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von (3 g) o-Amidobenzamid in wenig HCl und Wasser (60—80 ccm) mit der Lösung von (1 Mol.) $NaNO_2$ (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 35, 262; FINGER, *J. pr.* [2] 37, 432). — Feine Nädelchen (aus Wasser); silberglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 211—212°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkalien und in Soda. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge, in o-Amidobenzoësäure und Stickstoff. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 120° erfolgt Spaltung in NH_3, Stickstoff, Chlorsalicylsäure und etwas Salicylsäure. — $Na.C_7H_4N_3O$. *Bildung.* Aus Benzazimid und (1 Mol.) alkoholischer Natronlauge (FINGER). — Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag; verpufft beim Erhitzen.

Methylderivat $C_8H_7N_3O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.N.CH_3\\ N:N\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus Benzazimidnatrium, CH_3J und Alkohol bei 110° oder besser aus salzsaurem o-Amidobenzmethylamid $NH_2.C_6H_4.CO.NH.CH_3$ und $NaNO_2$ (WEDDIGE; FINGER). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 123°. Sublimirt in Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird o-Amidobenzoësäure gebildet. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 120°, in Methylamin, Stickstoff und Chlorsalicylsäure.

Aethylbenzazimid $C_9H_9NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.N.C_2H_5\\ N:N\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus o-Amidobenzäthylamid und salpetriger Säure (FINGER, *J. pr.* [2] 37, 438). — Nadeln. Schmilzt gegen 70°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in heifsem Wasser.

Imid $C_7H_5N_3O_2 = N:N:N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus o-Diazobenzoësäureperbromid $C_7H_5O_2.N_2.Br_3$ und Ammoniak (GRIESS, *Z.* 1867, 165). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 145°. Sublimirbar. In kochendem Wasser ziemlich leicht löslich.

2. m-Diazobenzoësäure. *Bildung.* Man erhält das Nitrat $C_7H_5O_2N_2.NO_3$ beim Behandeln eines Gemenges von m-Amidobenzoësäure und wässeriger Salpetersäure mit salpetriger Säure bei 0° (GRIESS, *A.* 120, 126). — Die freie Diazobenzoësäure $C_7H_5O_2N_2(OH)$ wird aus dem Nitrat, durch Alkali, als eine gelbe, sich bald zersetzende

Masse gefällt. — Das Nitrat krystallisirt in Prismen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser. Beim Erhitzen explodirt es heftig. Bleibt eine wässerige Lösung des Nitrates mit Calcium- oder Baryumcarbonat in der Kälte stehen, so entstehen Benzoëazooxybenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_5$ (siehe S. 1197), Oxybenzoësäure und eine braune, amorphe Säure. Wendet man Sodalösung an, so entsteht, neben wenig derselben braunen Säure, noch Bidiazooxybenzoësäure $C_{21}H_{14}N_4O_7$. Beim Kochen von m-Diazobenzoësäuresulfat mit Holzgeist entsteht fast nur m-Methoxylbenzoësäure $CH_3O.C_6H_4.CO_2H$, während mit Aethylalkohol Benzoësäure und Aethoxylbenzoësäure resultiren (GRIESS, *B.* 21, 979). Phenol erzeugt das Derivat $C_6H_5O.C_6H_4.CO_2H$. — $(C_7H_5N_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen. $C_7H_5N_2O_2.Cl.AuCl_3$ (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 102). Beim Zerlegen des, in Alkohol vertheilten, Salzes mit Schwefelwasserstoff wird Thiooxybenzoësäure $C_7H_6O_2S$ gebildet, neben Benzoësäure und Chlorbenzoësäure. — $C_7H_5N_2O_2.Br_3$. *Darstellung.* Fällt, beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Diazobenzoësäurenitrat mit einer Lösung von Brom in HBr, als öliger Niederschlag, der bald zu gelben Prismen erstarrt (GRIESS, *A.* 135, 121). — $C_7H_5N_2O_2.HSO_4$. Lange, schmale Blättchen (GRIESS, *B.* 9, 1655; 18, 960). Aeufserst leicht löslich in Wasser. Giebt, beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure, Oxybenzoësulfonsäure $C_7H_5O_3(SO_3H)$. Zerfällt beim Erhitzen für sich, unter heftiger Gasentwickelung, in Schwefelsäure, Oxybenzoësulfonsäure und eine in Wasser unlösliche, sehr beständige Säure $C_{14}H_{10}SO_8$ (GRIESS, *J.* 1864, 351). — Basisches Sulfat $2(C_7H_5N_2O_2)_2SO_4 + C_7H_5N_2O_2(OH)$. *Bildung.* Bei sechsmaligem Auflösen des Disulfates $C_7H_5N_2O_2.HSO_4$ in Wasser und Fällen mit Aetheralkohol. GRIESS (*B.* 9, 1655) giebt die unwahrscheinliche Formel $(C_7H_4N_2O_2)_5(H_2SO_4)_2$. — Kleine Nadeln. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Schwefelsäure, Stickstoff und Oxybenzoësäure.

Salpetersaurer Diazobenzoësäureäthylester $C_9H_9N_3O_5 = C_2H_5.O.CO.C_6H_4.N_2.NO_3$. *Bildung.* Aus m-Amidobenzoësäureester, Salpetersäure und salpetriger Säure (GRIESS, *A.* 120, 127). — Giebt, beim Kochen mit Wasser, Oxybenzoësäureester. $(C_7H_4N_2O_2.C_2H_5)Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol).

Salpetersaures Diazobenzamid $C_7H_6N_4O_4 = NH_2.CO.C_6H_4.N_2.NO_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung von m-Amidobenzamid in Aetheralkohol (GRIESS, *A.* 120, 127). — Nadeln. Geht, beim Kochen mit Wasser, in Oxybenzoësäureamid $C_6H_3(OH).CO.NH_2$ über. — $(C_7H_6N_3O.Cl)_2.PtCl_4$.

Imid $C_7H_5N_3O_2 = N \vdots N : N.C_6H_4.CO_2H$ *Bildung.* Aus Diazobenzoësäureperbromid $C_7H_5N_2O_2.Br_3$ und Ammoniak (GRIESS, *Z.* 1867, 164). Beim Behandeln von m-Hydrazinbenzoësäure mit salpetriger Säure oder mit Diazobenzolnitrat (s. Bd. II, S. 825) (GR., *B.* 9, 1658). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Liefert, beim Kochen mit HCl, o- und p-Chlor-m-Amidobenzoësäure $C_7H_4HgN_3O$. — Amorpher Niederschlag.

Nitril $OH.N_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Das salpetersaure Salz $CN.C_6H_4.N_2.NO_3$ entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Amidobenzonitril, in Gegenwart von viel überschüssiger Salpetersäure (GRIESS, *B.* 2, 370). — Das salpetersaure Salz krystallisirt in explosiven Nadeln oder Prismen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. — $C_7H_4N_3.Br_3$. Gelbrothe, undeutliche Prismen. — Das schwefelsaure Salz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Stickstoff, Schwefelsäure und m-Oxybenzoësäurenitril $C_6H_4(OH).CN$.

Diazobenzonitrilimid $C_7H_4N_4 = N \vdots N : N.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus dem Perbromid $C_7H_4N_3Br_3$ und wässerigem Ammoniak (GRIESS). — Zolllange, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 57°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol.

Salpetersaure Tribromdiazobenzoësäure $C_7H_2Br_3N_3O_5 = NO_3.N_2.C_6HBr_3.CO_2H$ ($CO_2H : Br_3 : N = 1 : 2 : 4 : 6 : 3$). *Bildung.* Beim Eintragen von Tribrom-m-Amidobenzoësäure in rauchende Salpetersäure und Aufkochen der Lösung. Man fällt hierauf mit Wasser (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 8). — Nadelförmige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnter HNO_3.

Diazobenzoësulfonsäure $SO_3H.N_2.C_6H_4.CO_2H$ s. Hydrazinbenzoësäure Bd. II, S. 825.

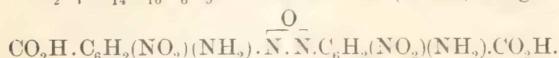
3. **p-Diazobenzoësäure.** Das Nitrat $C_7H_5N_2O_2.NO_3$ bildet weifse, sehr explosive, monokline (REMSEN, GRAHAM, *Am.* 11, 326) Prismen (GRIESS, *J.* 1864, 353). Beim Kochen von p-Diazobenzoësäuresulfat mit Holzgeist entsteht nur Anissäure; beim Kochen mit Aethylalkohol resultiren Benzoësäure und Aethoxylbenzoësäure $C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$ (GRIESS, *B.* 21, 979) (Unterschied von der o- und m-Säure). Phenol erzeugt das Derivat $C_6H_5O.C_6H_4.CO_2H$. Beim Erhitzen mit Wasser oder Toluol wird (a-)m-Nitro-p-Oxytoluylsäure ($CO_2H : NO_2 = 1 : 3$) gebildet (R., G.).

Amid. *Bildung.* Das salpetersaure Salz $NH_2.CO.C_6H_4.N_2.NO_3$ entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures p-Amidobenzamid (GRIESS, *Z.* 1866, 1).

Imid $C_7H_5N_3O_2 = N_3.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus dem Perbromid $CO_2H.C_6H_4.N_2Br_3$ und Ammoniak (GRIESS, *Z.* 1867, 164). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 185°.

Nitro-p-Diazobenzoësäure $C_7H_3N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)\langle{N \atop CO_2}\rangle N$. *Bildung.* Beim Eintragen von m-Nitro-p-Amidobenzoësäure in, mit salpetriger Säure gesättigten, Alkohol (SALKOWSKI, *A.* 173, 63). — Kleine, hellgelbe Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Alkohol; giebt beim Kochen damit m-Nitrobenzoësäure.

Nitroamidodiazobenzoësäure (Azoamidochrysanissäure) $C_7H_4N_4O_4 = C_6H_2(NO_2)(NH_2)\langle{N \atop CO_2}\rangle N$ $(CO_2 : NO_2 : N : NH_2 = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Nitrodiamidobenzoësäure (BEILSTEIN, KELLNER, *A.* 128, 176). — Messinggelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Säuren. Löst sich, beim Erwärmen mit Ammoniak, unter Entwickelung von Stickstoff. Säuren fällen aus der ammoniakalischen Lösung eine Säure $C_{14}H_{10}N_6O_9$, die, aus heifsem Wasser, in gelben Blättchen krystallisirt, sich leicht in heifsem Alkohol und nur wenig in heifsem Wasser löst. $2C_7H_4N_4O_4 + H_2O = N_2 + C_{14}H_{10}N_6O_9$. — SALKOWSKI (*A.* 163, 61) giebt der Säure $C_{14}H_{10}N_6O_9$ die Formel



$CO_2H.C_6H_2(NO_2)(NH_2).\overset{O}{\overline{N.N}}.C_6H_2(NO_2)(NH_2).CO_2H$.

Azimidobenzoësäuren (Diazoimidobenzoësäuren) $C_7H_5N_3O_2 = N\langle{N \atop NH}\rangle C_6H_3.CO_2H = NH\langle{N \atop N}\rangle C_6H_3.CO_2H$. a. Säure ($\beta$-Diazoimidobenzoësäure) $C_7H_5N_3O_2 + xH_2O$ $(CO_2H : N : N = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurer (a-)o-Diamidobenzoësäure mit Natriumnitrit (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 239; *B.* 2, 436). Bei längerem Kochen von β-Nitro-m-Uramidobenzoësäure $(CO_2H : NH : NO_2 = 1:3:4)$ oder von Nitro-p-Uramidobenzoësäure $(CO_2H : NO_2 : NH = 1:3:4)$ mit Kalilauge (GR., *B.* 15, 1880). $CO_2H.C_6H_3(NO_2).NH.CO.NH_2 + H_2O = CO_2 + 2H_2O + C_7H_5N_3O_2$. Beim Kochen von β-Azimidouramidobenzoësäure (s. Bd. II, S. 806) mit Wasser (GR.). $C_8H_6N_4O_3 + H_2O = C_7H_5N_3O_2 + CO_2 + NH_3$. Beim Versetzen von p-Diazobenzolsulfonsäure mit einer wässerigen Lösung von salzsaurer (a-)m-Diamidobenzoësäure (GR., *B.* 15, 2198). $C_6H_4.SO_3N_2 + (NH_2)_2.C_6H_3.CO_2H = NH_2.C_6H_4.SO_3H + C_7H_5N_3O_2$. — Kurze Nadeln. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser und nur spurenweise in kaltem. Wird von rauchender Salpetersäure, in der Wärme, nicht verändert. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in NH_3 und (a-)o-Diamidobenzoësäure. Starke, einbasische Säure. — $Ba.(C_7H_4N_3O_2)_2 + 4H_2O$. Sehr feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

b. v-Säure (γ-Diazoimidobenzoësäure) $C_7H_5N_3O_2 + xH_2O$ $(CO_2H : N : N = 1:2:3)$ *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von salzsaurer (v-)o-Diamidobenzoësäure mit Natriumnitrit (GRIESS, *B.* 2, 436; *J. pr.* [2] 5, 239). Beim Versetzen von p-Diazobenzolsulfonsäure mit salzsaurer (v-)m-Diamidobenzoësäure (GR., *B.* 15, 2198). — Lange, haarfeine, seideglänzende Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100°. In kochendem Wasser etwas leichter löslich als die β-Säure. — $Ba(C_7H_4N_3O_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kochendem.

c. p-Amidodiazobenzoësäure $C_7H_5N_3O_2 + 3H_2O = NH_2.C_6H_3\langle{N : N \atop CO.O}\rangle + 3H_2O$. *Bildung.* Aus p-Diamidobenzoësäure und salpetriger Säure (GRIESS, *B.* 5, 200; 17, 604). — *Darstellung.* Man trägt überschüssige Diamidobenzoësäure in kochende, verdünnte Salzsäure ein, lässt erkalten und versetzt das Filtrat mit so viel einer koncentrirten, wässerigen Lösung von $NaNO_2$, bis eben freie salpetrige Säure auftritt. Der erhaltene Niederschlag wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt. — Messinggelbe, lange, feine Nadeln oder schmale, vierseitige Blättchen. Verliert bei 100° das Krystallwasser; explodirt bei stärkerem Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt neutral. Schmeckt sehr bitter. Verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Basen. — $C_{14}H_{10}N_6O_4.HCl$. Sechsseitige Blättchen. — $(C_{14}H_{10}N_6O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe, rhombische Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{14}H_{10}N_6O_4.HCl.AuCl_3$. Dunkelgelbe Nadeln; unlöslich in Wasser.

m-Amidotriazobenzoësäure $C_7H_6N_4O_2 = NH_2.C_6H_3(CO_2H).N\langle{N \atop N}$ $(CO_2H : NH_2 : N = 1:3:5)$. *Bildung.* Beim Kochen von Triazooxalamidobenzoësäure (s. u.) mit verdünnter Kalilauge (GRIESS, *B.* 21, 1562). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlicht leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $C_7H_6N_4O_2.HCl$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_7H_6N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Weifsgelbe Warzen.

Triazooxalamidobenzoësäure $C_9H_6N_4O_5 = OH.C_2O_2.NH.C_6H_3(CO_2H).N_3$. *Bildung.* Man übergiefst Amidooxalamidobenzoësäure $OH.C_2O_2.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$ mit viel über-

schüssiger Salzsäure, giebt dann $NaNO_2$, hierauf Brom und HBr hinzu. Das gefällte Perbromid trägt man in NH_3 ein und fällt die Lösung durch HCl (GRIESS, *B.* 21, 1562). — Gelblichweifse Wärzchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

Diazo-Triazobenzoësäure $OH.N_2.C_6H_3(CO_2H).N\langle{}^{N}_{N}$ ($CO_2H : N : N_2 = 1 : 3 : 5$). Das Nitrat $C_7H_4N_5O_2.NO_3$ scheidet sich in schwer löslichen Prismen aus, wenn eine kalte, höchst koncentrirte, wässerige Lösung von m-Amidotriazobenzoësäure mit HNO_2 behandelt wird (GRIESS, *B.* 21, 1563). — $(C_7H_4N_5O_2Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe Krystallkörner. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_7H_4N_5O_2Br.Br_2$. Gelbe, schiffchenförmige Krystalle.

Phenylamidodiazo-Triazoamidobenzoësäure $C_{13}H_{10}N_6O_2 = NH(C_6H_5).N_2.C_6H_3(CO_2H).N_3$. *Bildung.* Beim Vermischen einer wässerigen Lösung von salpetersaurer m-Diazotriazobenzoësäure mit Anilin (GRIESS, *B.* 21, 1564). — Gelbe Warzen (aus Aether). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether.

m-Di-Triazobenzoësäure (Hexaazobenzoësäure) $C_7H_4N_6O_2 = CO_2H.C_6H_3\left(N\langle{}^{N}_{N}\right)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen des Perbromids der Diazotriazobenzoësäure in wässerigem NH_3 (GRIESS, *B.* 21, 1564). Man fällt die Lösung durch HCl. — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Explodirt heftig beim Erhitzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in Aether. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine Nadeln. Fast unlöslich in Wasser.

2. p-Diazonitrosooxindolchlorid $Cl.N_2.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{N(NO)}\rangle CO$ s. Bd. II, S. 849.

3. Diazohydrocarbostyrilchlorid $Cl.N_2.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CO$ s. Bd. II, S. 878.

4. Diazozimmtsäuren $OH.N_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. a. o-Säure. Das Hydrochlorid scheidet sich aus, wenn man 10 Thle. o-Amidozimmtsäure in 9 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) und 70 Thln. Wasser, in der Wärme, löst und das abgekühlte Gemisch mit 1 Mol. $NaNO_2$ versetzt (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 222, 272). Nach GABRIEL (*B.* 15, 2295) versetzt man ein Gemisch von 5 g o-Amidozimmtsäure, 27,5 g H_2O und 7,5 g Salzsäure (von 20%) allmählich mit der Lösung von 2,5 g $NaNO_2$ in 50 g H_2O. Die Lösung wird schnell filtrirt und das Filtrat mit dem doppelten Volumen konc. HNO_3 gefällt. — Das Nitrat krystallisirt unzersetzt aus lauwarmem Wasser in kurzen Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert, beim Kochen mit Wasser, o-Cumarsäure. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkali. Wird von Na_2SO_3 in Diazozimmtsulfonsäure übergeführt.

o-Diazozimmtsulfonsäure $C_9H_7O_2.N_2.SO_3H$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht aus o-Diazozimmtsäuresalz und Natriumsulfit (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 274). Entsteht auch bei der Oxydation von o-hydrazinzimmtsulfonsaurem Natrium durch HgO (FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 325). — Das Natriumsalz wird durch Na_2SO_3 sehr leicht in Hydrazinzimmtsulfonsäuresalz umgewandelt. Beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt es in $NaHSO_4$ und Indazolessigsäure $C_9H_8N_2O_2$.

b. m-Säure. *Bildung.* Wie die o-Säure. Zur Fällung des Nitrates verwendet man aber nicht das doppelte Volumen an HNO_3, sondern nur 1/3 (GABRIEL, *B.* 15, 2296). — $NO_3.N_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. Lange, platte Nadeln.

c. p-Säure. *Bildung.* Das Chlorid $Cl.N_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H + H_2O$ erhält man durch Eintragen der Lösung von 0,5 g $NaNO_2$ (in 10 g H_2O) in ein Gemisch aus 1 g p-Amidozimmtsäure und 3 g Salzsäure (von 20%) (GABRIEL, *B.* 15, 2300). — Das Chlorid bildet breite, lange, bräunliche Nadeln. Es löst sich mäfsig in kaltem Wasser.

Zimmtdiazoessigsäure $C_{11}H_{10}N_2O_4 = CO_2H.CH\langle{}^{N.CH.C_6H_5}_{N.CH.CO_2H}$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht bei 2stündigem Erhitzen auf 110° und dann langsam bis auf 130° von 25 g Diazoessigsäureäthylester mit 37 g Zimmtsäureäthylester (BUCHNER, *B.* 21, 2643). Man verseift den Ester durch Kochen mit wässeriger Natronlauge. — Kleine Nadeln. Schmilzt unter starkem Schäumen bei 178°. Leicht löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{15}H_{18}N_2O_4 = C_{11}H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 79° (BUCHNER). Zerfällt bei stärkerem Erhitzen, in Stickstoff und Phenyltrimethylendicarbonsäureester $C_{11}H_8O_4(C_2H_5)_2$. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

5. Diazosalicylsäure $C_7H_4N_2O_3 = OH.C_6H_3\langle{}^{N}_{CO_2}\rangle N$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von salzsaurer Amidosalicylsäure (SCHMITT,

J. 1864, 384; vgl. GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 362). — Feine Nadeln. Lässt sich aus heißem Alkohol umkrystallisiren, zerfällt aber bei längerem Kochen mit Alkohol unter Bildung von Salicylsäure. Löst sich in Salzsäure, HBr, HNO_3, indem Verbindungen mit diesen Säuren entstehen. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure entsteht sofort Jodsalicylsäure. Geht, beim Erhitzen mit Mercaptan auf 170°, in Salicylsäure über (SCHMITT, MITTENZWEY, *J. pr.* [2] 18, 193). $C_7H_4N_2O_3 + 2C_2H_5(SH) = C_7H_6O_3 + N_2 + (C_2H_5)_2S_2$. — $C_7H_4N_2O_3.HCl + H_2O$. Lange Prismen; wird durch Wasser unter Rücklassung von Diazosalicylsäure zerlegt. — $(C_7H_4N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch; durch Wasser zersetzbar.

6. **Diazocumarinmethyläthersäure.** Das **Chlorid** $C_{10}H_9N_2O_3Cl = CH_3O.C_6H_3(C_2H_2.CO_2H).N_2Cl$ ($C_2H_2 : OCH_3 : N_2 = 1 : 2 : 5$) entsteht beim allmählichen Versetzen eines Gemisches von 1 Thl. Amidocumarinmethyläthersäure und 3 Thln. konc. HCl mit einer Lösung von 0,5 Thln. $NaNO_2$ in 10 Thln. H_2O (SCHNELL, *B.* 17, 1385). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 102°. — $C_{10}H_9N_2O_3.NO_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 151—152°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

7. **Diazohemipinsäure** $C_{10}H_8N_2O_6 = (CH_3O)_2.C_6H(CO_2H)\langle^{N:N}_{CO.O}$. *Bildung.* Beim Versetzen von amidohemipinsaurem Natrium mit 1 Mol. $NaNO_2$ und Salzsäure (GRÜNE, *B.* 19, 2302). Hierbei scheidet sich das Chlorid $C_{10}H_9N_2O_6.Cl$ aus, das durch Wasser, in HCl und Diazohemipinsäure zerfällt. — Hellgelbes Krystallpulver. Explodirt durch Schlag oder durch Erhitzen auf 140—150°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien, Soda und in Säuren. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Hemipinsäure. — $C_{10}H_9N_2O_6Cl + H_2O = (CH_3O)_2.C_6H(CO_2H)_2.N_2Cl + H_2O$. Lange Nadeln (aus rauchender Salzsäure). Giebt mit Wasser sofort alle Salzsäure ab.

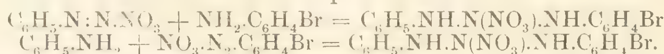
F. Diazoderivat der Chinone.

Diazoanthrachinonnitrat $C_{14}H_7O_2.N_2.NO_3$ s. Bd. III, S. 216.

XXXVII. Diazoamidoderivate.

Das Diazobenzol und seine Homologen repräsentiren das Endprodukt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilinsalze. Lässt man aber salpetrige Säure auf überschüssiges Anilin einwirken, namentlich in alkoholischer Lösung, so entsteht ein intermediäres Produkt, das Diazoamidobenzol. $2C_6H_5.NH_2 + NHO_2 = C_6H_5.N:N.NH(C_6H_5) + 2H_2O$. Es bildet sich, indem zunächst Diazobenzol entsteht und dieses, im Moment des Freiwerdens, sich mit 1 Mol. unzersetzten Anilins verbindet. $C_6H_5.NH_2 + NHO_2 = C_6H_5.N.N.OH + H_2O$ und $C_6H_5.N_2.OH + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + H_2O$. Es ist eine ganz allgemeine Eigenschaft der Diazokörper, sich mit Amidoderivaten zu Diazoamidoderivaten zu verbinden. Zahlreich gemischte, substituirte u. s. w. Diazoamidokörper können auf diese Weise dargestellt werden: $C_6H_5.N_2.NO_3 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + HNO_3$.

Die Bildung von Diazoamidoverbindungen, nach diesem Schema, scheint aber nicht immer so einfach zu verlaufen. Aus Diazobenzolnitrat und p-Bromanilin entsteht eine Diazoamidoverbindung. $C_6H_5.N_2.NO_3 + NH_2.C_6H_4Br = C_6H_5.N:N.NH.C_6H_4Br + HNO_3$. Man sollte nun erwarten, dass aus p-Bromdiazobenzolnitrat und Anilin ein isomerer Körper entsteht. $C_6H_4Br.N_2.NO_3 + NH_2.C_6H_5 = C_6H_4Br.N:N.NH.C_6H_5 + HNO_3$. Es resultirt aber in beiden Reaktionen ein und derselbe Körper, wahrscheinlich weil in beiden Fällen zunächst einerlei Additionsprodukt entsteht.



$$C_6H_5.N:N.NO_3 + NH_2.C_6H_4Br = C_6H_5.NH.N(NO_3).NH.C_6H_4Br$$
$$C_6H_5.NH_2 + NO_3.N_2.C_6H_4Br = C_6H_5.NH.N(NO_3).NH.C_6H_4Br.$$

Das gebildete Additionsprodukt verliert dann HNO_3 und liefert einerlei Diazoamidoverbindung.

Die Darstellung der Diazoamidokörper erfolgt am besten durch Behandeln eines Diazosalzes mit dem Amine. Das Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung des Amines giebt eine geringere Ausbeute, da der Alkohol zersetzend einwirkt und der gebildete Diazoamidokörper eine molekulare Umwandlung erleitet. Man versetzt (1 Mol.) Anilin u. s. w. mit Wasser und (2 Mol.) Salpetersäure und giebt, unter Ab-

kühlen, (1 Mol.) Natriumnitrit hinzu. Die erhaltene Lösung des Diazosalzes wird in eine alkoholische Lösung von (2 Mol.) Anilin u. s. w. eingetragen und die gebildete Diazoamidoverbindung durch Wasser ausgefällt.

Die Diazoamidoderivate sind krystallinisch, von gelber Farbe, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Beim Erhitzen verpuffen sie. Gegen Reagenzien verhalten sie sich ganz wie die Diazokörper, nur tritt bei allen Spaltungen stets noch 1 Mol. des aromatischen Amines auf. So erhält man z. B., beim Kochen des Diazoamidobenzols mit starker Salzsäure, Phenol und salzsaures Anilin:



$$C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + H_2O = N_2 + C_6H_5.OH + C_6H_5.NH_2.$$

Ueberschüssige salpetrige Säure führt, bei Gegenwart von Salpetersäure, die Diazoamidokörper in Diazokörper über. Die alkoholische Lösung der Diazoamidokörper wird von Essigsäure und Zinkstaub reducirt unter Bildung von Hydrazinen und 1 Mol. einer aromatischen Base. $C_6H_5.N_2.NH(C_6H_5) + H_4 = C_6H_5.NH.NH_2$ (Phenylhydrazin) + $C_6H_5.NH_2$. Die Diazoamidokörper haben kaum basische Eigenschaften. Sie verbinden sich nicht mit Säuren, doch bilden sie Platinchloriddoppelsalze. Sie verbinden sich mit einigen Basen (z. B. Ag_2O), und die substituirten Diazoamidokörper verhalten sich geradezu wie Säuren.

Die alkoholische Lösung der Diazoamidokörper färbt sich nicht auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von m-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ (Unterschied von Diazokörpern). Giebt man aber Essigsäure hinzu, so entsteht eine tieforangerothe Färbung (Chrysoïdinbildung; empfindliche Reaktion auf Diazoamidokörper) (O. WITT, *B.* 10, 1309). Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Benzollösung von Diazoamidoverbindungen scheiden sich krystallinische, sehr unbeständige Verbindungen aus, die sich in Benzol und Ligroïn nicht lösen, von Wasser, Alkohol und Eisessig aber, unter Zersetzung, gelöst werden (SARAUW, *B.* 14, 2443). Diazoamidobenzol liefert hierbei (s-)Diphenyldiazobenzolharnstoff. $(C_6H_5.N_3.C_6H_5)_2.CO = 2C_6H_5N_2.NH(C_6H_5) + COCl_2 - 2HCl$. Von Wasser wird derselbe in Stickstoff, Phenol und Carbanilid zerlegt. $(C_6H_5.N_3.C_6H_5)_2CO + 2H_2O = N_4 + 2C_6H_5(OH) + CO(NH.C_6H_5)_2$.

Das Diazoamidobenzol wandelt sich leicht in das isomere Amidoazobenzol um. $C_6H_5.N:N.NH(C_6H_5) = C_6H_5.N:N.C_6H_4(NH_2)$. Diese Umwandlung erfolgt am glattesten, wenn eine alkoholische Lösung von Diazoamidobenzol mit etwas salzsaurem Anilin einige Tage sich selbst überlassen bleibt. Sie erfolgt aber auch, wenn die alkoholische Lösung des Diazoamidobenzols sich selbst überlassen bleibt (vgl. Amidoazobenzol S. 1133). Die Umlagerung eines Diazoamidoderivates in ein Amidoazoderivat ist aber nur möglich, wenn im ursprünglichen Körper die p-Stelle nicht besetzt ist. Sie erfolgt daher beim Diazoamidobenzol, nicht aber beim Diazoamidotoluol, das aus p-Toluidin bereitet ist. Erwärmt man Diazoamidoderivate mit Phenolen, so entstehen (p-)Oxyazoderivate. $C_6H_5.N:NH.C_6H_5 + C_6H_5.OH = C_6H_5.N_2.C_6H_4.OH + C_6H_5.NH_2$.

Die Konstitution der Diazoamidoverbindungen lässt sich aus den Additionsprodukten derselben mit Phenylcarbimid ermitteln (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* 21, 1019). Der z. B. aus Benzylamin und Diazobenzolchlorid resultirende Körper könnte $C_6H_5.N_2.NH.CH_2.C_6H_5$ oder $C_6H_5.CH_2.N_2.NH.C_6H_5$ zusammengesetzt sein. Beim Behandeln mit HCl zerfällt er in Phenol, Benzylchlorid, Anilin und Benzylamin, was sich aus beiden Formeln ergiebt. Durch die Vereinigung mit Phenylcarbimid entsteht aber ein Harnstoff $C_6H_5.N_2.N(CH_2.C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$ oder $C_6H_5.CH_2.N_2.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. Ein Körper von der ersten Formel wird, bei der Zerlegung durch Säuren, Phenol und Phenylbenzylharnstoff liefern. Aus der zweiten Formel leiten sich aber Benzylchlorid und Diphenylharnstoff als Spaltungsprodukte ab.

A. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

1. Diazoamidobenzol (Diazobenzolanilid, Benzolazoanilin) $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_5.N:N.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Anilin (GRIESS, *A.* 121, 258). — *Darstellung.* Man lässt zu trocknem, völlig säurefreiem, krystallisirtem salzsaurem Anilin allmählich eine auf + 5° abgekühlte, schwach alkalische Lösung von Natriumnitrit (spec. Gew. = 1,5) fließen. Die Nitritlösung darf kein kohlensaures Natron enthalten. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser und presst ihn ab (MARTIUS, *Z.* 1866, 381; vgl. V. MEYER, AMBÜHL, *B.* 8, 1074. — Man löst (2 Mol.) Anilin in (3 Mol.) Salzsäure, trägt eine Lösung von (1 Mol.) KNO_2, unter guter Kühlung, ein und fügt dann eine koncentrirte Lösung von (2 Mol.) Natriumacetat hinzu (B. FISCHER, *B.* 17, 641). Eine fortwährend auf 25—30° gehaltene Lösung von 50 Thln. Anilin in 1500 g H_2O und 15 Thln. Vitriolöl wird, allmählich und unter Schütteln, mit der Lösung

von 18 Thln. $NaNO_2$ versetzt (STÄDEL, BAUER, *B.* 19, 1953). — Goldgelbe Blätter (aus Alkohol), grofse platte Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 96° (FRISWELL, GREEN, *Soc.* 47, 920; FISCHER, WIMMER, *B.* 17, 641; 20, 1582). Verpufft bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heifsem. Leicht löslich in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erwärmen mit starker Salzsäure, in Phenol, Stickstoff und Anilin. Bringt man in eine ätherische Lösung von Diazoamidobenzol vorsichtig Bromwasserstoffsäure (oder Salzsäure), so werden Diazobenzolbromid und bromwasserstoffsaures Anilin gebildet (KEKULÉ). $C_6H_5.N_2.NH.C_6H_5 + 2HBr = C_6H_5N_2.Br + C_6H_5.NH_2.HBr$. Versetzt man eine ätherische Lösung von Diazoamidobenzol mit einer ätherischen Bromlösung, so scheidet sich Diazobenzolbromid aus, während Tribromanilin gelöst bleibt. $C_6H_5.N_2.NH(C_6H_5) + 6Br = C_6H_5.N_2.Br + C_6H_2Br_3.NH_2 + 2HBr$. Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Benzollösung von Diazoamidobenzol scheidet sich (s-)Diphenyldiazobenzolharnstoff $C_6H_5.N_3.C_6H_5)_2CO$ krystallinisch ab (SARAUW, *B.* 14, 2443). Derselbe ist unlöslich in Benzol und Ligroïn, löst sich, aber unter Zersetzung, in Essigsäure und Alkohol. Von kaltem Wasser wird die Verbindung langsam zersetzt, rasch von warmem, unter Bildung von Stickstoff, Phenol und Carbanilid. Diazoamidobenzol wird von Natrium, in Gegenwart von Alkohol, kaum angegriffen. Beim Erhitzen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin entsteht o-Amidoazotoluol $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).NH_2$ (ZINCKE, JÄNKE, *B.* 21, 548). — $C_6H_5.N_2.N.C_6H_5.Ag$. *Bildung.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Silbernitrat und Diazoamidobenzol. — Rothgelbe Nadeln (GRIESS, *A.* 137, 53). — $(C_{12}H_{11}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Diazoamidobenzol mit salzsäurehaltigem Platinchlorid. — Kleine röthliche Nadeln oder Prismen. Sehr unbeständig.

Substitutionsproduke des Diazoamidobenzols: GRIESS, *A.* 121, 269.

p-Dichlordiazoamidobenzol $C_{12}H_9Cl_2N_3 = C_6H_4Cl.N_2.NH.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von p-Chloranilin. — *Darstellung.* Man versetzt allmählich eine Lösung von (20 g) salzsaurem p-Chloranilin (in 1 l Wasser) mit (½ Mol.) $NaNO_2$ (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 53, 670). Man fällt schliefslich mit Natriumacetat. — Ocherfarbige Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 124,5° (GRIESS), 130° (M., STR.). — $Ag.C_{12}H_8Cl_2N_3$. Gelber, gelatinöser Niederschlag, der sich langsam in mikroskopische Nadeln umwandelt.

Tetrachlordiazoamidobenzol $C_{12}H_7Cl_4N_3 = C_6H_3Cl_2.N_2.NH.C_6H_3Cl_2$. *Bildung.* Aus m-Dichloranilin und salpetriger Säure. — Haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 126,5°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether. Leicht löslich in alkoholischer Kalilauge. Verbindet sich nicht mit Platinchlorid.

Bromdiazoamidobenzol $C_{12}H_{10}BrN_3 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus Diazobenzolnitrat und p-Bromanilin (GRIESS, *A.* 137, 60) oder aus p-Bromdiazobenzolnitrat und Anilin (GRIESS, *B.* 7, 1618) (s. S. 1242). — Gelbe Blättchen (GR.). Kleine gelbe Nadeln mit grünlichem Schimmer; Schmelzp.: 90—91° (NÖLTING, BINDER, *B.* 20, 3012). Sehr leicht löslich in Aether, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Phenol und p-Bromanilin. Leitet man $COCl_2$ durch eine Lösung des Körpers in Benzol, so fällt eine gelblichweifse, krystallinische Verbindung $CO\left(N\left\langle{C_6H_4Br \atop N_2.C_6H_5}\right.\right)_2$ (?) nieder, die unlöslich in Benzol ist und, beim Kochen mit Wasser, in Phenol und p-Dibromcarbanilid $CO(NH.C_6H_4Br)_2$ zerfällt (SARAUW, *B.* 15, 44). — $(C_{12}H_{10}BrN_3.HCl)_2.PtCl_4$. Fahlgelber Niederschlag.

Diazobenzol-p-Bromdiphenylharnstoff $C_{19}H_{15}BrN_4O = C_6H_5.N_2.N(C_6H_4Br).CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Diazobenzol-p-Bromanilin und $C_6H_5.N.CO$ (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2569). — Schmelzp.: 115°. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 wird p-Bromcarbanilid $NH.C_6H_5.CO.NH.C_6H_4Br$ abgespalten.

Diazobenzol-p-Bromphenyl-p-Tolylharnstoff $C_{20}H_{17}BrN_4O = C_6H_5.N_2.N(C_6H_4Br).CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus p-Bromdiazoamidobenzol und p-Tolylcarbimid (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2570). — Schmelzp.: 138°.

p-Dibromdiazoamidobenzol $C_{12}H_9Br_2N_3 = C_6H_4Br.N_2.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus p-Bromanilin und salpetriger Säure (GRIESS). — Gelbrothe Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 145°. — $(C_{12}H_9Br_2N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Tetrabromdiazoamidobenzol $C_{12}H_7Br_4N_3 = C_6H_3Br_2.N_2.NH.C_6H_3Br_2$. *Bildung.* Aus m-Dibromanilin und HNO_2. — Feine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 167,5°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol oder Aether.

Tribromdiazoamidobenzol $C_{12}H_8Br_3N_3 = C_6H_2Br_3.N_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen von Tribromdiazobenzolnitrat mit einer alkoholischen Anilinlösung (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] 27, 121). — Gelbe, glänzende, schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol, Benzol und Aether. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Benzol. Liefert, beim Kochen mit Eisessig, Tribromanilin.

Hexabromdiazoamidobenzol $C_{12}H_5Br_6N_3 = C_6H_2Br_3.N_2.NH.C_6H_2Br_3$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Tribromdiazobenzolnitrat, bei längerem Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemenge von s-Tibromanilin und Alkohol (SILBERSTEIN). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 158° unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, leichter in $CHCl_3$, sehr leicht in heifsem Benzol. Wird durch Kochen mit Alkohol und Benzol nicht verändert. Zersetzt sich beim Kochen mit Eisessig.

Nitrodiazoamidobenzol $C_{12}H_{10}N_4O_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4(NO_2)$. a. m-Nitroderivat. *Bildung.* Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid, Anilin und Natriumacetat (GOLDSCMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2572). — Gelbe, dicke Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 131°.

b. p-Nitroderivat. *Bildung.* Aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und Anilin; Diazobenzolchlorid verbindet sich nicht mit p-Nitranilin (NÖLTING, BINDER, *B.* 20, 3013). — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 148°. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Phenol und p-Nitranilin. Brom erzeugt Diazobenzolbromid und Bromnitranilin. Beim Erwärmen mit überschüssigem Phenol und etwas festem NaOH entstehen p-Nitranilin und Oxyazobenzol. Beim Erwärmen, mit Anilin und salzsaurem Anilin entstehen Anilin, p-Nitroanilin, Amidoazobenzol und p-Nitroamidoazobenzol.

Diazobenzolnitrodiphenylharnstoff $C_{19}H_{15}N_5O_3 = C_6H_5.N_2.N(C_6H_4.NO_2).CO.NH.C_6H_5$. a. m-Nitroderivat. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von m-Nitrodiazoamidobenzol mit C_6H_5.N.CO (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2573). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 104°. Zerfällt, beim Kochen mit Benzol, in Stickstoff und m-Nitrocarbanilid.

b. p-Nitroderivat. Nadeln. Schmelzp.: 115° (GOLDSCHMIDT, MOLINARI). Zerfällt, beim Kochen mit Benzol, zunächst in Phenylcarbimid und p-Nitrodiazoamidobenzol.

Bromdiazobenzolnitranilin $C_{12}H_9BrN_4O_2 = C_6H_4Br.N_2.N.C_6H_4(NO_2)$. a. m-Brom-m-Nitroderivat. *Bildung.* Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid und m-Bromanilin, in Gegenwart von Natriumacetatlösung (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2576). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 106°. Ziemlich schwer löslich in Aether.

b. p-Brom-m-Nitroderivat. *Bildung.* Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid und p-Bromanilin (in Gegenwart von Natriumacetatlösung) (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2575). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 155°.

c. p-Brom-p-Nitroderivat. Orangerothe, glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 184° (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2574).

p-Bromdiazobenzol-Nitrodiphenylharnstoff $C_{19}H_{14}BrN_5O_3 = C_6H_4Br.N_2.N(C_6H_4.NO_2).CO.NH.C_6H_5$. a. m-Brom-m-Nitroderivat. *Bildung.* Aus m-Bromdiazobenzol-m-Nitroanilin und C_6H_5.N.CO, in Gegenwart von Aether (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2576). — Nadeln. Schmelzp.: 128°. Beim Kochen mit verdünntem H_2SO_4 wird m-Nitrocarbanilid abgespalten.

b. p-Brom-m-Nitroderivat. *Bildung.* Aus p-Bromdiazobenzol-m-Nitranilin und C_6H_5.N.CO (GOLDSCMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2575). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 134°. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 werden m-Nitrocarbanilid und p-Bromphenol abgespalten.

c. p-Brom-p-Nitroderivat. *Bildung.* Aus p-Bromdiazobenzol-p-Nitranilin und C_6H_5.N.CO (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2574). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 129°. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 wird p-Nitrocarbanilid abgespalten.

Dinitrodiazoamidobenzol $C_{12}H_9N_5O_4 = C_6H_4(NO_2).N_2.NH.C_6H_4(NO_2)$. a. mm-Derivat ($NO_2:N_2—NH:NO_2 = 3:1—1':3'$). *Bildung.* Aus m-Nitranilin und HNO_2 (GRIESS). — Kleine, rothgelbe oder rubinrothe Prismen. Schmelzp.: 195,5°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in heifsen, wässerigen Alkalien (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* 19, 3244). Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure. Wird durch konc. HCl, bei 100° im Rohr, zerlegt in m-Chlornitrobenzol und m-Nitranilin. Kalte konc. HCl bewirkt Spaltung in m-Nitrodiazobenzolchlorid und m-Nitranilin (M., STR., *Soc.* 51, 441).

Aethyldinitrodiazoamidobenzol $C_{14}H_{13}N_5O_4 = C_6H_4(NO_2).N_2.N(C_2H_5).C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus mm-Dinitrodiazoamidobenzol KOH, Alkohol und C_2H_5J (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* 19, 3245). Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid und salzsaurem Aethyl-m-Nitranilin (M., STR.). — Kleine, weifsgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°. Wird von konc. HCl, bei 100° im Rohr, zerlegt in m-Chlornitrobenzol und m-Nitroäthylanilin. Kalte konc. HCl zerlegt in m-Nitrodiazobenzolchlorid und m-Aethylnitranilin (M., STR., *Soc.* 51, 441).

b. mp-Derivat ($NO_2:N_2—NH:NO_2 = 3:1—1':4'$). *Bildung.* Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid und salzsaurem p-Nitranilin (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* 19, 3240).

Entsteht auch aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und salzsaurem m-Nitranilin (M., STR., *Soc.* 55, 415). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 212—213° unter theilweiser Zersetzung. Wird von kalter koncentrirter Salzsäure zerlegt in m- und p-Nitrodiazobenzolchlorid und m- und p-Nitranilin. Zerfällt beim Erhitzen mit HCl, im Rohr auf 100°, in m- und p-Chlornitrobenzol, m- und p-Nitranilin und Stickstoff.

m-p-Aethyldinitrodiazoamidobenzol $C_{14}H_{13}N_5O_4 = C_6H_4(NO_2).N_2.N(C_2H_5).C_6H_4(NO_2)$ *Bildung.* Aus mp-Dinitrodiazoamidobenzol, Kali, Alkohol und Aethyljodid (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* 19, 3241). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 151—155° (M., STR., *Soc.* 55, 417). Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl, in m- und p-Chlornitrobenzol, m- und p- Aethylnitranilin und Stickstoff. Kalte, konc. HCl zerlegt in m- und p-Nitrodiazobenzolchlorid, m- und p-Aethylnitranilin (M., STR., *Soc.* 51, 442).

Eine isomere Verbindung $[NO_2:N_2—N(C_2H_5):NO_2 = 3:1—1':4']$ entsteht aus m-Nitrodiazobenzolchlorid und salzsaurem Aethyl-p-Nitranilin (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* 19, 3246). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174—175°. Schwer löslich in kochendem Alkohol. Wird von konc. HCl, im Rohr, bei 100°, zerlegt in m-Chlornitrobenzol und Aethyl-p-Nitranilin. Kalte konc. HCl zerlegt in m-Nitrodiazobenzolchlorid und p-Aethylnitranilin (M., STR., *Soc.* 51, 442).

Eine isomere m-Verbindung entsteht aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und m-Aethylnitranilin (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* 19, 3247; *Soc.* 51, 442). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Schwer löslich in Alkalien. Wird von konc. HCl in p-Nitrodiazobenzolchlorid und m-Aethylnitranilin zerlegt; kochende Salzsäure erzeugt p-Chlornitrobenzol und m-Aethylnitranilin. Beim Kochen mit Sn und HCl entstehen p-Phenylendiamin und m-Aethylphenylendiamin.

c. pp-Derivat. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von p-Nitranilin (GRIESS; MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 49, 627). — Schmelzp.: 224,5° (GR.). Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Silberoxyd, aber nicht mit Platinchlorid.

Salze: MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 51, 445. — $Cd(C_{12}H_8N_5O_4)_2$. Stahlblau schimmernde Schuppen, erhalten aus einer Lösung von Dinitrodiazoamidobenzol in ammoniakhaltigem Alkohol und ammoniakalischem $CdCl_2$. — $Co.\bar{A}_2$. Stahlblau schimmernde Schuppen. — $Cu.\bar{A}_2$. Chokoladebrauner Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Hellrother, pulveriger Niederschlag. — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 223°. Mäſsig löslich in kochendem Alkohol und Aceton, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich mit Basen. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge, wohl aber sehr leicht beim Kochen mit Säuren. Kalte konc. HCl bewirkt Spaltung in p-Nitrodiazobenzolchlorid und p-Nitranilin (M., STR., *Soc.* 51, 439). Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl im Rohr auf 100°, in p-Chlornitrobenzol, p-Nitroanilin und Stickstoff. Bei der Reduktion entsteht nur p-Phenylendiamin.

p-Aethyldinitrodiazoamidobenzol $C_{14}H_{13}N_5O_4 = C_6H_4(NO_2).N_2.N(C_2H_5).C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus p-Dinitrodiazoamidotoluol, (1 Mol.) Kalilauge und C_2H_5J (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 49, 630). Aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und salzsaurem Aethyl-p-Nitroanilin (M., STR., *B.* 19, 3247). — Kleine gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191—192°. Unlöslich in Alkalien. Wird von HCl, im Rohr, zerlegt in p-Chlornitrobenzol, p-Nitroäthylanilin $C_6H_4(NO_2).NH.C_2H_5$ und Stickstoff.

pp-Chlornitrodiazoamidobenzol $C_{12}H_9ClN_4O_2 = C_6H_4Cl.N_2.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Durch Vermischen von m-Nitrodiazobenzolchlorid mit p-Chloranilin oder von p-Chlordiazobenzolchlorid mit m-Nitranilin entstehen Gemische, welche mm-Dinitroazoamidobenzol (Schmelzp.: 195°) enthalten. Ebenso verhalten sich p-Nitrodiazobenzolchlorid und p-Chloranilin, p-Chlordiazobenzolchlorid und p-Nitranilin (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 53, 673). Nur einmal wurde, durch Vermischen von p-Nitrodiazobenzolchlorid mit salzsaurem p-Chloranilin, eine kleine Menge eines Körpers $C_{12}H_9ClN_4O_2$ erhalten, der (aus Alkohol) in ocherfarbigen, stark glänzenden Oktaëdern krystallisirte und bei 181° unter Zersetzung schmolz.

o-Dibrom-p-Dinitrodiazoamidobenzol $C_{12}H_7Br_2N_5O_4 = C_6H_3Br(NO_2).N_2.NH.C_6H_3Br(NO_2)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von o-Brom-p-Nitranilin mit verdünnter HCl und (1 Mol.) $NaNO_2$ (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 53, 669). — Haarfeine, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol + Toluol). Schmelzp.: 202°. Schwer löslich in Alkohol.

Diazo-o-Diamidobenzol $C_6H_4\langle{NH \atop N}\rangle N$ — Amidoazophenylen s. S. 892.

Diazobenzolmethylanilid (Methyldiazoamidobenzol) $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5.N_2.N(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* In eine Lösung von 30 g Natrium in 300 ccm absoluten

Alkohols giefst man die heifse Lösung von 200 g Diazoamidobenzol in 500 ccm absoluten Alkohols, lässt erkalten, fügt 170 g CH_3J hinzu und kocht, nach beendeter Reaktion, noch 1—2 Stunden lang. Man destillirt dann die Hälfte des Alkohols ab und fällt den Rückstand durch Wasser (FRISWELL, GREENE, *B.* 19, 2035). — Nicht flüchtiges Oel. Wird durch überschüssige, kalte Salzsäure in Diazobenzol und Methylanilin zerlegt. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 entstehen Phenol und Methylanilin, mit salzsäurehaltigem $SnCl_2$ entstehen Phenylhydrazin und Methylanilin (NÖLTING, BINDER, *B.* 20, 3017).

p-Nitrobenzolazomethylanilin $C_{13}H_{12}N_4O_2 = C_6H_4(NO_2).N_2.N(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und Methylanilin (NÖLTING, BINDER, *B.* 20, 3017). — Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entweicht kein Stickstoff.

Dinitrobenzolazomethylanilin $C_{13}H_{11}N_5O_4 = C_6H_4(NO_2).N_3(CH_3).C_6H_4(NO_2)$. a. mm-Dinitroderivat. *Bildung.* Aus mm-Dinitrodiazoamidobenzol $C_6H_4(NO_2).N_3H.C_6H_4(NO_2)$ (Schmelzp.: 194°), KOH, CH_3J und Alkohol (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 53, 667). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Wird von kalter, koncentrirter Salzsäure zerlegt in m-Nitrodiazobenzolchlorid und m-Nitromethylanilin. Heifse, koncentrirte Salzsäure erzeugt m-Nitromethylanilin und m-Chlornitrobenzol.

b. mp-Dinitroderivat. *Bildung.* Bei 10stündigem Kochen von mp-Dinitrodiazoamidobenzol $C_6H_4(NO_2).N_3H.C_6H_4(NO_2)$ (Schmelzp.: 211°) mit (1 Mol.) KOH, CH_3J und Alkohol (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 53, 666). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Wird von kalter, koncentrirter Salzsäure zerlegt in m- und p-Methylnitranilin, m- und p-Nitrodiazobenzolchlorid.

c. mp-Dinitroderivat. *Bildung.* Aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und salzsaurem m-Nitromethylanilin (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 53, 667). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 168°. Wird von kalter, koncentrirter Salzsäure zerlegt in p-Nitrodiazobenzolchlorid und m-Nitromethylanilin.

d. mp-Dinitroderivat. *Bildung.* Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid und salzsaurem p-Nitromethylanilin (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 53, 668). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—177°. Wird von kalter, koncentrirter Salzsäure zerlegt in m-Nitrodiazobenzolchlorid und p-Nitromethylanilin.

e. pp-Dinitroderivat. *Bildung.* Aus pp-Dinitrodiazoamidobenzol $C_6H_4(NO_2).N_3H.C_6H_4(NO_2)$ (Schmelzp.: 223°), KOH, CH_3J und Alkohol (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 53, 666). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 219°. Wird von kalter, koncentrirter Salzsäure zerlegt in p-Nitrodiazobenzolchlorid und p-Nitromethylanilin.

p-Dichlorbenzolazoäthylanilin $C_{14}H_{13}Cl_2N_3 = C_6H_4Cl.N_3(C_2H_5).C_6H_4Cl$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Dichlordiazoamidobenzol $C_6H_4Cl.N_3H.C_6H_4Cl$ mit C_2H_5J, (1 Mol.) KOH und absolutem Alkohol (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 53, 671). — Flache, strohgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 85,5°. Wird von kalter, koncentrirter Salzsäure zerlegt in p-Chlordiazobenzolchlorid und p-Chloräthylanilin.

Chlornitrobenzolazoäthylanilin $C_6H_4Cl.N_3(C_2H_5).C_6H_4(NO_2)$. a. m-Chlor-p-Nitroderivat. *Bildung.* Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid und salzsaurem p-Chloräthylanilin (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 53, 674). — Lange, ochergelbe, glänzende Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 106°. Wird von kalter, konc. HCl in m-Nitrodiazobenzolchlorid und p-Chloräthylanilin gespalten.

b. p-Chlor-m-Nitroderivat. *Bildung.* Aus p-Chlordiazobenzolchlorid und salzsaurem m-Nitroäthylanilin (MELDOLA, STREATFEILD). — Blassgelbe, lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129,5°. Wird von kalter, koncentrirter Salzsäure in p-Chlordiazobenzolchlorid und m-Nitroäthylanilin zerlegt.

Methyl-p-Dibromdiazoamidobenzol $C_{13}H_{11}BrN_3 = C_6H_4Br.N_2.N(CH_3).C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus s-p-Dibromdiazoamidobenzol, alkoholischem Kali und CH_3J (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 55, 435). — Flache Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 100 bis 100,5°. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl, in p-Chlorbrombenzol und Methyl-p-Bromanilin.

Methylbromnitrodiazoamidobenzol $C_{13}H_{11}BrN_4O_2 = C_6H_4Br.N_2.N(CH_3).C_6H_4(NO_2)$. **p-Brom-m-Nitroderivate.** a. α-Derivat. *Bildung.* Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid und Methyl-p-Bromanilin (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 55, 425). — Kleine, ocherfarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Wird von kalter, konc. HCl zerlegt in p-Nitrodiazobenzolchlorid und Aethyl-p-Bromanilin.

b. β-Derivat. *Bildung.* Aus p-Bromdiazobenzolchlorid und Methyl-m-Nitranilin (MELDOLA, STREATFEILD). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160,5 bis 161°. Wird von kalter, konc. HCl zerlegt in p-Bromdiazobenzol und Methyl-m-Nitranilin.

c. γ-Derivat. *Bildung.* Aus p-Brom-m-Nitrodiazoamidobenzol $C_6H_4Br.N_2.NH.C_6H_4(NO_2)$, alkoholischem Kali und CH_3J (MELDOLA, STREATFEILD). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125—137,5°. Bei der Spaltung durch konc., kalte HCl entstehen p-Bromdiazobenzolchlorid, m-Nitrodiazobenzolchlorid, Methyl-p-Bromanilin und Methyl-m-Nitranlin.

p-Brom-p-Nitroderivate. a. α-Verbindung. *Bildung.* Aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und Methyl-p-Bromanilin (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 55, 418). — Kleine, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151—151,5°. Wird von koncentrirter, kalter Salzsäure zerlegt in Methyl-p-Bromanilin und p-Nitrodiazobenzolchlorid.

b. β-Derivat. *Bildung.* Aus p-Bromdiazobenzolchlorid und Methyl-p-Nitranilin (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 55, 419). — Kleine, gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 163—164° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. Wird von kalter, konc. HCl zerlegt in p-Bromdiazobenzolchlorid und Methyl-p-Nitroanilin.

c. γ-Derivat. *Bildung.* Aus p-Brom-p-Nitrodiazoamidobenzol, alkoholischem Kali und CH_3J (MELDOLA, STREATFEILD). — Mikroskopische, gelbe Nadeln (aus Weingeist). Schmilzt unter Zersetzung bei 150,5—151,5°. Bei der Spaltung durch kalte, konc. HCl entstehen p-Bromdiazobenzolchlorid, p-Nitrodiazobenzolchlorid, Methyl-p-Bromanilin und Methyl-p-Nitranilin.

Aethylbromnitrodiazoamidobenzol $C_{14}H_{13}BrN_4O_2 = C_6H_4Br.N_2.N(C_2H_5).C_6H_4(NO_2)$.

1. **p-Brom-m-Nitroderivate.** a. α-Derivat. *Bildung.* Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid und Aethyl-p-Bromanilin (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 55, 428). — Lange, ocherfarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Wird von kalter, konc. HCl zerlegt in m-Nitrodiazobenzolchlorid und Aethyl-p-Bromanilin.

b. β-Derivat. *Bildung.* Aus p-Bromdiazobenzolchlorid und Aethyl-m-Nitranilin (MELDOLA, STREATFEILD). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135 bis 136°. Bei der Spaltung durch konc., kalte HCl entstehen p-Bromdiazobenzolchlorid und Aethyl-m-Nitranilin.

c. γ-Derivat. *Bildung.* Aus p-Brom-m-Nitrodiazoamidobenzol $C_6H_4Br.N_2.NH.C_6H_4(NO_2)$, alkoholischem Kali und C_2H_5J (MELDOLA, STREATFEILD). — Ocherfarbene, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96—117°. Bei der Spaltung durch kalte, konc. HCl entstehen p-Bromdiazobenzolchlorid, m-Nitrodiazobenzolchlorid, Aethyl-p-Bromanilin und Aethyl-m-Nitranilin.

2. **p-Brom-p-Nitroderivate.** a. α-Derivat. *Bildung.* Aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und Aethyl-p-Bromanilin (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 55, 423). — Glänzende, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—140°. Wird von kalter, konc. HCl zerlegt in p-Nitrodiazobenzolchlorid und Aethyl-p-Bromanilin.

b. β-Derivat. *Bildung.* Aus p-Bromdiazobenzolchlorid und Aethyl-p-Nitranilin (MELDOLA, STREATFEILD). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 124—125°. Wird von kalter, konc. HCl zerlegt in p-Bromdiazobenzolchlorid und Aethyl-p-Nitranilin.

c. γ-Derivat. *Bildung.* Aus p-Brom-p-Nitrodiazoamidobenzol, alkoholischem Kali und C_2H_5J (MELDOLA, STREATFEILD). — Orangegelbe, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—116°. Bei der Zersetzung durch kalte, konc. HCl entstehen p-Bromdiazobenzolchlorid, p-Nitrodiazobenzolchlorid, Aethyl-p-Bromanilin und Aethyl-p-Nitranilin.

Gemischte Diazoamidoderivate. Gleichwie das Anilin und seine Homologen auf Diazosalze einwirken, so verbinden sich auch primäre und sekundäre Basen der Fettreihe mit Diazosalzen zu gemischten Diazoamidokörpern. Tertiäre Basen zeigen dagegen ein abweichendes Verhalten. — Die im Nachfolgenden zu beschreibenden Körper sind ölig, mit Wasserdämpfen flüchtig und verhalten sich wie schwache Basen. Bringt man ihre alkoholische Lösung mit salzsaurem Anilin zusammen, so entsteht nach einigen Tagen Amidoazobenzol (BAEYER, JÄGER, *B.* 8, 148).

Diazobenzoldimethylamin $C_8H_{11}N_3 = C_6H_5.N_2.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Diazobenzolnitrat und wässerigem Dimethylamin (BAEYER, JÄGER). — Schwach gelbliches Oel. Kleine Mengen lassen sich unzersetzt destilliren, bei gröfseren Mengen tritt Explosion ein. Unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und in Säuren. Die Verbindungen mit Säuren sind sehr unbeständig; in wässeriger Lösung zersetzen sie sich, schon in der Kälte, in Phenol, Stickstoff und Dimethylaminsalze. Die Einwirkung von salzsaurem Anilin erfolgt nach der Gleichung: $C_6H_5.N_2.N(CH_3)_2 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_6H_5.N_2.C_6H_4(NH_2) + NH(CH_3)_2.HCl$. — Verbindet sich mit Platinchlorid.

Pikrat $C_8H_{11}N_3 + C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln, schwer löslich in Aether. Krystallisirt unzersetzt aus Aether.

Dimethylamidodiazotribrombenzol $C_{14}H_{12}Br_3N_3 = N(CH_3)_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_2Br_3$. *Bildung.* Durch Versetzen von Tribromdiazobenzolnitrat mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylanilin (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] 17, 124). — Rothe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 161°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in heifsem Eisessig. Verbindet sich mit konc. HCl.

Dis-Diazobenzolmethylamin $C_{13}H_{13}N_5 = CH_3.N(N_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Durch Vermischen von Diazobenzolchlorid mit einer wässerigen Methylaminlösung (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* 22, 934). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 112—113°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Anilin, Methylanilin, Phenol, Holzgeist, Stickstoff und wenig Amidoazobenzol. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen Methylamin und Phenylhydrazin. Beim Kochen mit salzsaurem Anilin (und Alkohol) wird Amidoazobenzol gebildet.

Diazobenzoläthylamin $C_8H_{11}N_3 = C_6H_5.N_2.NH(C_2H_5)$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Aethylamin auf Diazobenzolperbromid (GRIESS, *A.* 137, 66).

Dis-Diazobenzoläthylamin $C_{14}H_{15}N_5 = C_2H_5.N(N_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diazobenzolchlorid und Aethylamin (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* 22, 939). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 70—71°.

Dis-Diazobenzolallylamin $C_{15}H_{15}N_5 = C_3H_5.N(N_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diazobenzolchlorid und Allylamin (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* 22, 941). — Gelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 74°.

Methylphenylamidodiazotribrombenzol $C_{19}H_{14}Br_3N_3 = N(CH_3,C_6H_5).C_6H_4.N_2.C_6H_2Br_3$. *Bildung.* Aus Tribromdiazobenzolnitrat und Methyldiphenylamin (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] 27, 125). — Grofse, rothbraune Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 138°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Eisessig. Löst sich nicht in rauchender Salzsäure.

Benzoldiazopiperidin $C_{11}H_{15}N_3 = C_6H_5.N_2.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Aus Diazobenzolnitrat und Piperidin (BAEYER, JÄGER, *B.* 8, 893). — *Darstellung.* Man versetzt eine eiskalte, verdünnte Lösung von (100 Thln.) Anilin in (2 Mol.) HCl mit (1 Mol.) $NaNO_2$ und giefst dieselbe dann in eine fortwährend kalt gehaltene, wässerige Lösung von (100 Thln.) Piperidin und (60 Thln.) Kali (WALLACH, *A.* 235, 242). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 43°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Aus der ätherischen Lösung fällt Pikrinsäure Diazobenzolpikrat; gelöst bleibt Piperidinpikrat. Kalte, koncentrirte Salzsäure bewirkt Spaltung in Diazobenzolchlorid und salzsaures Piperidin. Beim Erwärmen mit HCl entstehen Piperidinhydrochlorid, Chlorbenzol, Stickstoff und Phenol. Beim Kochen mit HBr oder HJ entstehen C_6H_5Br, resp. C_6H_5J, Piperidin und Stickstoff. Beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 werden Piperidin und Phenol gebildet; mit $SnCl_2$ (und HCl) entstehen Piperidin und Phenylhydrazin (NÖLTING, BINDER, *B.* 20, 3016).

Fluorbenzol-p-Diazopiperin $C_{11}H_{14}FlN_3 = C_6H_4Fl.N:N.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Durch Eingiefsen einer verdünnten, salzsauren Lösung von p-Diazofluorbenzolchlorid in eine abgekühlte, wässerige Lösung von Piperidin (WALLACH, HEUSSLER, *A.* 243, 223). — Krystallinischer Niederschlag.

p-**Nitrobenzoldiazopiperidin** $C_{11}H_{14}N_4O_2 = C_6H_4(NO_2).N_2.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid mit (1 Mol.) Piperidin und (1 Mol.) Kali (WALLACH, *A.* 235, 263). — Goldgelbe, lange Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 96—97°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Unzersetzt löslich in kalter, koncentrirter Salzsäure; beim Erwärmen damit erfolgt Zersetzung in Stickstoff, Piperidin und p-Chlornitrobenzol.

p-**Benzolsulfonsäurediazopiperidin** $C_{11}H_{15}N_3SO_3 = SO_3H.C_6H_4.N_2.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Man behandelt Sulfanilsäure erst mit salpetriger Säure und dann mit Piperidin (WALLACH, *A.* 235, 270). — Na.Ā. Atlasglänzende Blättchen. — Ag.Ā. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser.

p-**Amidobenzoldiazopiperidid** $C_{11}H_{16}N_4 = NH_2.C_6H_4.N:N.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer verdünnten, wässerigen Lösung von salzsaurem p-Phenyldiamin mit einer Lösung von $NaNO_2$ und Eingiefsen in überschüssiges Piperidin scheidet sich ein gefärbter Niederschlag aus, der aus 1 Thl. Benzol + 1½ Thln. Ligroïn umkrystallisirt wird (WALLACH, HEUSSLER, *A.* 243, 229). — Bräunliche Nadeln.

Acetamidobenzol-p-m-Diazopiperidin $C_{13}H_{18}N_4O = NH(C_2H_3O).C_6H_4.N_2.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Man versetzt Acet-m-Phenylendiamin $NH(C_2H_3O).C_6H_4.NH_2$ mit konc. HCl, dann mit $NaNO_2$ und hierauf, unter Abkühlen, mit Piperidin und Kali (WALLACH, *A.* 235, 266). — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 100—101°.

Pyrrolazo-p-Dimethylamidobenzol $C_{12}H_{14}N_4 = C_4H_4N.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Man trägt die Lösung von p-Dimethylamidodiazobenzolchlorid $N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2Cl$

in eine eiskalte Lösung von überschüssigem Pyrrol in sehr verdünnter Natronlauge und etwas Alkohol ein (O. FISCHER, HEPP, *B.* 19, 2257). — Grünschillernde Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 159°. Die Salze sind grün gefärbt.

Diazobenzoläthylazid $C_8H_{12}N_4 = C_6H_5.N_2.N_2H_2(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen eines Diazobenzolsalzes in eine kalte, wässerige Lösung von Aethylhydrazin (E. FISCHER, *A.* 199, 306). $C_6H_5.N_2.NO_3 + N_2H_3(C_2H_5) = C_6H_5.N_2.N_2H_2(C_2H_5).HNO_3$. — Oel, löslich in Aether. Sehr unbeständig. Wird von Alkalien leicht zersetzt. Verbindet sich mit Säuren, die Salze sind aber höchst unbeständig. Das Platindoppelsalz ist explosiv. Zerfällt, beim Erwärmen mit Säuren, in Phenol, Stickstoff und Aethylhydrazin. Wird von HgO sofort, unter Stickstoffentwickelung, zerstört. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung, quantitativ in Phenylhydrazin und Aethylhydrazin. $C_6H_5.N_2.N_2H_2(C_2H_5) + 4H = C_6H_5.NH.NH_2 + C_2H_5.NH.NH_2$.

Diazobenzoldiphenylharnstoff $C_{19}H_{16}N_4O = C_6H_5.N_2.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen der Lösungen (in Ligroïn) von Diazoamidobenzol und Phenylcarbimid (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2559). — Krystallinisch. Schmelzp.: 125°. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Alkohol. Zersetzt sich, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, wesentlich in Phenol, s-Diphenylharnstoff und Stickstoff. Gleichzeitig erfolgt Spaltung in Phenylcarbimid (resp. CO_2, Anilin und Carbanilid) und Diazoamidobenzol (resp. Anilin, Phenol und Stickstoff).

Diazobenzolphenyl-p-Tolylharnstoff $C_{20}H_{18}N_4O = C_6H_5.N_2.N(C_6H_5).CO.NH.C_7H_7$. *Bildung.* Aus Diazoamidobenzol und p-Tolylcarbimid $CH_3.C_6H_4.N.CO$ (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2561). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 134°. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Anilin, p-Toluidin, s-Phenyltolylharnstoff, s-Ditolylharnstoff, Phenol und Stickstoff.

Diazomethylamidobenzolsulfonsäure $C_{13}H_{13}N_3SO_3 = SO_3H.C_6H_4.N_2.N(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben der isomeren Methylamidoazobenzolsulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH(CH_3)$, beim Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure (dargestellt durch Vermischen der Lösung von 77 g sulfanilsaurem Natrium in 3 l Wasser mit der Lösung von 24 g $NaNO_2$ in $^3/_4$ l Wasser und mit 36 g Vitriolöl, gelöst in $^3/_4$ l Wasser) in eine abgekühlte Lösung von 40 g Methylanilin in $2^1/_2$ l Wasser und 40 g Salzsäure (von 33%) (BERNTHSEN, GOSKE, *B.* 20, 927). Man hält die Lösung, durch NaOH, anhaltend neutral, fällt dann mit NaCl und erwärmt den abfiltrirten und mit NaCl gewaschenen Niederschlag mit konc. $(NH_4)_2S$. Hierdurch wird das beigemengte Salz der Methylamidoazobenzolsulfonsäure zerstört. — Das Salz $Na.C_{13}H_{12}N_3SO_3$ krystallisirt, aus heißem Wasser, in fast farblosen Blättchen. Es wird, aus der wässerigen Lösung, durch Natron gefällt. Beim Erwärmen mit konc. HCl erfolgt Zerlegung in Methylanilin, p-Phenolsulfonsäure und Stickstoff. Verdünnte Salzsäure scheidet allmählich Methylamidoazobenzolsulfonsäure aus.

Diazoamidobenzoldisulfonsäure $C_{12}H_{11}N_3S_2O_6$. **Amid** $C_{12}H_{13}N_5S_2O_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.N_2.NH.C_6H_4.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch von m-Anilinsulfamid $NH_2.C_6H_4.SO_2.NH_2$ und Salpetersäure entsteht eine Lösung, aus welcher absoluter Alkohol das Amid $C_{12}H_{11}N_3S_2O_6$ ausfällt (HYBBENETH, *A.* 221, 206). Es wird, zur Reinigung, mit Alkohol, unter Druck, ausgekocht. — Gelbes Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schmilzt bei 183° unter Zersetzung. Unlöslich in heißem Wasser. Entwickelt, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, keinen Stickstoff. Unzersetzt löslich in verdünnten Alkalien. Zerfällt durch konc. HCl, schon in der Kälte, in Chlorbenzolsulfamid $C_6H_4Cl.SO_2.NH_2$ und in m-Anilinsulfamid.

Homophtalimidazobenzol $C_{15}H_{11}N_3O_2 = C_9H_6O_2.N.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eingießen einer alkalischen Lösung von Homophtalimid in Diazobenzolchlorid (GABRIEL, *B.* 20, 1205). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 258—260°.

2. Diazoamidotoluol $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.NH.C_6H_4.CH_3$.

1. o-Diazoamidotoluol. Orangegelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 51° (B. FISCHER, WIMMER, *B.* 20, 1583).

p-Nitrotoluoldiazopiperidin $C_{12}H_{16}N_4O_2 = CH_3[1].C_6H_3(NO_2)[4]N_2[2].N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Durch Behandeln von p-Nitro-o-Toluidin erst mit salpetriger Säure und dann mit Piperidin (WALLACH, *A.* 235, 248). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 50—51°. Wird durch Kochen mit HBr in Bromnitrotoluol (Schmelzp.: 77°) und Piperidin zerlegt.

2. p-Diazoamidotoluol. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von p-Toluidin in Aetheralkohol (GRIESS, *A.* 121, 277). — Gelbe oder rothgelbe Nadeln und Prismen. Krystallisirt aus alkoholischem Schwefelammonium in schwach hellgelben, großen, dünnen Prismen (BERNTHSEN, GOSKE, *B.* 20, 928). Schmelzp.: 115—116°. — $(C_{14}H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, das p-Diazoamidotoluol in ein isomeres Amidoazotoluol $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3).NH_2$ umzuwandeln.

Dis-p-Diazotoluolmethylamin $C_{15}H_{17}N_5 = CH_3.N(N_2.C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolchlorid und Methylamin (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* 22, 935). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 147°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Ligroïn, ziemlich leicht in heifsem Aether. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 entstehen Holzgeist, Methylamin, p-Kresol und p-Toluidin.

p-Diazotoluoldimethylamin $C_9H_{13}N_3 = (CH_3)_2N.N_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolchlorid und Dimethylamin (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* 22, 937). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 46°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Aether und Ligroïn. Beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 entstehen Dimethylamin und p-Kresol.

Dis-p-Diazotoluoläthylamin $C_{16}H_{19}N_5 = C_2H_5.N(N:N.C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Aethylaminlösung mit 2 Mol. p-Diazotoluolchlorid (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* 21, 1025). — Hellgelbe Nädelchen (aus Ligroïn). Schmilzt bei 121° unter heftiger Gasentwickung. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroïn. Wird von verdünnter Schwefelsäure erst beim Kochen zersetzt, wobei p-Kresol, p-Toluidin und Aethylamin abgespalten werden.

Dis-p-Diazotoluolallylamin $C_{17}H_{19}N_5 = C_3H_5.N(N_2.C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolchlorid und Allylamin (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* 22, 941). — Lange, gelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 85—87°.

Toluoldiazopiperidin $C_{12}H_{17}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Toluidin erst mit HNO_2 und dann mit Piperidin (WALLACH, *A.* 235, 245). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 41°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, äufserst leicht in Ligroïn. Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure (oder HBr, HJ)$_2$ p-Chlortoluol (resp. Brom- oder Jodtoluol). Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 entsteht p-Kresol.

Acet-p-Toluidin-o-Diazopiperidin $C_{14}H_{20}N_4O = NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).N_2.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Aus Acettoluidin-o-Diazobromid und Piperidin, gelöst in Wasser (WALLACH, *A.* 235, 252). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Ligroïn. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung fällt Acettoluidindiazochlorid aus, während salzsaures Piperidin gelöst bleibt. Beim Erwärmen mit konc. HCl entstehen Piperidin und Chloracettoluid, resp. Chlortoluidin und Essigsäure.

Diazobenzolamidotoluol $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und Diazobenzolnitrat (GRIESS, *A.* 137, 60) oder aus Anilin und p-Diazotoluolnitrat (GRIESS, *B.* 7, 1619). — *Darstellung.* Die Lösung von 135 g Anilin in 1 l Wasser und 330 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,175) wird, unter Eiskühlung, allmählich mit 100 g $NaNO_2$ (von 93%) versetzt. Man lässt 10 Minuten stehen und giefst dann in ein Gemisch aus 155 g p-Toluidin, 1—1½ l Wasser und 490—500 g Natriumacetat (NÖLTING, BINDER, *B.* 20, 3005). *Verhalten:* NÖLTING, BINDER. — Schmale, gelbe Blättchen. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit salzsaurem Zinnchlorür entstehen Anilin, p-Toluidin, Phenylhydrazin und p-Tolylhydrazin. Brom, in die Benzollösung getröpfelt, erzeugt Tribromanilin und p-Diazotoluolbromid. Beim Erwärmen mit 2 Thln. Anilin und ½ Thl. salzsaurem Anilin resultiren Amidoazobenzol und p-Toluidin. Mit Dimethylanilin entstehen p-Toluolazodimethylanilin und Anilin. Beim Erwärmen mit überschüssigem Phenol und etwas festem Natron entstehen p-Toluidin und Oxyazobenzol. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 erfolgt Spaltung in Anilin, p-Toluidin, Phenol und p-Kresol. $CO.Cl_2$, in eine Benzollösung von Diazobenzolamidotoluol geleitet, erzeugt einen krystallinischen, sehr unbeständigen Niederschlag, der von warmem Wasser in Stickstoff, Phenol, Kresol und (s-)p-Ditolylharnstoff zerlegt wird (SARAUW, *B.* 14, 2445). $2C_7H_7.NH.N_2.C_6H_5 + COCl_2 = (C_7H_7.N_3.C_6H_5)_2.CO + 2HCl$ und $(C_7H_7.N_3.C_6H_5)_2.CO + 2H_2O = N_4 + 2C_6H_5(OH) + CO(NH.C_7H_7)_2$.

p-Chlorbenzoldiazomethylamido-p-Toluol $C_{14}H_{14}ClN_3 = C_6H_4Cl.N_2.N(CH_3).C_6H_4.CH_3$. a. *α-Derivat.* *Bildung.* Aus p-Chlordiazobenzolchlorid und Methyl-p-Toluidin (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 55, 436). — Ocherfarbene Schuppen. Schmelzp.: 99,5 bis 100°. Wird von kalter, konc. HCl zerlegt in p-Chlordiazobenzolchlorid und Methyl-p-Toluidin.

b. *β-Derivat.* *Bildung.* Aus p-Diazotoluolchlorid und Methyl-p-Chloranilin (MELDOLA, STREATFEILD). — Lange, strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 91 bis 92°. Wird von kalter, konc. HCl zerlegt in p-Diazotoluolchlorid und Methyl-p-Chloranilin.

c. γ-Derivat. *Bildung.* Aus p-Chlorbenzoldiazoamido-p-Toluol, alkoholischem Kali und CH_3J (M., St.). — Grofse, ocherfarbene Schuppen. Schmelzp.: 80—82°. Bei der Zersetzung durch kalte, konc. HCl entstehen p-Chlordiazobenzolchlorid, p-Diazotoluolchlorid, Methyl-p-Toluidin und Methyl-p-Chloranilin.

p-Brombenzoldiazomethylamido-p-Toluol $C_{14}H_{14}BrN_3 = C_6H_4Br.N_2.N(CH_3).C_6H_4.CH_3$. a. α-Derivat. *Bildung.* Aus p-Bromdiazobenzolchlorid und Methyl-p-Toluidin (Meldola, Streatfeild, *Soc.* 55, 432). — Ocherfarbene Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113—114°. Wird von kalter, konc. HCl zerlegt in p-Bromdiazobenzolchlorid und Methyl-p-Toluidin.

b. β-Derivat. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolchlorid und Methyl-p-Bromanilin (Meldola, Streatfeild). — Ockerfarbene Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99 bis 99,5°. Wird von konc., kalter HCl zerlegt in p-Diazotoluolchlorid und Methyl-p-Bromanilin.

c. γ-Derivat. *Bildung.* Aus p-Brombenzoldiazoamido-p-Toluol, alkoholischem Kali und CH_3J (M., St.). — Ocherfarbene Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97—97,5°. Bei der Zersetzung durch kalte, konc. HCl entstehen p-Bromdiazobenzolchlorid, p-Diazotoluolchlorid, Methyl-p-Bromanilin, Methyl-p-Toluidin.

Diazobenzoläthylamidotoluol $C_{15}H_{17}N$. a. p-Toluolazoäthylanilin $CH_3.C_6H_4.N_2.N(C_2H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolchlorid und Aethylanilin, in Gegenwart von Natriumacetat (Nölting, Binder, *B.* 20, 3010). — Flüssig. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in Aethylanilin und p-Tolylhydrazin gespalten. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 entstehen Aethylanilin und p-Kresol. Beim Erwärmen mit überschüssigem Phenol und etwas festem Natron resultiren p-Toluolazophenol und Aethylanilin.

b. Benzolazo-p-Aethyltoluidin $C_6H_5.N_2.N(C_2H_5).C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus Diazobenzolchlorid und p-Aethyltoluidin (Nölting, Binder, *B.* 20, 3011). — Rothe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 38—39°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in Phenylhydrazin und p-Aethyltoluidin gespalten. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 entstehen Phenol und Aethyltoluidin. Beim Erwärmen mit überschüssigem Phenol und etwas festem Natron resultiren Oxybenzol und p-Aethyltoluidin.

Diazobenzolphenyl-p-Tolylharnstoff $C_{20}H_{18}N_4O = C_6H_5.N_2.N(C_6H_4.CH_3).CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Diazobenzol-p-Amidotoluol und Phenylcarbimid (Goldschmidt, Molinari, *B.* 21, 2563). — Nadeln. Schmelzp.: 126°. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in s-Phenyltolylharnstoff, Anilin, p-Toluidin, Phenol, p-Kresol und Phenylcarbimid.

Diazobenzol-p-Ditolylharnstoff $C_{21}H_{20}N_4O = C_6H_5.N_2.N(C_6H_4.CH_3).CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolamidobenzol und p-Tolylcarbimid (Goldschmidt, Molinari, *B.* 21, 2565). — Kleine, dicke, glänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 130°. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in (s-)p-Ditolylharnstoff, Anilin, p-Toluidin, Phenol, p-Kresol und p-Tolylcarbimid (resp. CO_2 und p-Toluidin).

p-Diazotoluol-p-Bromanilin $C_{13}H_{12}BrN_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) p-Bromdiazobenzolchlorid und (2 Mol.) p-Toluidin (gelöst in Alkohol) (Goldschmidt, Molinari, *B.* 21, 2568). — Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 126°.

p-Diazotoluol-p-Bromdiphenylharnstoff $C_{20}H_{17}BrN_4O = CH_3.C_6H_4.N_2.N(C_6H_4Br).CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluol-p-Bromanilin und $C_6H_5.N.CO$ (Goldschmidt, Molinari, *B.* 21, 2568). — Glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 124°. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 wird p-Bromdiphenylharnstoff $NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_4Br$ abgespalten und daneben Anilin, p-Bromanilin, p-Kresol, wenig p-Toluidin, p-Bromphenol und etwas s-Diphenylharnstoff.

p-Diazotoluol-p-Bromphenyl-p-Tolylharnstoff $C_{21}H_{19}BrN_4O = CH_3.C_6H_4.N_2.N(C_6H_4Br).CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluol-p-Bromanilin und Tolylcarbimid (Goldschmidt, Molinari). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 129°.

p-Diazotoluol-m-Nitranilin $C_{13}H_{12}N_4O_2 = CH_3.C_6H_4.N_2.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid und p-Toluidin (Goldschmidt, Molinari, *B.* 21, 2573). — Goldgelbe, glänzende Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 107°.

p-Diazotoluol-m-Nitrodiphenylharnstoff $C_{20}H_{17}N_5O_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.N(C_6H_4.NO_2).NH.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluol-m-Nitranilin und $C_6H_5.N.CO$ in Gegenwart von Aether (Goldschmidt, Molinari). — Nadeln. Schmelzp.: 96°. Beim Kochen mit Benzol wird m-Nitrocarbanilid $NH.C_6H_5.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$ abgespalten.

Nitrodiazobenzol-p-Aethylamidotoluol $C_{15}H_{16}N_4O_2 = C_6H_4(NO_2).N_2.N(C_2H_5).C_6H_4.CH_3$. a. m-Nitroderivat. *Bildung.* Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid und p-Aethyltoluidin (Nölting, Binder, *B.* 20, 3018). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 55°. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in m-Nitrophenol und p-Aethyltoluidin.

b. p-Nitroderivat. *Bildung.* Aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und Aethyltoluidin (NÖLTING, BINDER). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 114—115°. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in p-Nitrophenol und p-Aethyltoluidin.

p-Diazoäthylamidotoluol $C_{16}H_{19}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.N(C_2H_5).C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolchlorid und p-Aethyltoluidin (NÖLTING, BINDER, *B.* 20, 3018). — Gelbes Oel. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in p-Aethyltoluidin und p-Kresol.

o-Diazoamidotoluol-p-Disulfamid $C_{14}H_{17}N_5S_2O_4 = NH_2.SO_2.C_6H_3(CH_3).N_2.NH.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemenge von o-Toluidin-p-Sulfamid $NH_2.C_7H_6.SO_2.NH_2$ und Alkohol (PAYSAN, *A.* 221, 211). — Warzen, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Wird beim Kochen mit Wasser und Alkohol nicht zerlegt, zerfällt aber, beim Behandeln mit verdünnter HCl, in o-Chlortoluol-p-Sulfamid und o-Toluidin-p-Sulfamid.

Azimidotoluol $CH_3.C_6H_3\langle{NH \atop N}\rangle N$ s. S. 921.

Benzylverbindungen. **Diazobenzolbenzylamin** $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5.N_2.NH.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer abgekühlten, wässerigen Lösung von (2 Mol.) Benzylamin mit (1 Mol.) Diazobenzolchlorid (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* 21, 1016). — Blassgelbe, dünne Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Säuren, schon in der Kälte, zersetzt. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entstehen Benzylchlorid, Phenol, Anilin und Benzylamin.

Diazobenzolbenzylanilin $C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_5.N_2.N(C_7H_7).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Diazoamidobenzol, Natriumäthylat und Benzylchlorid (FRISWELL, GREENE, *B.* 19, 2037). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Aceton). Schmelzp.: 81°. Explodirt beim Erhitzen. Leicht löslich in Aceton, mäfsig löslich in Alkohol. Wird durch HCl in Diazobenzol und Benzylanilin gespalten.

Dinitrodiazobenzylamidobenzol $C_{19}H_{15}N_5O_4 = C_6H_4(NO_2).N_2.N(CH_2.C_6H_5).C_6H_4(NO_2)$. a. mm-Derivat ($NO_2 : N_2—N(C_7H_7) : NO_2 = 3 : 1—1' : 3'$). *Bildung.* Aus mm-Dinitroazoamidobenzol, KOH, Alkohol und Benzylchlorid (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* 19, 3250). — Blassgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Benzol. Wird durch konc. HCl, im Rohr, zerlegt in m-Chlornitrobenzol und m-Nitrophenylbenzylamin.

b. mp-Derivat ($NO_2 : N—N(C_7H_7) : NO_2 = 3 : 1—1' : 4'$). *Bildung.* Aus mp-Dinitrodiazoamidobenzol, KOH, Alkohol und C_2H_5J (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* 19, 3251). — Gelbe, mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 180°. Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol. Wird von konc. HCl, im Rohr, zerlegt in m- und p-Nitrophenylbenzylamin, m- und p-Chlornitrobenzol.

pp-Derivat. *Bildung.* Durch 2—3stündiges Kochen von pp-Dinitrodiazoamidobenzol mit KOH, Alkohol und Benzolchlorid (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* 19, 3249). — Kleine gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187—190°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Wird von konc. HCl, bei 100°, im Rohr, zerlegt in Benzyl-p-Nitranilin, p-Chlornitrobenzol und Stickstoff.

Diazobenzolphenylbenzylharnstoff $C_{20}H_{18}N_4O = C_6H_5.N_2.N(CH_2.C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen einer Benzollösung von Diazobenzolbenzylamin mit Phenylcarbimid (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* 21, 1021). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°. Zerfällt, beim Kochen mit mäfsig verdünnter Salzsäure, in Phenol, Stickstoff und Phenylbenzylharnstoff.

Diazotoluolbenzylamin $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.NH.CH_2.C_6H_5$. a. o-Derivat. *Bildung.* Aus Benzylamin und o-Diazotoluolchlorid (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* 21, 1019). — Dunkelgelbes Oel.

b. p-Derivat. *Bildung.* Aus Benzylamin und p-Diazotoluolchlorid (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* 21, 1018). — Blättchen. Schmelzp.: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter HCl, in p-Kresol, Benzylchlorid, Benzylamin, p-Toluidin und Stickstoff.

p-Diazotoluolphenylbenzylharnstoff $C_{21}H_{20}N_4O = CH_3.C_6H_4.N_2.N(CH_2.C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolbenzylamin und $CO.N.C_6H_5$ (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* 21, 1023). — Feine Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 115—116°. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Phenylbenzylharnstoff, p-Kresol, Benzylchlorid, Anilin, Benzylamin und p-Toluidin.

p-Diazobenzylamidotoluol $C_{21}H_{21}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.N(CH_2.C_6H_5).C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus p-Diazoamidotoluol, Natriumäthylat und Benzylchlorid (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 53, 672). — Ochergelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°.

3. **Diazoamidopseudocumol** $C_{18}H_{23}N_3 = (CH_3)_3.C_6H_2.N:N.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Aus salzsaurem Amidopseudocumol, (p-Nitrophenol) und salpetriger Säure (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 884; NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1147). — Hellgelbe Tafeln

(aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 130,5° (N., B.). Leicht löslich in Aether, Aceton und Benzol, weniger in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Amidopseudocumol und Cumenol.

Pseudocumoldiazopiperidin $C_{14}H_{21}N_3 = (CH_3)_3.C_6H_2.N:N.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Aus Diazocumidin und Piperidin (WALLACH, HEUSSLER, *A.* 243, 231). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 50°.

4. **Diazobenzolcumylamin** $C_{16}H_{19}N_3 = C_3H_7.C_6H_4.CH_2.NH.N_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus p-Cumylamin $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.NH_2$ und Diazobenzolchlorid (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* 22, 928). — Blättchen. Schmelzp.: 50–51°. Leicht löslich in Aether, etwas weniger in Alkohol und Benzol, noch weniger in Ligroïn.

Diazobenzolcumylphenylharnstoff $C_{23}H_{24}N_4O = C_6H_5.N_2.N(C_{10}H_{13}).CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Eintragen von Phenylcarbimid in eine Lösung von Diazobenzolcumylamin in Ligroïn (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* 21, 929). — Krystallinisch. Schmelzp.: 101°. Beim Kochen mit HCl wird Phenylcumylharnstoff abgeschieden.

p-Diazotoluolcumylamin $C_{17}H_{21}N_3 = C_3H_7.C_6H_4.CH_2.NH.N_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus p-Cumylamin und p-Diazotoluolchlorid (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* 22, 930). — Glänzende Nadeln oder Täfelchen. Schmelzp.: 79°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

p-Diazotoluolcumylphenylharnstoff $C_{24}H_{26}N_4O = CH_3.C_6H_4.N_2.N(C_{10}H_{13}).CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus p-Diazotoluolcumylamin und Phenylcarbimid (G., G., *B.* 22, 930). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 124°. Beim Kochen mit HCl wird Phenylcumylharnstoff abgespalten.

B. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}.

1. **Diazobenzol-ac-Tetrahydro-α-Naphtylamin** $C_{16}H_{17}N_3 = C_6H_5.N_2.NH.C_{10}H_{11}$. *Bildung.* Man fügt 0,6 g krystallisirtes Diazobenzolnitrat, unter Eiskühlung, zu 1 g ac-Tetrahydro-α-Naphtylamin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(NH_2)\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$, suspendirt in Wasser (BAMBERGER, BAMMANN, *B.* 22, 966). — Pikrat $C_{16}H_{17}N_3.C_6H_3N_3O_7$. Schwefelgelbe, glänzende Nädelchen. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 229–230°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Diazobenzoltetrahydro-β-Naphtylamin $C_{16}H_{17}N_3 = C_6H_5.N_2.NH.C_{10}H_{11}$. *Bildung.* Aus Diazobenzolchlorid und Tetrahydro-β-Naphtylamin (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 21, 1112). — Explosiv. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4, in Stickstoff, Hydronaphtalin $C_{10}H_{10}$, Anilin und wenig Tetrahydronaphtylamin. — Pikrat. Rubinrothe, glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 118°.

Diazobenzoltetrahydro-β-Aethylnaphtylamin $C_{18}H_{21}N_3 = C_6H_5.N_2.N(C_2H_5).C_{10}H_{11}$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen bei 0° von (2 Mol.) ac-Tetrahydroäthyl-β-Naphtylamin $C_{10}H_{11}.N(C_2H_5)$ mit Diazobenzolchlorid (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* 22, 1302). Man zieht das Produkt mit Aether aus. — Schwefelgelbe, sechsseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 58°. — Pikrat $C_{18}H_{21}N_3.C_6H_3N_3O_7$. Rubinrothe, glänzende Nädelchen. Zersetzt sich gegen 100°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol.

C. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12}.

Diazoamidonaphtalin $C_{20}H_{15}N_3 = C_{10}H_7.N_2.NH.C_{10}H_7$. a. α-Derivat. *Bildung.* Durch Vermischen von α-Naphtylaminsulfat mit einer schwach alkalischen Lösung von $NaNO_2$ (MARTIUS, *Z.* 1866, 137). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol).

b. β-Derivat. Rothe Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 156° (NIETZKI, GOLL, *B.* 19, 1282). Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 191. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Liefert mit HNO_2 Oxyazonaphtalin $OH.C_{10}H_6.N_2.C_{10}H_7$.

Verbindung $C_{20}H_{13}N_5O_4 = NH(N.C_{10}H_6.NO_2)_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von α-Nitronaphtylamin (LIEBERMANN, *A.* 183, 234). — Kleine, rothe Nadeln (aus Phenol). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in Xylol, Phenol, Anilin und in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe (charakteristisch).

Diazobenzol-β-Naptylamin $C_6H_5.N_2.NH.C_{10}H_7$ = Benzolazonaphtylamin $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.NH_2$ (s. S. 1163).

β-Diazonaphtalin-p-Bromanilin $C_{16}H_{12}BrN_3 = C_{10}H_7.N_2.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus β-Diazonaphtalinchlorid und p-Bromanilin (vertheilt in Natriumacetatlösung) (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2570). — Kleine, gelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 164°.

Diazobenzolphenyl-β-Naphtylharnstoff $C_{23}H_{18}N_4O = C_6H_5.N_2.N(C_{10}H_7).CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Diazobenzol-β-Naphtylamin, gel. in Aether, und $CO.N.C_6H_5$ (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2566). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 123°. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, unter Abspaltung von s-Phenylnaphtylharnstoff.

β-Diazonaphtalin-p-Bromdiphenylharnstoff $C_{23}H_{17}BrN_4O = C_{10}H_7.N_2.N(C_6H_4Br).CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus β-Diazonaphtalin-β-Bromanilin und $C_6H_5.N.CO$ (GOLDSCHMIDT, MOLINARI). — Nadeln. Schmelzp.: 139—140°. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 werden p-Bromcarbanilid $NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_4Br$, β-Naphtol und p-Bromphenol abgespalten.

β-Diazonaphtalin-p-Amidotoluol $C_{17}H_{15}N_3 = C_{10}H_7.N_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus β-Diazonaphtalinchlorid und p-Toluidin (G., M., *B.* 21, 2567) — Feine, hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 131—132°.

p-Diazotoluolphenyl-β-Naphtylharnstoff $C_{24}H_{20}N_4O = CH_3.C_6H_4.N_2.N(C_{10}H_7).CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus β-Diazonaphtalin-p-Amidotoluol und $C_6H_5.N.CO$ (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2568) — Feine Nadeln. Schmelzp.: 110°. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 wird Phenyl-β-Naphtylharnstoff abgespalten.

β-Diazonaphtalinbenzylamin $C_{17}H_{15}N_3 = C_{10}H_7.N_2.NH.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzylamin und β-Diazonaphtalinchlorid (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* 21, 1019). — Bräunliche Kryställchen (aus Benzol). Schmelzp.: 110°.

D. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}.

Derivate des Diphenyls.

Azodibrombenzidin $\begin{matrix} C_6H_3Br.N \\ C_6H_3Br.NH \end{matrix}\!\!>\!N$ s. Benzidin S. 1037.

Diazobenzidinpiperidin $C_{22}H_{28}N_6 = C_5H_{10}.N:N.N.C_6H_4.C_6H_4.N:N.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Aus diazotirtem Benzidin und überschüssigem Piperidin (WALLACH, HEUSSLER, *A.* 235, 271). — Bräunliche Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 177°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn, leichter in warmem Benzol und Aceton.

E. Derivate der Phenole $C_nH_{2n-6}O$.

1. Derivate des Phenols C_6H_6O.

Dis-Diazoanisolmethylamin $C_{15}H_{17}N_5O_2 = CH_3.N(N_2.C_6H_4.OCH_3)_2$. a. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Diazoanisolchlorid und Methylamin (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* 22, 938). — Gelbe, spitze Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 140—141°.

b. p-Derivat. *Bildung.* Wie das o-Derivat (G., B.). — Gelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 111—112°.

Dis-Diazoanisoläthylamin $C_{16}H_{19}N_5O_2 = C_2H_5.N(N_2.C_6H_4.OCH_3)$. a. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Diazoanisolchlorid und Aethylamin (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* 22, 940). — Kleine, dicke, goldgelbe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 130°.

b. p-Derivat. *Bildung.* Wie das o-Derivat (G., B.). — Lange, gelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 114—115°.

Diazoamidonitroanisol $C_{14}H_{13}N_5O_6 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).N:N.NH.C_6H_3(NO_2).OCH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine verdünnte, alkoholische Lösung von Nitroanisidin (GRIESS, *A.* 121, 278). — Mikroskopische, gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether.

Phenolhydrazimido-β-Naphtalin $C_{16}H_{13}N_3O = OH.C_6H_4.N\!<\!\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\!>\!C_{10}H_6$ (?). a. o-Derivat. *Bildung.* Beim Eintragen einer kalten, koncentrirten, wässerigen Lösung von o-Diazophenol in eine alkoholische Lösung von β-Naphtylamin (SACHS, *B.* 18, 3126). Man löst die gefällte Verbindung in natronhaltigem Alkohol, fällt mit Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. — Dunkelrothe Blättchen mit grünem Metallglanz (aus Benzol). Schmelzp.: 192—193°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in alkoholischer Natronlauge. Wird von koncentrirter Salzsäure erst bei 140—150° angegriffen und liefert dann β-Naphtylamin und Brenzkatechin (?). Brom erzeugt Dibrom-

β-Naphtylamin. Beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht 1,2-Naphtylendiamin. Wird von Bleisuperoxyd (in alkalischer Lösung) zu Phenolazimidonaphtalin $C_{16}H_{11}N_3O$ oxydirt.

Methyläther $C_{17}H_{15}N_3O = CH_3O.C_6H_4.N_3H_2.C_{10}H_6$ (?). *Bildung.* Aus o-Diazoanisol und β-Naphtylamin (gelöst in Alkohol) (SACHS, *B.* 18, 3130). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Dunkelrothe, metallglänzende, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140—150° werden Stickstoff und β-Naphtylamin abgespalten. Brom erzeugt Dibrom-β-Naphtylamin. Reduktionsmittel erzeugen 1,2-Naphtylendiamin.

Acetylderivat $C_{18}H_{15}N_3O_2 = OH.C_6H_4.N_3H(C_2H_3O).C_{10}H_6$ (?). *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Phenolhydrazimidonaphtalin mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (SACHS, *B.* 18, 3127). — Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 198°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Methyläther $C_{19}H_{17}N_3O_2 = CH_3O.C_6H_4.N_3H(C_2H_3O).C_{10}H_6$ (?). *Bildung.* Beim Kochen des Methyläthers $CH_3O.C_{16}H_{12}O_3$ (s. oben) mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (SACHS, *B.* 18, 3131). — Rothe, starkglänzende Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 198—199°.

Benzoylderivat $C_{23}H_{17}N_3O = OH.C_6H_4.N_3H(C_7H_5O).C_{10}H_6$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Phenolhydrazimidonaphtalin mit 2 Thln. Benzoësäureanhydrid auf 100° (SACHS, *B.* 18, 3127). Man wäscht das Produkt mit warmem Alkohol und krystallisirt es aus Benzol um. — Feine, rothe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 183°.

Methyläther $C_{24}H_{19}N_3O_2 = CH_3O.C_6H_4.N_3H(C_7H_5O).C_{10}H_6$ (?). *Bildung.* Aus dem Methyläther $CH_3O.C_{16}H_{12}N_3$ (s. oben) und Benzoësäureanhydrid bei 150—160° (SACHS, *B.* 18, 3131). — Dunkelrothe, sammtglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 152—153°.

b. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Diazophenol und β-Naphtylamin (SACHS, *B.* 18, 3129). — Rothe, flache Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 192—193°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig. Wird durch PbO_2 (und Kali) zu Phenolazimidonaphtalin oxydirt. Mit Brom entsteht Dibrom-β-Naphtylamin. Bei der Reduktion entsteht 1,2-Naphtylendiamin. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, im Rohr, wird Hydrochinon gebildet.

Acetylderivat $C_{18}H_{15}N_3O_2 = OH.C_6H_4.N_3H(C_2H_3O).C_{10}H_6$. Rothe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 218° (SACHS). Löst sich in Eisessig und Benzol leichter als in Alkohol.

Benzoylderivat $C_{23}H_{17}N_3O_2 = OH.C_6H_4.N_3H(C_7H_5O).C_{10}H_6$. Hellrothe, glänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 244° (SACHS, *B.* 18, 3130). Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht in Nitrobenzol.

Phenolazimido-β-Naphtalin $C_{16}H_{11}N_3O = OH.C_6H_4.N\langle\begin{smallmatrix}N\\N\end{smallmatrix}\rangle C_{10}H_6$ (?). a. o-Derivat. *Bildung.* Beim Eintragen von PbO_2 in eine erwärmte Lösung von o-Benzolhydrazimido-β-Naphtalin in verdünnter, überschüssiger Natronlauge (ZINCKE, *B.* 18, 3137). Ist die Lösung hellgelb geworden, so filtrirt man, fällt das Filtrat durch Säure und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol, Benzol und in Alkalien, unlöslich in Soda. Wird von $SnCl_2$, HJ und Zinkstaub (und Alkali) nicht angegriffen; auch Essigsäureanhydrid wirkt nicht ein.

b. p-Derivat. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Phenolhydrazimido-β-Naphtalin mit PbO_2 und Natronlauge (ZINCKE, *B.* 18, 3138). — Krystallisirt aus heißem Eisessig in bräunlichen, dicken, klaren Spießen — in undurchsichtigen Warzen — und in asbestartigen Nadeln. Schmelzp.: 198—199°. Schwer löslich in Benzol. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, ein Acetylderivat $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)N_3O$, das in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 164—165° schmilzt.

2. Dinitrodiazoamidodinitro-m-Kresol $C_{14}H_{11}N_7O_{10} = CH_3.C_6H(NO_2)_2(OH).N_2.NH.C_6H(NO_2)_2.(CH_3).OH$. *Bildung.* Aus Dinitroamido-m-Kresol und Aethylnitrit (OPPENHEIM, EMMERLING, *B.* 9, 1095). — Goldgelbe Blättchen. Explodirt heftig gegen 160°.

F. Derivate der Säuren.

1. Diazoamidobenzoësäuren $C_{14}H_{11}N_3O_4 = CO_2H.C_6H_4.NH.N:N.C_6H_4.CO_2H$.

a. m-Säure ($CO_2H : NH — N_2 : CO_2H = 3 : 1 — 1' : 3'$). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von m-Amidobenzoësäure (GRIESS, *A.* 117, 2); beim Vermischen von m-Amidobenzoësäure mit einer wässerigen Lösung von m-Diazobenzoësäurenitrat (GRIESS, *J.* 1864, 353). — Orangegelbe Krystallkörner. Ver-

pufft bei 180°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren — selbst Essigsäure — unverändert gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, HBr, HJ, HFl, in Stickstoff, Amidobenzoësäure und Chlorbenzoësäure, resp. Brombenzoësäure u. s. w. Mit Blausäure gelingt eine analoge Spaltung nicht (HÜBNER, CUNZE, *A.* 135, 107). Bromwasser erzeugt Monobrom- und Tribrombenzoësäure. Beim Kochen mit Wasser und Jod erhält man Jodoxybenzoësäure (GRIESS); mit Jodcyan oder Jodäthyl entsteht bei 100° m-Jodbenzoësäure (HÜBNER, CUNZE). Lässt man salpetrige Säure auf eine kochende, wässerige Lösung von m-Amidobenzoësäure einwirken, so erhält man Nitrooxybenzoësäure. Verwendet man hierbei eine alkoholische Lösung, so entsteht Benzoësäure. Rauchende Salpetersäure erzeugt Trinitrooxybenzoësäure. Beim Kochen mit Ammoniak entsteht, neben Amidobenzoësäure, eine Säure $C_{14}H_{10}O_5$. — Zweibasische Säure. Die Salze der Alkalien zersetzen sich leicht in wässeriger Lösung.

Salze: GRIESS. — $(NH_4)_2.C_{14}H_9N_3O_4$ (über Schwefelsäure getrocknet). Mikroskopische Nadeln; sehr leicht zersetzbar. — $K_2.\bar{A}$. Gelbliche Krystallwarzen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in koncentrirter Potaschelösung, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}$ (bei 100°). Gelblichweifser Niederschlag, fast unlöslich in Wasser, ganz unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Grünlichgelber, gelatinöser Niederschlag.

Dimethylester $C_{16}H_{15}N_3O_4 = C_{14}H_9N_3O_4.(CH_3)_2$. *Darstellung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von m-Amidobenzoësäuremethylester (GRIESS, *A.* 117, 12). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 160°.

Diäthylester $C_{18}H_{19}N_3O_4 = C_{14}H_9N_3O_4(C_2H_5)_2$. Goldgelbe, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° (GRIESS). Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether. Verhält sich gegen verdünnte Säuren wie eine schwache Base.

Diazoamidobenzamid $C_{14}H_{13}N_5O_2 = NH_2.CO.C_6H_4.N:N.NH.C_6H_4.CO.NH_2$ *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine abgekühlte, alkoholische Lösung von m-Amidobenzamid (SCHULZE, *A.* 251, 163). — Krystallpulver. Unlöslich in Aether und $CHCl_3$, kaum löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Phenol, in m-Amidobenzamid und Phenolazobenzamid $OH.C_6H_4.N_2.C_6H_4.CO.NH_2$.

Verbindung $C_{28}H_{23}N_7O_4 = NH_2.CO.C_6H_4.NH.CO.C_6H_4.N:N.NH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Amidobenzoyl-m-Amidobenzamid $NH[C_7H_4(NH_2)O].C_6H_4.CO.NH_2$ mit salpetriger Säure (SCHULZE, *A.* 251, 171). — Gelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Weingeist.

b. p-Säure ($CO_2H:NH—N_2:CO_2H = 4:1—1':4'$). *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättigte, alkoholische Lösung von p-Amidobenzoësäure mit einer Lösung von salpetriger Säure in Alkohol (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* 128, 269). — Orangegelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, fast gar nicht in kaltem.

c. m-Diazo-p-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH—N_2:CO_2H = 4:1—1':3'$). *Bildung.* Aus m-Diazobenzoësäurenitrat und p-Amidobenzoësäure (GRIESS, *J.* 1864, 353).

d. p-Diazo-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H:NH—N_2:CO_2H = 3:1—1':4'$). *Bildung.* Aus p-Diazobenzoësäurenitrat und m-Amidobenzoësäure (GR.).

Dichlordiazoamidobenzoësäure $C_{14}H_9Cl_2N_3O_4 = CO_2H.C_6H_3Cl.NH.N:N.C_6H_3Cl.CO_2H$ ($CO_2H:Cl:N—CO_2H:Cl:N = 1:3:6—1':3':6'$). *Darstellung.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von (a-)o-Chlor-m-Amidobenzoësäure (HÜBNER, CUNZE, *A.* 135, 114). — Rothgelbes Krystallpulver.

Diazobenzol-m-Amidobenzoësäure $C_{13}H_{11}N_3O_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen einer wässerigen Lösung von Diazobenzolnitrat mit m-Amidobenzoësäure (GRIESS, *A.* 137, 62). — Kleine, gelbe, undeutliche Blätter oder Krystallkörner (aus Aether). Sehr leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. Liefert, beim Behandeln mit HCl, Amidobenzoësäure, m-Chlorbenzoësäure, m-Oxybenzoësäure, Phenol und Stickstoff (GR., *B.* 7, 1619). — $C_{13}H_{11}N_3O_2.2HCl.PtCl_4$. Gelblichweifse, rundliche Blättchen.

Aethylester $C_{15}H_{15}N_3O_2 = C_6H_5.N_2.NH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Diazobenzolnitrat und m-Amidobenzoësäureester (GRIESS). — Hellgelbe Blättchen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol oder Aether. — $(C_{15}H_{15}N_3O_2.2HCl).PtCl_4$.

Eine isomere Verbindung $CO_2H.C_6H_4.N_2.NH.C_6H_5$ entsteht beim Eintragen der wässerigen Lösung von 1 Mol. m-Diazobenzoësäurenitrat in eine alkoholische Lösung von 2 Mol. Anilin (SARAUW, *B.* 15, 43; vgl. dagegen GRIESS, *B.* 7, 1619). — Sehr wenig löslich in kaltem Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Lässt man $COCl_2$ auf die, in Benzol verteilte, Verbindung einwirken und behandelt das Produkt mit Wasser, so resultirt eine braunschwarze, in Wasser unlösliche Säure und daneben Phenol und etwas m-Oxybenzoësäure.

p-Brombenzoldiazo-m-Amidobenzoësäure $C_{13}H_{10}BrN_3O_2 = C_6H_4Br.N_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Diazo-p-Brombenzolnitrat und m-Amidobenzoësäure (GRIESS, *J.* 1866, 453). — Kugelige Aggregate von Nadeln (aus Aether).

Diazobenzolbenzenylamidin $C_{13}H_{12}N_4 = C_6H_5.C(NH).NH.N:N.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Diazobenzolchlorid, salzsaurem Benzenylamidin und Natronlauge (PINNER, *B.* 22, 1609). — Gelbe, stark glänzende Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 181°. Wenig löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich löslich in Aceton.

2. **Diazoamidocuminsäure** $C_{20}H_{23}N_3O_4 = C_{10}H_{11}O_2.N:N.NH.C_{10}H_{11}O_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eiskalte, alkoholische Lösung von Amidocuminsäure (GRIESS, *A.* 117, 62). — Gelbe, mikroskopische Prismen und Blättchen. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. — Das Baryumsalz ist ein amorphes, gelbes Pulver. — Das Silbersalz ist ein gelber, amorpher Niederschlag.

3. **Diazoamidoanissäure** $C_{16}H_{15}N_3O_6 = {CH_3O \atop CO_2H}\!\!>C_6H_3.N_2.NH.C_6H.\!<\!{OCH_3 \atop CO_2H}$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalt gehaltene, alkoholische Lösung von Amidoanissäure (GRIESS, *A.* 117, 45). — Gelbes oder grüngelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure oder mit Alkalien, in Amidoanissäure, Stickstoff und eine rothe Säure $C_{16}H_{14}O_7$, die sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkalien und in Alkohol löst. — $Na_2.C_{16}H_{13}N_3O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure). Hellgelbe, sechsseitige Täfelchen. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Goldgelbe, mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diäthylester $C_{20}H_{23}N_3O_6 = C_{16}H_{13}N_3O_6(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man behandelt eine alkoholische Lösung von Amidoanissäureäthylester mit salpetriger Säure (GRIESS). — Gelbrothe, lange, schmale Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol.

XXXVIII. Albuminate

(Proteïnstoffe, Eiweifskörper).

A. Albuminate $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ (?).

Die Albuminate finden sich in Pflanzen und Thieren; der organische Theil der thierischen Organismen besteht wesentlich aus Albuminaten. Die Zusammensetzung der Albuminate pflanzlichen und thierischen Ursprungs ist nahezu dieselbe, und auch das Verhalten der verschiedenen Albuminate ein sehr ähnliches. GERHARDT glaubte daher, alle Albuminate auf eine Stammsubstanz zurückführen zu können und die Abweichungen im Verhalten der Albuminate durch die schwer von denselben zu trennenden unorganischen Beimengungen (Salze, Phosphate u. s. w.) zu erklären. Da nun aber bei den Spaltungen der Albuminate, wenn auch nicht immer verschiedenerlei Produkte erhalten werden, jedenfalls aber die gleichen Produkte in sehr wechselnden Mengen, so sind die Albuminate als isomer oder polymer zu betrachten. — Man unterscheidet eine lösliche und eine unlösliche Form der Albuminate. Durch Erwärmen, durch Versetzen mit Säuren oder Alkohol geht die lösliche Form in die unlösliche über. Die unlösliche Form der verschiedenen Albuminate hat stets dieselbe Zusammensetzung. Durch Erwärmen mit NH_3 oder durch Versetzen mit bestimmten Mengen KOH, H_3PO_4 oder Essigsäure gelingt es Albuminate (Albumin, Globulin, Caseïn), aber nicht Peptone, in einen gelatinösen Zustand zu versetzen. Die Gelatine löst sich beim Erwärmen und scheidet sich, beim Erkalten, wieder aus (MICHAILOW, *Ж.* 19, 690; 20, 35, 159). Diese Gallerten werden sehr schwer von Pepsin, aber sehr leicht von Trypsin verdaut. Sie lösen sich nicht in Wasser und auch nicht in verdünnten Lösungen von Neutralsalzen. Das durch Kali koagulirte Eiweifs quillt, nach völligem Auswaschen mit heifsem Wasser, in Wasser stark auf und löst sich darin, sobald eine Spur Alkali zugefügt wird.

Je nach der Art, wie die lösliche Form in die unlösliche übergeht, unterscheidet man drei Arten von Albuminaten: 1. Eiweifs (Albumin), scheidet sich vollständig aus beim Erhitzen der wässerigen Lösung. — 2. Caseïn, scheidet sich nur unvollständig beim Erwärmen, aber vollständig beim Versetzen mit Essigsäure aus. — 3. Fibrin, scheidet sich freiwillig (z. B. aus dem Blute) aus und ist in den Pflanzen in unlöslicher Form vorhanden.

Die Albuminate sind amorph; sie trocknen zu hornartigen Massen ein. Sie lösen sich nicht in Alkohol und Aether, wohl aber in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren. Auf der Fällbarkeit der Albuminate durch Alkohol beruhen theilweise die antiseptischen

Wirkungen des Alkohols (Konserviren anatomischer Präparate in Spiritus). (Gleichzeitig tödtet der Alkohol die niederen Organismen, welche die Fäulniss der Albuminate erregen.) Ihre wässerige Lösung ist stets linksdrehend. Sie werden gefällt durch Essigsäure, unter Zusatz von Alkalisalzen (NaCl, Na_2SO_4, gelbes Blutlaugensalz), durch Bleiessig, Sublimat, Tannin, Pikrinsäure, Wolframsäure. Fällbarkeit der Albuminate durch verschiedene Salze: LEWITH, *J. Th.* 1887, 126; HOFMEISTER, *J. Th.* 1888, 3. Bei gleicher Säure besitzen die Lithionsalze die stärkste Fällungswirkung, dann die Na-, K-, NH_4- und Mg-Salze. Von Salzen mit gleicher Basis wirken am stärksten eiweifsfällend die Sulfate, dann die Phosphate, Acetate u. s. w. Die Albuminate sind äufserst leicht veränderlich. Beim Behandeln mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure liefern sie Acetaldehyd, Butyraldehyd, Bittermandelöl, Ameisensäure, Essigsäure, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Benzoësäure, Aceton und NH_3. Dabei liefert das Fibrin mehr Butyraldehyd und Buttersäure als Caseïn und Albumin (GUCKELBERGER, *A.* 64, 39). Chromsäuregemisch wirkt ähnlich auf Albuminate, liefert aber daneben Blausäure und Valeronitril und dafür kein NH_3 (GUCKELBERGER). Weizenkleber gab mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure dieselben Produkte wie thierische Albuminate, nur fehlten Butyraldehyd und Capronsäure und wurde dafür Valeraldehyd erhalten (KELLER, *A.* 72, 38). — Bei der Oxydation von Albuminaten mit koncentrirtem Königswasser entstehen Oxalsäure, Fumarsäure, H_2SO_4, mit Wasserdämpfen flüchtiges Chlorazol $C_4H_3Cl_3NO_4$, ein terpentinartiger Körper $C_{12}H_{12}Cl_3NO_3$ und ein nicht flüchtiges Oel $C_{13}H_{18}Cl_3NO_9$ (MÜHLHÄUSER, *A.* 90, 171; 101, 171). Das Chlorazol liefert bei vorsichtigem Erhitzen ein bei 140° siedendes Oel $C_2H_2Cl_3NO_2$ (wahrscheinlich unreines Chlorpikrin). Der Körper $C_{12}H_{12}Cl_3NO_3$ liefert, beim Erhitzen mit viel koncentrirter Salpetersäure, ein flüchtiges Oel [$CH_2(NO_2)Cl$?], Dichlor-p-Oxybenzoësäure und Dichlornitrophenol. Das Oel $C_{13}H_{18}Cl_3NO_9$ liefert, bei gleicher Behandlung, ein flüchtiges Oel $C_2HCl_2NO_5$ (?), eine ölige Säure $C_{12}H_{16}Cl_3NO_9$ und wenig eines in Nadeln sublimirenden Körpers $C_8H_6Cl_2O_2$ (MÜHLHÄUSER). — Beim Erhitzen mit Brom und Wasser liefern je 100 Thle. Albuminate nachfolgende Mengen von Spaltungsprodukten.

	Eieralbumin	Pflanzenalbumin	Caseïn	Legumin
Bromoform	29,9	39,1	37,0	44,9
Bromessigsäure	22,0	16,9	22,1	26,2
Oxalsäure	12,0	18,5	11,2	12,5
Asparaginsäure u. s. w. . .	23,8	23,1	9,3	14,5
Leucin	22,6	17,3	19,1	17,9
Bromanil	1,5	1,4	0,3	1,4

(HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 159, 304). Aufserdem entstehen bei dieser Reaktion CO_2, Capronsäure (?) und wenig Tribromamidobenzoësäure. — KNOP (*J.* 1879, 869) hat Albuminate drei bis vier Tage lang mit Brom und koncentrirter Salzsäure (oder HBr) kalt stehen lassen und dann die Produkte mit Wasser gewaschen. Es entwichen hierbei keine Gase, und wurde keine Schwefelsäure gebildet. Von der Formel $C_{64}H_{100}N_{16}O_{20}$ für Eiweifs ausgehend, ertheilt KNOP dem Produkte aus Eiweifs die Formel $C_{60}H_{97}Br_3N_{12}O_{24}$, aus Nackenband: $C_{42}H_{67}BrN_{10}O_{13}$, aus Caseïn: $C_{60}H_{96}Br_4N_{12}O_{20}$ (mit Br und HCl bereitet) und $C_{60}H_{96,5}Br_{3,5}N_{12}O_{24}$ (mit Br und HBr); aus Fischbein, Hausenblase, Rinderblase, Rindfleisch, Federn: $C_{36}H_{62}Br_3N_9O_{13}$; aus Leim und Seide: $C_{27}H_{46}Br_2N_8O_{10}S_x$; aus Horn und Rosshaar: $C_{36}H_{60}Br_2N_9O_{18}$. — Wurde Eiweifs bei 100° mit Br und HBr behandelt und das Produkt mit platinirter Bleifolie erwärmt, so resultirte ein zerfliefsliches Bleisalz $Pb_2.C_{22}H_{28}Br_6N_8O_{18}$ (KNOP). In gleicher Weise verfuhr BERWERTH (*J.* 1879, 871), nur folgte auf die Behandlung mit platinirter Bleifolie eine Behandlung mit platinirtem Zink. Es wurden dann erhalten aus Eiweifs: $Zn_7.C_{21}H_{33}BrN_3O_{36}$; aus Horn: $Zn_8.C_{18}H_{42}BrN_3O_{35}$; aus Fischbein: $Zn_{10}.C_{18}H_{40}BrNO_{40}$ (vgl. KNOP, *J.* 1875, 810; KOHN, *J.* 1878, 934). Erfolgt die Einwirkung des Broms auf Albumin in der Kälte, so scheint zunächst ein unbeständiges Albumintetrabromid zu entstehen (O. LÖW, *J. pr.* [2] 31, 138).

Beim Erhitzen von Albuminaten mit verdünnter Salpetersäure scheidet sich gelbe, unlösliche Xanthoproteïnsäure ab (MULDER, *Berz. Jahresb.* 19, 651). VAN DER PANT (*J.* 1849, 507) erhitzte mehrere Tage lang Albuminate mit einer Mischung von 1 Thl. käuflicher Salpetersäure und 2 Thln. H_2O und erhielt fast stets einerlei Produkte. Dieselben enthielten aus:

	Eiweifs	Kuhhorn	Pferdehufen	Blutfibrin	Caseïn	Wolle	Pferdehaaren
C	50,3	50,1	49,5	49,3	50,7	49,4	49,2
H	6,4	6,2	6,5	6,2	6,3	6,4	6,0
N	14,8	14,8	14,1	14,8	14,4	14,5	14,7
S	1,1	1,7	1,3	0,9	0,9	0,8	1,9

Xanthoproteïnsäure bildet ein orangegelbes Pulver; unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Alkalien mit dunkelrother Farbe und in koncentrirter Salz- oder Salpetersäure mit gelber Farbe. Bildet mit Metalloxyden und Erden unlösliche Salze. Mit koncentrirter Salpetersäure bildet Eiweifs Trinitroalbumin; mit Salpeterschwefelsäure Hexanitroalbuminsulfonsäure (s. Eiweifs). Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Albuminate entsteht p-Nitrobenzoësäure (NENCKI, SIEBER, *B.* 18, 394). Mit $KMnO_4$ entstehen Ameisensäure, Essigsäure, CO_2, NH_3, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure und stickstoffhaltige Körper, aus denen, durch Kochen mit Baryt, Amidovaleriansäure gebildet wird (O. LÖW, *J. pr.* [2] 31, 153). $KMnO_4$ erzeugt auch Oxyprotsulfonsäure (s. Bd. II, S. 1340) und dann Peroxyprotsäure. — Bei längerem Kochen von geronnenem Eiweifs oder Fibrin mit Wasser geht ein Theil des Albuminates in Lösung. Nach MULDER (*A.* 47, 316) haben der gelöste und ungelöste Theil einerlei Zusammensetzung: C = 51,4 %; H = 6,7 %; N = 14,9 %. Nach DUMAS und CAHOURS (*Berz. Jahresb.* 23, 587) hält aber der löslichere Theil: C = 47,9 %; H = 6,9 %; N = 15,0 % und ist der ungelöste Theil kohlenstoffreicher. Bei 2—3 stündigem Erhitzen mit Wasser auf 150° lösen sich koagulirtes Eiweifs und Fibrin vollständig; die Lösung wird durch Essigsäure gefällt (WÖHLER, *A.* 41, 238). Sie enthält Leucin und Tyrosin (LIUBAWIN, *J. Th.* 1, 13). — Bei 5 stündigem Digeriren von Hühnereiweifs mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. koncentrirte Säure, 5 Vol. Wasser) auf 80° bleibt ein gelatinöser Rückstand, der sich in Wasser löst und daraus durch Salzsäure gefällt wird. Er hält C = 51,8—52,0 %; H = 7,3—7,6 %; N = 12,9 %; S = 1,4 %. Das Filtrat von diesem Rückstand hält kein Leucin und Tyrosin, wohl aber NH_3 und eine Säure, deren in Wasser und Alkohol lösliches Magnesiumsalz der Formel $Mg_2.C_{26}H_{45}N_6O_{13}$ entspricht (L. MAYER, *J.* 1858, 540). Koagulirtes Hühnereiweifs (1 Thl.) zerfällt, bei $1\frac{1}{2}$—2 stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (6—8 Thle. H_2O, $\frac{1}{5}$ Thl. H_2SO_4), in unlösliches Hemiproteïn, lösliches Hemialbumin, wenig einer Säure $C_{24}H_{40}N_6O_{15}$ und Glykose (?) (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 23, 161). Die Hälfte des Eiweifses wandelt sich in Hemiproteïn um; dieses ist amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es hat eine ähnliche Zusammensetzung wie Eiweifs und zeigt auch die allgemeinen Reaktionen der Albuminate. Es verbindet sich mit Basen und Säuren. Von verdünnter Schwefelsäure wird es, beim Kochen, sehr langsam angegriffen und in Hemiproteïdin $C_{24}H_{42}N_6O_{12} + H_2O$ umgewandelt. Dieser Körper ist amorph, löst sich in Wasser und Alkohol und wird durch Quecksilbernitrat gefällt. Das Hemialbumin $C_{24}H_{40}N_6O_{10}$ ist löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Es giebt nicht die Proteïnreaktionen. — Bei längerem Kochen von (thierischen) Albuminaten mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Leucin, Tyrosin und Asparaginsäure (KREUSLER, *Z.* 1870, 93); eben diese Stoffe, und aufserdem Glutaminsäure, werden beim Kochen von Pflanzenalbuminaten mit verdünnter Schwefelsäure erhalten (RITTHAUSEN, *Z.* 1868, 528; 1870, 126). Ausbeute an Leucin und Tyrosin: ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* 1859, 596. Von Salzsäure werden die Albuminate zunächst in Syntonin umgewandelt. Beim Kochen von Albumin, Pflanzeneiweifs, Caseïn und Legumin mit Salzsäure und Zinnchlorür entstehen Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, NH_3 (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 169, 150) und optisch-aktive Phenylamidopropionsäure (E. SCHULZE, *J. pr.* [2] 20, 410; *H.* 9, 76). Daneben werden noch 2 Basen gebildet, aber weder CO_2, noch Oxalsäure oder Essigsäure (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 39, 425). Die Basen liefern die Salze: $C_7H_{12}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$ und $C_8H_{14}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 120° wird aus diesen Basen CO_2 abgespalten (DRECHSEL). — Durch Kochen mit Kalilauge werden die Albuminate zersetzt unter Bildung von Schwefelkalium (LIEBIG, *A.* 57, 132; LASKOWSKY, *A.* 58, 129). Bei längerem Kochen mit Kalilauge liefern die Albuminate Peptone, identisch mit jenen, welche bei der Einwirkung von verdünnten Säuren oder Fermenten (Magen- oder Pankreassaft) entstehen (KÜHNE, *B.* 8, 209). Beim Schmelzen von Albuminaten mit Kali entstehen Indol (KÜHNE), Leucin, NH_3, Essigsäure, viel Buttersäure, Valeriansäure, Phenol, Pyrrol und Skatol (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 99; vgl. Albumin S. 1264). — Beim Erhitzen von Albumin mit gesättigtem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohr auf 130° werden gebildet: NH_3, CO_2, Oxalsäure, wenig SO_2, Essigsäure, Pyrrol, Homologe des Pyrrols, ein flüchtiges Oel C_4H_6O, Leucin, Tyrosin, wenig Alanin, Homologe des Alanins ($C_4H_9NO_2$ bis $C_7H_{15}NO_2$), Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glutiminsäure $C_5H_7NO_3$, Leuceïne, Tyroleucin, Glykoproteïne, Spuren von Milchsäure und Bernsteinsäure, Amidosäuren $C_nH_{2n-1}NO_3$, $C_nH_{2n}N_2O_5$, $C_nH_{2n-4}N_2O_6$ (SCHÜTZENBERGER, *A. ch.* [5] 16, 289). Erhitzt man das Gemenge von Eiweifs und Barythydrat auf 180°, so kann die Quantität der gebildeten Produkte durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: $C_{240}H_{387}N_{65}S_3O_{75} + 60H_2O = 16NH_3 + 3CO_2 + 4C_2H_2O_4$ (Oxalsäure) $+ 4C_2H_4O_2$ (Essigsäure) $+ S_3 + C_{221}H_{435}N_{49}O_{105}$ und $C_{221}H_{435}N_{49}O_{105} = C_9H_{11}NO_3$ (Tyrosin) $+ 3C_9H_{16}N_2O_6$ (Amidosäuren) $+ 3C_9H_{20}N_2O_4$ (Leucine) $+ 2C_7H_{14}N_2O_4 + 16C_9H_{18}N_2O_4$. Bei 250° ist die Spaltung: $C_{240}H_{387}N_{65}S_3O_{78} + 62H_2O = 17NH_3 + 6C_2H_2O_4 + 5C_2H_4O_2 + 3CO_2 + S_3 +$

$C_{215}H_{428}N_{48}O_{97}$. Die Leuceïne $C_nH_{2n-1}NO_2$ bestehen wesentlich aus Caproleuceïn $C_6H_{11}NO_2$. Dieses bildet Krystallkörner, schmeckt süfs, löst sich in Wasser leichter als Leucin; löst sich in kochendem Alkohol. Tyroleucin $C_7H_{11}NO_2$ bildet matte Krystallkugeln. Es löst sich in 20 Thln. Wasser bei 15°, wenig in Alkohol. Zerfällt bei 250 bis 280° in CO_2, Collidin $C_8H_{11}N$ (?) und einen Körper C_7H_9NO (?). Die Leuceïne sind esterartige Verbindungen von Proteïnsäure $C_8H_{14}N_2O_5$ und Glykoproteïn $C_8H_{16}N_2O_4$ (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1885, 1779). Die Spaltung des Eiweifses durch Baryt erfolgt dann nach der Gleichung: $C_{29}H_{48}N_8O_{10} + 7H_2O = C_6H_{13}NO_2$ (Leucin) $+ C_5H_{11}NO_2$ (Amidovaleriansäure) $+ C_8H_{14}N_2O_5$ (Proteïnsäure) $+ C_8H_{16}N_2O_4$ (Glykoproteïn) $+ C_2H_2O_4$ (Oxalsäure) $+ 2NH_3$. Die Glykoproteïne (s. d.) $C_nH_{2n}N_2O_4$ ($n = 7—12$) krystallisiren schwer, lösen sich sehr leicht in Wasser, fast gar nicht in kaltem Alkohol und schmecken süfs. Bei der Zersetzung der Albuminate durch Baryt entstehen optisch-inaktive Amidosäuren (S. 1260 die Spaltung der Albuminate durch salzsaures Zinnchlorür) (E. SCHULZE, *H.* 9, 125). Der von SCHÜTZENBERGER als Tyroleucin bezeichnete Körper enthält Phenylamidopropionsäure (SCHULZE). NASSE (*J.* 1873, 836) bestimmte die Quantitäten Ammoniak, welche beim Kochen von Albuminaten mit Barytwasser entstehen. Durch lösliche Fermente gehen die Albuminate in Peptone über. — Verhalten der Albuminate gegen Aethylschwefelsäure: KNOP, *Z.* 1868, 242; *B.* 3, 613 u. 969.

Die Albuminate sind eminent fäulnissfähig, namentlich in Gegenwart von Wasser und geformter Fermente (Bakterien u. s. w.). Der geeignetste Fäulnisserreger ist die Pankreasdrüse. Bei der Fäulniss von Albuminaten entstehen zunächst Peptone, Leucin und Tyrosin (BOPP, *A.* 69, 30), dann NH_3, H_2S, CO_2, H_2SO_4, Buttersäure, Valeriansäure (ILJENKO, *A.* 63, 264; NENCKI, *J. Th.* 1876, 32), (die Valeriansäure in Folge der Fäulniss von anfangs gebildetem Leucin [BOPP]), Indol (NENCKI, *B.* 9, 300), Skatol (SECRETAN, *J.* 1876, 853). Bei fortschreitender Fäulniss verschwindet das Tyrosin, und tritt dafür Phenol auf (BAUMANN, *B.* 10, 685). Bei der Pankreasfäulniss von Eiweifs, Fleisch und Hornsubstanz erhielten E. u. H. SALKOWSKI (*B.* 12, 107) Buttersäure, Valeriansäure und Hydrozimmtsäure, ferner Phenol, Indol, Skatol, Palmitinsäure, Oelsäure, Bernsteinsäure, α-Toluylsäure und ein schwefelhaltiges, flüchtiges Oel (*B.* 12, 649). Wolle gab bei der Pankreasfäulniss, unter anderem, α-Toluylsäure und p-Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_3$. Bei der Fäulniss von Pferdelebern mit Flussschlamm (aus der Panke) beobachteten BAUMANN und BRIEGER (*H.* 3, 149) die Bildung von o- und p-Kresol. Bei Luftabschluss verläuft die Fäulniss der Albuminate viel langsamer, liefert aber ähnliche Produkte (JEANNERET, *J. pr.* [2] 15, 353). Bedingungen, unter welchen sich die aromatischen Verbindungen bei der Fäulniss von Eiweifs bilden: BRIEGER, *H.* 3, 134. Bei der Fäulniss von Albuminaten durch Bakterien entstehen: CO_2, NH_3, Trimethylamin, Phenol, Skatol, flüchtige Fettsäuren (Ameisensäure, Buttersäure, Valeriansäure, Palmitinsäure, Akrylsäure, Crotonsäure), Glykolsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, eine Amidostearinsäure (?) $C_{18}H_{37}NO_2$ (die in Nadeln krystallisirt, bei 63° schmilzt und bei 140° in das Anhydrid $C_{18}H_{35}NO$ übergeht); eine in Blättchen krystallisirende, in Aether lösliche, in Wasser unlösliche Säure $C_8H_{20}N_2O_3$, Basen (Hydrocollidin $C_8H_{13}N$?), eine in Blättchen krystallisirende Substanz $C_{11}H_{26}N_2O_6$ und eine syrupförmige Säure $C_9H_{15}NO_4$ (GAUTIER, ETARD, *J. Th.* 1882, 413). Produkte der Fäulniss von Albuminaten: GAUTIER, ETARD, *J.* 1883, 1378. Bei der Fäulniss von Serumalbumin durch anaërobe Mikroben entstehen Phenylpropionsäure, Hydroparacumarsäure, Skatolessigsäure $C_{11}H_{11}NO_2$, Leucin und Methylmerkaptan $CH_3.SH$ (NENCKI, *M.* 10, 506, 526). — Aus den menschlichen Excrementen können dieselben (flüchtigen) Stoffe isolirt werden, welche auch bei der Fäulniss von Albuminaten entstehen: viel Essigsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, wenig Valeriansäure und Capronsäure, Indol, Skatol und Phenol (BRIEGER, *J. pr.* [2] 17, 124).

Reaktionen der Albuminate. Beim Erhitzen mit mäfsig starker Salpetersäure scheiden sich gelbe Flocken von Xanthoproteïnsäure (s. S. 1260) ab, die sich in Alkalien mit orangerother Farbe lösen (MULDER). — Beim Erhitzen mit einer salpetrige Säure haltenden Lösung von Quecksilbernitrat, erhalten durch Auflösen von 1 Thl. Quecksilber in 1 Thl. HNO_3 und 4½ Thln. Wasser, entsteht eine intensiv rothe Färbung (MILLON, *A.* 72, 349). — Beim Erwärmen von Albuminaten mit koncentrirter Salzsäure färbt sich die Lösung violett. Auch beim Behandeln mit Vitriolöl und dann mit Zuckerlösung tritt eine rothe Färbung ein, die in violettroth übergeht (MAX SCHULTZE, *A.* 71, 266). — Eine eisessigsaure Albuminatlösung (oder Peptonlösung) nimmt auf Zusatz von Vitriolöl eine violette Farbe und schwache Fluorescenz an und zeigt einen Absorptionsstreifen zwischen den FRAUNHOFER'schen Linien b und F (charakeristisch) (ADAMKIEWICZ, *B.* 18, 162), von gebildeten Urobilin herrührend. Bemerkungen über Reaktionen auf Albuminate: E. SALKOWSKI, *H.* 12, 215.

Behandelt man Albuminate mit Kupfervitriol und Kalilauge, so entsteht eine tief veilchenblaue Färbung (PIOTROWSKI, *J.* 1857, 534; vgl. BRÜCKE, *Z.* 1871, 61). Es

bilden sich bei dieser Reaktion Kupferoxydverbindungen der Albuminate, die blau sind und sich mit röthlichvioletter Farbe in Kalilauge unzersetzt lösen. Durch Säuren werden sie aus diesen Lösungen gefällt; überschüssige Säure entzieht ihnen alles CuO. Hat man genügend Kupfervitriol und Kali angewandt, so ist die Fällung der Albuminate eine vollständige (quantitative Abscheidung der Albuminate). Auch aus der alkoholischen Lösung werden die Kupferverbindungen, durch vorsichtiges Neutralisiren, völlig ausgefällt. Die Zusammensetzung der Niederschläge ist eine schwankende, je nach der Natur des Albuminates (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 5, 215; 7, 361). — Albuminate, die viermal mit Alkohol ausgekocht und dann mit Aether gewaschen sind, färben sich, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure (spec. Gew. = 1,196), tief violettblau. Die Reaktion gelingt mit Albuminaten, Globulin und Syntonin, aber nicht mit Hämoglobin, Chondrin und Keratin (S. LIEBERMANN, *J. Th.* 1887, 9).

Versetzt man ein Albuminat mit 2—3 Tropfen einer verdünnten, alkoholischen Lösung von Benzaldehyd, hierauf mit ziemlich viel Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) und 1 Tropfen schwefelsaurem Eisenoxyd, so erfolgt nach einigem Stehen, sofort beim Erwärmen, eine dunkelblaue Färbung (REICHL, *M.* 10, 317).

Die Albuminate werden durch Tannin gefällt. Die Niederschläge sind in Wasser und Kochsalzlösung ganz unlöslich, lösen sich aber leicht unzersetzt in kalihaltigem Wasser (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 26, 505). Die Albuminate werden durch Glaubersalz und Ammoniumsulfat völlig ausgefällt. Ebenso durch Trichloressigsäure und durch essigsaures Uranoxyd. Der Uranniederschlag löst sich etwas in Wasser, leicht in Mineralsäuren, in Essigsäure von 2 % (KOWALEWSKY, *Fr.* 24, 551). PALM (*Fr.* 26, 37) empfiehlt zur völligen Ausfällung der Albuminate alkoholische Lösungen von basischem Ferriacetat, basischem Kupferacetat, Bleiessig oder $PbCl_2$. Als empfindlichstes Reagenz ergab sich ihm eine wässerige Lösung von frisch gefälltem Bleioxydhydrat (s. u.).

Alkalische Albumin- oder Peptonlösungen werden durch p-Diazobenzolsulfonsäure braunroth gefärbt. Fügt man zur Lösung Natriumamalgam oder Zinkstaub, so wird die Lösung fuchsinroth, wie bei der Reaktion der Aldehyde mit Diazobenzolsulfonsäure (S. 1225), und die Lösung zeigt auch das gleiche Absorptionsspektrum (PETRI, *H.* 8, 294).

Bestimmung der Albuminate. Die Hauptmenge der gelösten Albuminate wird durch Kochen niedergeschlagen. Ist hierbei die Lösung alkalisch, so muss sie zuvor durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure (oder Salpetersäure) neutralisirt werden. Die kleine Menge nicht gefällten Albuminates wird durch Kochen mit Bleioxydhyrat völlig nieder geschlagen (HOFMEISTER, *H.* 2, 288). — Albuminate werden durch eine mit Essigsäure oder Phosphorsäure stark angesäuerte Lösung von wolframsaurem Natrium völlig gefällt (SONNENSCHEIN, *Fr.* 12, 344). Die erhaltenen Niederschläge sind in angesäuertem Wasser unlöslich, lösen sich aber in Alkalien. Handelt es sich um eine Wegschaffung von Albuminaten, um eine Lösung anderweit zu untersuchen, so nimmt man die Lösung in, durch H_2SO_4, angesäuerter Lösung mit Phosphorwolframsäure vor. Der Ueberschuss des Reagenzes kann dann leicht durch Baryt entfernt werden. — Die Albuminate können durch Fällen mit Kupferoxydhydrat quantitativ bestimmt werden (STUTZER, *B.* 13, 251). Ein hierzu geeignetes Präparat erhält man durch Fällen einer mit $2\frac{1}{2}$ ccm Glycerin versetzten Lösung von 100 g Kupfervitriol in 5 l Wasser durch eine genügende Menge NaOH, gelöst in $1\frac{1}{2}$ l Wasser. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Glycerinwasser (5 ccm Glycerin, 1 l Wasser) zerrieben und dann mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird unter wenig Wasser, dem man 10 ccm Glycerin zugemischt hat, aufbewahrt (FASSBENDER, *B.* 13, 1822). Die Fällung der Albuminate durch Kupferoxyd, Tannin oder Phosphorwolframsäure ist eine vollständige (SEBELIEN, *H.* 13, 150). — Aehnlich wie die Alkaloïde werden auch die Albuminate durch eine Lösung von Jodwismuthkalium vollständig gefällt. — Die Albuminate werden aus eisessigsaurer Lösung völlig gefällt durch Kaliumplatincyanür (SCHWARZENBACH, *A.* 133, 186). Die Niederschläge sind im Ueberschusse des Fällungsmittels ziemlich leicht löslich; von H_2S werden sie nicht zersetzt. Sie enthalten, aufser Platin, keine feuerbeständigen Aschenbestandtheile. Ihre Zusammensetzung ist eine sehr schwankende; der Platingehalt ist im Caseïnniederschlag doppelt so grofs wie im Albuminniederschlage. Auch die Niederschläge selbst werden, beim Waschen mit Wasser, theilweise zersetzt (DIAKONOW, *Z.* 1868, 67; FUCHS, *Fr.* 9, 397). Nach DIAKONOW kann aber Kaliumplatincyanür zur Unterscheidung der löslichen Albuminate von den unlöslichen benutzt werden. FUCHS erhielt übereinstimmende Zahlen durch Fällen der Albuminate mit Platinchlorid und Trocknen der Niederschläge bei 50°. — Albuminate werden aus schwachsaurer Lösung durch Kaliumxanthogenat völlig gefällt; die gefällte Lösung muss schwach sauer gehalten werden (ZÖLLER, *B.* 13, 1062) (Anwendung der Xanthogensäure zum Conserviren von Nahrungsmitteln u. s. w.). — Salicylsäure verbindet sich mit Albuminaten nach der Formel $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.2C_7H_6O_3$.

Von der Eiweifsverbindung lösen 1000 Thle. Wasser bei 40° 0,0514 Thle. und bei 100° 0,08 Thle. (FARSKY, *J.* 1876, 854).

Bestimmung des Albumins im Harn. Man fällt das Albumin durch Erhitzen des angesäuerten Harnes, filtrirt es ab, wäscht und bringt es in ein Pyknometer, das man mit Wasser anfüllt und wägt. Ist d = die Differenz des mit Wasser und Albumin und des nur mit Wasser gefüllten Pyknometers, so ist die Menge des Albumins $= \frac{d.1,314}{0,314}$ (BORNHARDT, *Fr.* 16, 124). — Gewichtsanalytische Bestimmung: SCHAUMANN, *Fr.* 27, 635. Titriren des angesäuerten Harns (100 ccm Harn, 2 ccm Essigsäure) mit einer Lösung von 1,35 g $HgCl_2$ und 3,22 g KJ in 100 ccm Wasser: TANRET, *Fr.* 17, 525. Bestimmung vermittels des ESBACH'schen Albuminimeters (*J. Th.* 1874, 218): GUTTMANN, *J. Th.* 1886, 175.

Bestimmung der Albuminate in der Milch siehe Caseïn.

Verbrennungswärme der Albuminate: 1 g der verschiedensten Albuminate entwickelt 5567 Cal. (im Mittel) (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 282).

Die Zusammensetzung der Albuminate wird meist ausgedrückt durch die Formel von LIEBERKÜHN (*J.* 1852, 692) $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$, welche verlangt: C = 53,6%; H = 7,0%; N = 15,6%; S = 2,0% (Molekulargew. = 1612). HARNACK (*H.* 5, 208) giebt die Formel $C_{204}H_{322}N_{52}O_{66}S_2$, welche verlangt: C = 53,0%; H = 7,0%; N = 15,8%; S = 1,4% (Molekulargew. = 4618). — Der Formel von LIEBERKÜHN entsprechen, in der That, die bei der Analyse von Albuminaten erhaltenen Mittelzahlen, doch finden erhebliche Schwankungen im Kohlenstoff- und besonders im Stickstoffgehalt statt.

Reindarstellung und Eigenschaften der Albuminate: DUMAS, CAHOURS, *A. ch.* [3] 6, 385; — HOPPE-SEYLER, *J.* 1864, 614; — COMMAILLE, *J.* 1866, 710; — BRITTNER, *J.* 1872, 789.

Albuminate der Pflanze: RITTHAUSEN, Eiweifskörper der Getreidearten u. s. w. Bonn, 1872. — SACHSSE, Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen. Leipzig, 1880.

Dem Albumin der Algen kommt nach LÖW (*J. Th.* 1883, 5; vgl. 1881, 391; 1882, 380) die Formel $C_{144}H_{270}N_{34}SO_{48}$ zu. Durch Behandeln der Algen mit $AgNO_3$ erhält man ein in NH_3 lösliches Silbersalz $C_{144}H_{222}N_{26}SO_{66}.Ag_{16}$, welches aus der ammoniakalischen Lösung, durch verdünnte H_2SO_4, in rothbraunen Flocken gefällt wird.

1. **Albumin** (Eiweifs) $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$.

1. **Eieralbumin** *Vorkommen.* Findet sich, in Häuten eingeschlossen, im Hühnerei. Wird das Eiweifs mit Wasser geschlagen, so schlagen sich die Häute nieder und man erhält eine wässerige Albuminlösung, die sehr schwach alkalisch reagirt und linksdrehend ist. Beim Erwärmen auf etwa 72—73° gerinnt die Eiweifslösung und scheidet alles Albumin ab. — *Darstellung.* Um ein völlig aschefreies Albumin zu erhalten, wird eine filtrirte, wässerige Eiweifslösung mit Bleiessig gefällt, der gewaschene Niederschlag in Wasser vertheilt und, in der Kälte, durch CO_2 zerlegt. Aus der Lösung entfernt man eine Spur gelösten Bleies durch H_2S und verdampft bei 50° (WÜRTZ, *Berz. Jahresb.* 25, 874). Es hinterbleibt ein in Wasser lösliches Albumin, das sauer reagirt und bei 63° vollständig gerinnt. Das Koagulum hat dieselbe Zusammensetzung wie das lösliche Albumin, es reagirt ebenfalls sauer und treibt, beim Erwärmen mit Sadalösung, CO_2 aus. — GAUTIER und ALEXANDROWITSCH (*Bl.* 26, 2) verdünnen Hühnereiweifs mit dem gleichen Volumen Wasser und digeriren die Lösung mit $Pb(OH)_2$, bis dieses sich gröfstentheils gelöst hat. Die Lösung wird dann durch frisches Eiweifs gefällt, der Niederschlag durch CO_2 entbleit und die Lösung durch H_2S gefällt. Das erhaltene Albumin hält aber dann noch ½% Asche, wesentlich aus Calciumphosphat bestehend. — Nach GRAHAM (*A.* 121, 61) wird eine essigsaure Eiweifslösung der Dialyse unterworfen. Es hinterbleibt im Dialysator eine Lösung von aschefreiem Albumin. ARONSTEIN (*Fr.* 13, 71) fand GRAHAM's Angaben bestätigt, doch soll das reine Albumin weder durch Erhitzen, noch durch Alkohol oder Aether gefällt werden. Nach HEYNSIUS (*J. Th.* 1874, 14) kann durch Dialyse kein aschefreies Albumin bereitet werden, auch koaguliren die Lösungen beim Erhitzen stets. Man befreit Hühnereiweifs, durch Sättigen mit $MgSO_4$ bei 20°, vom Paraglobulin, fällt dann durch Na_2SO_4 bei 20° das Albumin und reinigt dieses durch wiederholtes Lösen in Wasser und Aussalzen. Dann wird es in Wasser gelöst, die Lösung dialysirt und hierauf bei 40—50° verdunstet (STARKE, *J. Th.* 1881, 17). Ebenso verfährt MICHAILOW (*Ж.* 16, 175), nur bewirkt er die Fällung durch Ammoniumsulfat. Die durch Dialyse gereinigte Albuminlösung koncentrirt man durch wiederholtes Gefrieren und Aufthauen.

Zuammensetzung von Albumin aus Hühnereiern:

	CAHOURS, DUMAS	WÜRTZ	BRITTNER	SCHÜTZENBERGER (*A. ch.* [5] 16, 306)
C	53,4	52,8	54,0	52,8
H	7,1	7,1	7,0	7,2
N	15,8	15,6	16,6	16,6
S	—	—	1,6	-

	HAMMERSTEN (*J. Th.* 1881, 19)	HAMMARSTEN (*H.* 9, 304)	LÖW (*J.* 1883, 1383)
C	52,25	—	—
H	6,90	—	-
N	15,25	—	
S	1,93	1,67	1,7 – 1,8

Aus der Zusammensetzung der Kupfer- und Silbersalze folgert LÖW (*J.* 1883, 1383), **dass dem Albumin die Formel $(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_8$ zukommt.**

Das Drehungsvermögen des Eieralbumins ist unabhängig von der Koncentration und beträgt $[\alpha]_D = -35,5^0$ und bei Zusatz von Salzsäure = $-37,7^0$ (HOPPE). Für die wässerige Lösung des reinen Albumins fand STARKE: $[\alpha]_D = -37,79^0$. Die Eiweifslösung giebt mit überschüssiger, koncentrirter Salzsäure einen in rauchender Salzsäure schwer löslichen Niederschlag. Koncentrtrte, überschüssige Kalilauge erzeugt einen gelatinösen Niederschlag. Durch Alkohol und Aether werden Albuminlösungen zum Gerinnen gebracht, ebenso durch Erwärmen. Eine 1—3procentige Albuminlösung gerinnt bei 56° (STARKE). Mit steigender Verdünnung steigt die Gerinnungstemperatur. Einfluss verschiedener Salzlösungen auf die Temperatur der Eiweifsgerinnung: VARENNE, *Bl.* 45, 427. Koagulation des Albumins: ROSENBERG, *J. Th.* 1883, 20. Verhalten von Albumin gegen Salze der Alkalien und Erden: HEYNSIUS, *J. Th.* 1884, 6. Wird eine Albuminlösung bei 40° im Vakuum verdunstet, so resultirt ein gelatinöses Albumin, das von Pepsin nicht verdaut wird, äufsert leicht aber durch Trypsin (SETSCHENOW, *Ж.* 19, 677). Erwärmt man eine einprocentige, wässerige Albuminlösung auf 80°, so gerinnt nur ein kleiner Theil des Albumins. Die filtrirte Lösung verhält sich vielfach wie eine Caseïnlösung: 1. sie wird durch Essigsäure gefällt; der Niederschlag löst sich in überschüssiger Säure. — 2. Die Lösung wird, in der Kälte, durch CO_2 gefällt; der Niederschlag löst sich wieder beim darauffolgenden Durchleiten von Luft. In Gegenwart von Na_2HPO_4 wird aber die Lösung, durch CO_2, nicht gefällt. Der durch CO_2 hervorgebrachte Niederschlag ist unlöslich in Kochsalzlösung (GRIMAUX, *Bl.* 42, 79). — Eiweifslösungen werden von Metaphosphorsäure gefällt, nicht aber von Pyro- oder Orthophosphorsäure (BERZELIUS). Albumin wird durch Mononatriumphosphat NaH_2PO_4 gefällt und durch Dinatriumphosphat Na_2HPO_4 wieder in Lösung gebracht (SOXHLET, *J. pr.* [2] 6, 9). Organische Säuren (Essigsäure u. s. w.) fällen Albuminlösungen nur bei Gegenwart von Alkalisalzen ($NaCl$, Na_2SO_4,KNO_3). Bei der Oxydation von Albumin mit $KMnO_4$ entsteht Oxyprotsulfonsäure sehr wenig Guanidin (F. LOSSEN, *A.* 201, 369), u. s. w. (s. S. 1260). Albuminlösungen werden durch Taurocholsäure quantitativ ausgefällt (MALY, *M.* 4, 103); sie werden von Glykocholsäure nicht gefällt. Wasserstoffsuperoxyd erzeugt in einer Albuminlösung, in der Kälte, allmählich einen caseïnartigen Körper, Pepton und Propepton (CHANDELON, *B.* 17, 2143). Ueber das Verhalten von Eiweifs gegen H_2O_2 vgl. dagegen WURSTER, *B.* 20, 263. Bei der Elektrolyse einer wässerigen, schwach angesäuerten Eiweifslösung entstehen Syntonin, Pepton und Propepton (CHANDELON). Beim Schmelzen von Albumin mit Kali entstehen: Phenol, Indol, Skatol, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure und p-Oxybenzoësäure (MALY, *M.* 6, 140; s. S. 1260).

Nach ARONSTEIN findet sich im Hühnereiweifs, aufser dem Albumin, noch in Wasser unlösliches Paraglobulin, das durch die Krystalloïde des Hühnereiweifs in Lösung gehalten wird. Nach DANILEWSKY (*Ж.* 12, 106; *J. Th.* 1882, 14) enthält das Hühnereiweifs zwei Proteïnstoffe: α- und β-Albumin. Frische Eier enthalten nur α-Albumin mit 2 % Schwefel. Es wird aus dem Hühnereiweifs durch das 2—3fache Volumen Wasser gefällt. Der Niederschlag reagirt nicht sauer. Seine Lösung in sehr verdünnten Alkalien ist inaktiv. Beim Erwärmen mit 1—2procentiger Natronlauge und etwas PbO wird nur ein Theil des Schwefels als Schwefelmetall abgeschieden. Salzsäure (von 0,1—0,5 %) wirkt selbst bei 40—60° kaum ein.

β-Albumin findet sich in alten Eiern und nimmt beim Aufbewahren derselben zu. Es wird nur durch sehr viel Wasser und einiges Neutralisiren des Alkalis gefällt. Schwefelgehalt: 1,55—1,68 %. Leicht löslich in sehr verdünnten Alkalien; die Lösungen sind linksdrehend. Das gefällte β-Albumin reagirt sehr schwach sauer. Löst sich allmählich

bei 40—60° in Salzsäure (von 0,1—0,5 %). Bleibt α-Albumin einige Zeit mit Natronlauge (von 0,2%) bei 14—16° stehen, so geht es in β-Albumin über, indem gleichzeitig ein Theil α-Albumin zerlegt wird, unter Bildung von Na_2S u. s. w. Durch stärkere Natronlauge (0,2—2 %) zerfällt das β-Albumin in Protalbinkörper und Peptone. Durch Behandeln mit Alkohol oder Lab, in Gegenwart von Kalk und etwas Phosphorsäure, kann Protalbin wieder in β- und dann in α-Albumin umgewandelt werden (D.).

Specifisches Gewicht der Albuminlösungen bei 17,5° (WITZ, *J.* 1876, 856).

% Albumin	Spec. Gew.	% Albumin	Spec. Gew.	% Albumin	Spec. Gew.
1	1,0026	15	1,0384	35	1,0919
3	1,0078	20	1,0515	40	1,1058
5	1,0130	25	1,0644	50	1,1352
10	1,0261	30	1,0780	55	1,1511.

(Die obigen Angaben beziehen sich auf Albumin mit 15 % hygroskopischer Feuchtigkeit.) Analyse der Eier verschiedener Thiere: VALENCIENNES, FRÉMY, *J.* 1854, 684. — Analyse des Eidotters: PARKE, *Z.* 1868, 157; Farbstoff des Eigelbs: STÄDELER, *J.* 1867, 415. — Verschiedenes Eiweiſs in Vogeleiern: TARCHANOW, *J. Th.* 1883, 11; 1886, 11.

Verbindungen des Albumins mit Basen: LIEBERKÜHN, *J.* 1852, 692; CHITTENDEN, WHITEHOUSE, *J. Th.* 1887, 11. Auf der Bildung der unlöslichen Verbindungen mit Kalk u. s. w. beruht die Darstellung von Kitten aus Eiweiſs oder frischem Käse und Kalk — Verhalten des Albumins gegen Mineralsäuren und Alkalien: ROLLET, *J. Th.* 1881, 3; KIESERITZKY, *J. Th.* 1882, 6; AL. ROSENBERG, *J. Th.* 1883, 19. — $K_2O.C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ (bei 130°). *Darstellung.* Man fällt Eiweiſslösungen durch koncentrirte Kalilauge und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser. — Löst sich in kochendem Wasser und Alkohol mit neutraler Reaktion. Ist, nach dem Trocknen, unlöslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung verhält sich wie eine Caseïnlösung, d. h. sie scheidet beim Erhitzen koagulirtes Albumin in Häuten ab. Durch Essigsäure wird aus dem Kalisalz Albumin gefällt, das sich in überschüssiger Essigsäure löst und aschenfrei ist. Die Lösung des Kalisalzes giebt mit Metallsalzen Niederschläge, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind. — $BaO.(C_{72}H_{112}N_{18}O_{22})_2.H_2O$. — $ZnO.C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$. — Eisenoxydsalze: BUCHNER, *J.* 1882, 1135. — $CuO.C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$. — $Ag_2O.(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_2.H_2O$. — $Ag_2O.(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22})_4$ (FUCHS, *Fr.* 9, 397). — Verhalten von Silberalbuminat gegen ammoniakalische Silberlösung: LÖW, *B.* 16, 2707. — Aus einer angesäuerten Eiweiſslösung wird durch $PtCl_4$ ein Niederschlag erhalten, der, bei 50° getrocknet, konstant 8,1 % Platin enthält (FUCHS, *Fr.* 9, 398). — $(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.HCN)_2.Pt(CN)_2$. Kleisterartiger Niederschlag, der sich bald zu Flocken zusammenballt (SCHWARZENBACH, *A.* 133, 189). Die Zusammensetzung des Niederschlages ist keine konstante (DIAKONOW, *Z.* 1868, 68); durch Waschen wird der Niederschlag zersetzt (FUCHS, *Fr.* 9, 397).

Durch Fällen einer neutralen Albuminlösung mit Kupfersalz erhielt HARNACK (*H.* 5, 200) hellblaugrüne Niederschläge, die, je nachdem Albumin oder Kupfersalz im Ueberschuss angewendet wurde, den Formeln $Cu.C_{204}H_{320}H_{52}O_{66}S_2$ und $Cu_2.C_{204}H_{318}N_{52}O_{66}S_2$ entsprachen. Sie lösten sich sehr leicht in verdünnten Säuren mit hellgrüner Farbe und in Kali oder Soda mit dunkelvioletter Farbe. Aus der Lösung in Soda wurden sie durch Säuren unverändert und frei von anderen Metallen (auſser Kupfer) niedergeschlagen. Dem Niederschlage, welchen $PtCl_4$ in Eiweiſslösung bewirkt, ertheilt HARNACK die Formel $Pt_2.C_{204}H_{314}N_{52}O_{66}S_2$.

Durch Zusammenbringen einer durch Dialyse gereinigten Albuminlösung mit Säuren entstehen gelatinöse Niederschläge: $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.2HCl$, — $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.2HNO_3$, — $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.H_2SO_4$, — $3C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.2H_3PO_4$ (JOHNSON, *J.* 1874, 889). — Essigsaures Albumin: LEHMANN, *Z.* 1866, 413.

Chloraleiweiſs. Eiweiſs verbindet sich mit Chloralhydrat nach der Gleichung $2C_2HCl_3O.H_2O + C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} — H_2O$ (PERSONNE, *J.* 1874, 507). Nach BYASSON (*J.* 1874, 892) enthält der Niederschlag, welchen Chloral in Eiweiſslösungen bewirkt, nur mechanisch beigemengtes Chloral, das durch Alkohol weggewaschen werden kann.

Albumincyanid $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.(CN)_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine wässerige Albuminlösung (LÖW, *J. pr.* [2] 16, 63). Nur ein Theil der Verbindung fällt aus, der Rest kann durch Essigsäure niedergeschlagen werden. — Liefert, beim Kochen mit Kali, NH_3 und Oxalsäure.

Bei längerem Einleiten von Cyan in Albuminlösung fällt die **Verbindung** $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.(CN)_8 + 16H_2O$ aus. Dieselbe löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Beim Kochen mit sehr verdünnter Natronlauge wird sie in NH_3, CO_2, Essigsäure und Cyalbidin $C_{76}H_{112}N_{22}SO_{26}$ gespalten. Man übersättigt die Lösung mit Essigsäure und filtrirt kochendheiſs. Beim Erkalten scheidet sich Cyalbidin als ein gelbes, in Alkalien lösliches Pulver aus.

Bei sehr langer Einwirkung von Cyan auf Albumin bildet sich aufserdem noch Oxamoïdin $C_{14}H_{23}N_{11}O_{10}$. Es wird aus den mit Essigsäure versetzten Filtraten von der Darstellung des Albumincyanids durch Verdunsten derselben gewonnen. Es löst sich schwer in Alkohol und kaltem Wasser und giebt, beim Kochen mit Natronlauge, viel NH_3 und Oxalsäure (Löw).

Trinitroalbumin $C_{72}H_{103}(NO_2)_3N_{18}SO_{22}$. *Darstellung.* Man trägt trockenes, pulverisirtes Albumin in die 14—16 fache Menge höchst koncentrirter, von salpetriger Säure freier Salpetersäure unter Abkühlen ein und wäscht die erhaltene, gelatinöse Masse nach 10—15 Minuten mit Wasser (Löw, *J. pr.* [2] 5, 433 und Privatmittheilung). — Hellgelb; unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether; löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure. Liefert ein in Wasser und Alkohol unlösliches, aber in Kalkwasser lösliches Calciumsalz.

Oxytrinitroalbumin $C_{72}H_{103}(NO_2)_3N_{16}SO_{32}$. Entsteht, satt Trinitroalbumin, wenn die Lösung von Albumin in HNO_3, vor dem Verdünnen mit Wasser, einige Stunden stehen bleibt (Löw). — Dunkelgelbes Pulver; löst sich in Kalkwasser und wird daraus durch Alkohol gefällt. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, kein K_2S.

Albuminsulfonsäure $C_{72}H_{111}N_{18}SO_{22}(SO_3H)$. *Darstellung.* Man reibt 1 Thl. Albumin mit 15 Thln. Vitriolöl an, wäscht die Masse nach 24 Stunden mit Wasser und dann mit warmem Alkohol, löst endlich in kalter, verdünnter Natronlauge und fällt mit Essigsäure (Löw, *J. pr.* [2] 3, 185). — Weifses Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Natron, äufserst langsam in NH_3.

Hexanitroalbuminsulfonsäure $C_{72}H_{105}(NO_2)_6N_{18}SO_{22}.(SO_3H)$. *Darstellung.* Durch Eintragen von 30 g Albumin in ein Gemisch von 90 ccm rauchender Salpetersäure und 270 ccm Vitriolöl (Löw). — Gelbes Pulver; unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren, löslich in verdünnten Alkalien mit rother Farbe.

Hexamidoalbuminsulfonsäure $C_{72}H_{105}(NH_2)_6N_{18}SO_{22}(SO_3H)$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Hexanitroalbuminsulfonsäure mit $(NH_4)_2S$ (Löw). — Bräunlichgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Alkalien. Unlöslich in verdünnter Salzsäure, löslich in koncentrirter.

2. **Serumalbumin.** *Vorkommen.* Neben Serumglobulin im Blutserum der Wirbelthiere; im Colostrum, Chylus, der Lymphe, in Transsudaten und pathologischen Cystenflüssigkeiten, im Harn bei Nierenkrankheiten. In den Muskeln (zu 1,7—3,4 %) (Demant, *H.* 4, 384). — *Darstellung.* Im Kleinen. Man verdünnt Blutserum oder Hydroceleflüssigkeit mit dem 20 fachen Volumen Wasser und fügt vorsichtig Essigsäure hinzu oder leitet CO_2 ein. Hierdurch wird Serumglobulin (aber nicht vollständig) gefällt. Das Filtrat wird bei 40° eingeengt und durch Dialyse gereinigt, oder man fällt es mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch CO_2. — Durch Magnesiasulfat kann das Serumalbumin vollständig vom Serumglobulin befreit werden (Hammarsten, *J. Th.* 1878, 2). Man verfährt wie bei der Darstellung des Eieralbumins (S. 1263), nur führt man die Fällungen durch $MgSO_4$ bei 30° und jene durch Na_2SO_4 bei 40° aus. Die durch Dialyse gereinigte Albuminlösung wird durch Alkohol gefällt, der Niederschlag mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und an der Luft getrocknet (Starke, *J. Th.* 1881, 18). Das so bereitete Albumin hält 0,6—1,8 % Asche. Verfahren von Johansson, *H.* 9, 317. — Im Grofsen. Albumin findet eine ausgedehnte Anwendung in der Kattundruckerei zum Befestigen der Farben. Je weniger gefärbt dasselbe ist, um so höher steht es im Werthe. Zu seiner Darstellung filtrirt man geronnenes und zerschnittenes Blut auf Drahtsieben und verdunstet das Filtrat in gelinder Wärme. Natürlich ist das Präparat ein Gemenge von Serumalbumin und -globulin. Je weniger Blutkörperchen, Fibrin u. dgl. in das Filtrat gelangen, um so weniger gefärbt ist das Albumin. Die stark gefärbten Rückstände werden als Dünger verwerthet.

Zusammensetzung.

	Dumas, Cahours (bei 140°)	Rüling (*A.* 58, 310) (bei 140°)	Weidenbusch (*A.* 61, 376)	Brittner	Hammarsten (*J. Th.* 1881, 19) [Pleura- (Pferde- exsudat) blut]
C . . .	53,5	53,1	52,6—53,2	53,5	52,25—53,05
H . . .	7,1	7,0	7,3— 7,0	7,1	6,65— 6,85
N . . .	15,8	—	16,5—15,7	15,6	15,88—16,04
S . . .	—	—	1,6— 1,5	1,3	2,3 — 1,8.

Wird aus der wässerigen Lösung nicht gefällt durch CO_2, H_3PO_4, Weinsäure. Koncentrirte Salzsäure erzeugt einen im Ueberschusse der Säuren löslichen Niederschlag. Wird von 1—2 procentiger Essigsäure und von Salzsäure (von $\frac{1}{4}$ %), bei gewöhnlicher

Temperatur, selbst nach vier Wochen nicht verändert (JOHANSSON, *H.* 9, 314). Wird durch Alkohol gefällt, nicht aber durch Aether. Die wässerige Lösung ist linksdrehend; $[\alpha]_D = -56^0$ (HAAS); -62^0 HOPPE); $-57,27^0$ [für Lösungen von Serumalbumin (von Pferden, Rindern und Kaninchen) in salzarmen Flüssigkeiten; FRÉDÉRICQ, *J. Th.* 1880, 171]. Für Serumalbumin von Hunden ist $[\alpha]_D = -43,77^0$ (FRÉDÉRICQ, *Fr.* 21, 306). Für Serumalbumin von Pferden ist $[\alpha]_D = -60,05^0$; für Menschenalbumin (aus Ascites- oder Hydroceleflüssigkeit) = -62 bis $-64,59^0$ (STARKE). (Dieses verschiedene Drehungsvermögen, dazu der abweichende Schwefelgehalt, veranlasst STARKE, das Menschenalbumin für verschieden vom Pferdealbumin zu halten.) Eine 1—1,5procentige, wässerige Lösung von reinem Serumalbumin gerinnt bei etwa 50°; in Gegenwart von 5 % NaCl steigt aber die Gerinnungstemperatur auf 75—80° (STARKE). Je verdünnter eine Albuminlösung ist, um so höher liegt die Gerinnungstemperatur. Säuren und Salze erniedrigen, Alkalien erhöhen die Koagulationstemperatur. Serumalbumin wird durch Alkohol viel schwerer verändert (unlöslich in Wasser gemacht), als Hühneralbumin (STARKE). Verhalten des Serumalbumins: EICHWALD, *J.* 1869, 802; PLOSZ, *J.* 1870, 898.

Nach HALLIBURTON (*J. Th.* 1884, 126) besteht das Serumalbumin aus drei Albuminaten, von denen übrigens im Blutserum mancher Thiere sich nur zwei befinden. Nach Abscheidung des Globulins, durch $MgSO_4$, können die Serumalbuminate vollständig durch Na_2SO_4 gefällt werden. Durch Kaliumacetat und Kaliumphosphat werden die Albuminate aus ihren Lösungen gefällt.

3. **Pflanzenalbumin.** Mit diesem Namen bezeichnet man Proteïnstoffe, welche sich in reinem Wasser klar lösen und aus der Lösung, beim Erwärmen oder durch Zusatz von wenig Säure, sich ausscheiden. Der gefällte Proteïnstoff ist in verdünnter Kalilauge oder Essigsäure unlöslich. In den Hülsenfrüchten und Oelsamen ist er, neben Legumin, enthalten. Wird dieses aus der Lösung ausgefällt, so giebt das Filtrat beim Erhitzen einen Niederschlag von Albumin. Bis jetzt ist Pflanzenalbumin aus Gerste, Mais, Lupinen, Erbsen und Saubohnen dargestellt worden (RITTHAUSEN). Sehr viel Albumin findet sich im Buchweizen und Ricinussamen. Die Zusammensetzung desselben schwankt aber, und auch die Eigenschaften stimmen nicht immer überein. Es ist daher zweifelhaft, ob die bis jetzt Pflanzenalbumin genannten Körper immer homogene Körper waren. RITTHAUSEN fand (nach Abzug von 2,6—4,6 % Asche) im Albumin aus

	Weizen	Lupinen	Saubohnen	Ricinussamen
C . . .	53,1	52,6	54,3	53,3
H . . .	7,2	7,5	7,2	7,4
N . . .	17,6	17,2	16,4	—
S . . .	1,6	0,8	0,9	—

2. Fibrin.

1. **Blutfibrin** (Fibrinogen). *Vorkommen.* Im Blute und der Lymphe. Das Blut der Reptilien ist reicher an Fibrin als jenes der Warmblüter (RAYNARD, BLANCHARD, *J. Th.* 1880, 379). Im Blute aus dem linken Herzohre eines Krokodils fanden R., B. (*J. Th.* 1881, 166) 7,25 % Fibrin. Scheidet sich aus diesen Flüssigkeiten ab, sobald sie die lebende Gefäßwand verlassen. Nach HAMMARSTEN (*J. Th.* 1875, 19; 1876, 18) erfolgt die Ausscheidung durch ein Ferment, das sich im Blutserum befindet (AL. SCHMIDT, *J.* 1861, 794; 1877, 914; vgl. DENIS, *J.* 1861, 795). Das Ferment findet sich im normalen Blute, im lebenden Organismus, doch ist seine Menge bei einem und demselben Thiere zu verschiedenen Zeiten sehr schwankend (BIRK, *J. Th.* 1881, 157). Das venöse Blut ist viel reicher an Ferment, als das arterielle. Das Ferment befindet sich im funktionirenden Blute der Fleischfresser in viel größerer Menge, als in jenem der Pflanzenfresser (BIRK). — *Darstellung.* Zur Darstellung von reinem Fibrinogen vermischt man 5 Vol. frischgelassenes Pferdeblut mit 1 Vol. einer gesättigten Bittersalzlösung, filtrirt und fällt das Filtrat mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Kochsalzlösung. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in 8procentiger Kochsalzlösung und Fällen mit gesättigter Kochsalzlösung gereinigt. Oder man wäscht ihn mit großen Mengen Kochsalzlösung (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1879, 9). Reines Fibrin lässt sich nur aus filtrirtem Blutplasma erhalten; alles andere Fibrin hält Blutkörperchen u. s. w. (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1883, 13). — Fibrinogen löst sich in Wasser und wird aus dieser Lösung durch NaCl oder das Fibrinferment gefällt. [Dieses Ferment erhält man durch Fällen von Blutserum mit dem 12—15fachen Volumen Alkohol. Der Niederschlag wird, um die mitgefällten Albuminate unlöslich zu machen, erst nach 14 Tagen filtrirt. Wasser entzieht dann dem Niederschlage nur das Ferment (AL. SCHMIDT, *J. Th.* 1872, 65)]. Wird eine wässerige, etwas NaCl enthaltende, Fibrinogenlösung längere Zeit auf 36—40° erwärmt, so verliert sie die Eigenschaft, zu gerinnen, weil dann das Fibrinogen sich (in Paraglobulin?) umgewandelt

80*

hat. Bei raschem Erhitzen auf 58—60° gerinnt die Fibrinogenlösung zu einer durchsichtigen Gallerte. Zusammensetzung des Niederschlages: Nr. 3 s. unten. Im Filtrat ist ein bei 64—66° gerinnendes Globulin enthalten (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1880, 12) (Analyse Nr. 4 s. unten). Auch beim Fällen der Fibrinogenlösung durch Fermente wird Fibrin niedergeschlagen, während kleine Mengen eines Globulins (Analyse Nr. 5) in Lösung bleiben. Dieses Globulin gerinnt bei 64° (H., *J. Th.* 1882, 11). Zur Gerinnung des Blutes ist ein Zusammenwirken der weifsen Zellen und des Plasmas nöthig; die Gerinnung wird durch Pepton verhindert (WOOLDRIDGE, *J. Th.* 1883, 116). Die weifsen Blutkörperchen sind bei der Fibringerinnung nicht betheiligt (BIZZOZERO, *J. Th.* 1883, 123; LAKER, *J. Th.* 1883, 124). Nach E. FREUND (*J. Th.* 1888, 67) rührt die Fibringerinnung von der Ausscheidung einer kleinen Menge phosphorsaurer Erden aus dem Fibrin her. Ursachen der Gerinnung des Blutfibrins: AL. SCHMIDT, *J. Th.* 1872, 57; vgl. 1874, 122; 1876, 23, 25; EICHWALD, *J.* 1869, 803; MATHIEU, URBAIN, *B.* 7, 1545, 1546; *B.* 8, 1353; GAUTIER, *B.* 8, 700; GLÉNARD, *B.* 8, 1593; FRÉDÉRICQ, *J. Th.* 1877, 114. LÖWIT, *J. Th.* 1884, 133, 136; LAKER, *J. Th.* 1884, 141; HOLZMANN, *J. Th.* 1885, 158; SAMSON, *J. Th.* 1885, 160; WOOLDRIDGE, *J. Th.* 1887, 136; KRÜGER, *J. Th.* 1887, 131; HALIBURTON, *J. Th.* 1888, 51; WOOLDRIDGE, *J. Th.* 1888, 71.

Die Lösung des Fibrinogens in Salzlösungen wird durch Säuren, selbst durch CO_2, gefällt. Der mit CO_2 erhaltene Niederschlag ist ein in verdünnten Säuren und Alkalien lösliches Albuminat. Blutfibrin liefert, bei 12stündigem Kochen mit Wasser, Hypoxanthin, durch Magenverdauung oder Trypsinverdauung entsteht nur wenig Hypoxanthin (CHITTENDEN, *J.* 1880, 1034). (Koagulirtes Hühnereiweifs liefert, beim Kochen mit Wasser, kein Hypoxanthin).

Löslichkeit des Fibrins in verschiedenen Salzen: LIMBOURG, *H.* 13, 450. Harnstofflösung wirkt stark lösend. Bei der Trypsinverdauung von rohem (nicht gekochtem) Fibrin entstehen Paraglobulin (OTTO, *H.* 8, 129) und ein anderes Globulin (HASEBROEK, *H.* 11, 359; HERRMANN, *H.* 11, 508). — $(C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}.HCN)_2.Pt(CN)_2$ (SCHWARZENBACH, *A.* 144, 69).

Zusammensetzung (im Mittel) (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1880, 15):

	C	H	N	S
1. Fibrinogen	52,93	6,90	16,66	1,25
2. Fibrin	52,68	6,83	16,91	1,10
3. Unlösliches Spaltungsprodukt	52,46	6,84	16,93	1,24
4. Lösliches Spaltungsprodukt .	52,84	6,92	16,25	1,03
5. Desgleichen	52,70	6,98	16,06	—

Die früheren Angaben über Blutfibrin beziehen sich auf ein mehr oder weniger verunreinigtes Präparat.

Zusammensetzung des Blutfibrins:

	DUMAS, CAHOURS Ochs	Hund	Mensch	RÜLING Ochs	BRITTNER	MALY (*J. Th.* 1874, 26). Ochs
C . .	52,7	52,7	52,8	52,2	52,4	52,5
H . .	7,0	7,0	7,0	7,1	7,0	7,0
N . .	16,6	16,6	16,8	—	18,1	17,3
S . .	—			—	1,2	—

Nach STRUVE (*J. pr.* [2] 29, 320) lassen sich aus den Blutkörperchen, durch Behandeln mit CO_2, Aether und dann mit Ammoniak, vier Proteïnkörper (α-Caseïn, β-Caseïn, Albumin und Pepton) isoliren, welche mit denselben Albuminaten der Milch zusammenfallen.

2. Pflanzenfibrin (Kleber). Der wichtigste, stickstoffhaltige Bestandtheil der Cerealien heifst Kleber. Derselbe wird bereitet durch Vermischen von 10 Theilen (Weizen-) Mehl mit 7—8 Thln. Wasser, halbstündiges Stehenlassen des Teiges und darauffolgendes Waschen und Kneten mit Wasser, zur Entfernung der beigemengten Stärke u. s. w. Der Kleber bleibt dann als zähe, elastische Masse zurück. Haften die Klebertheilchen nicht genügend zusammen, so zertheilt man den Teig unter Wasser und schüttelt das Gemenge durch ein feines Haarsieb, welches die Stärke durchlässt, die Kleberflocken aber zurückhält. Man wäscht den Kleber so lange, bis das Waschwasser keine Stärke mehr enthält (RITTHAUSEN). Der Kleber trocknet zu einer hornartigen Masse ein. Er löst sich leicht in sehr verdünnten Säuren, unter Hinterlassung von Stärke, Kleie, Fett u. s. w. Er löst sich sehr wenig in Wasser und gar nicht in Salzlösungen. Durch kochendes Wasser

wird der Kleber verändert und zum gröfsten Theile in unlösliche Körper umgewandelt. Beim Kochen von Kleber mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Leucin und Glutaminsäure, aber wenig Tyrosin und Asparaginsäure.

Nach RITTHAUSEN besteht der Kleber aus Glutencaseïn und den drei Fibrinproteïnstoffen: Glutenfibrin, Gliadin und Mucedin. Wässeriger Alkohol nimmt nur die Fibrinproteïnstoffe auf. Diese sind zähe, schleimige Massen, die sich sehr leicht in Alkohol lösen und in Wasser, das wenig Säuren oder Alkalien enthält. In reinem Wasser sind sie wenig löslich.

a. **Glutenfibrin.** *Vorkommen.* Im Weizen, Mais und in der Gerste. — *Darstellung.* Kleber wird mit Alkohol (von 60—80 %), in der Kälte, ausgezogen, der Rückstand in Kalilösung (von 0,1 %) gelöst, die Lösung durch wenig überschüssige Essigsäure gefällt und der Niederschlag völlig mit Alkohol (von 70 %) bei 30—40° erschöpft. Alle alkoholischen Auszüge werden destillirt, bis im Rückstande ein Alkohol von 40—50 % enthalten ist. Beim Erkalten scheidet sich dann das meiste Glutenfibrin ab; das Filtrat davon liefert, bei weiterem Eindampfen und Abkühlen, wesentlich Mucedin und Gliadin. Den noch feuchten Fibrinniederschlag löst man in absolutem Alkohol, koncentrirt die Lösung und fällt mit Aether. Durch wiederholtes Lösen in nicht zu viel warmem Weingeist (von 50—60 %) und Abkühlen der Lösung wird das Fibrin gereinigt. Oder: Man löst den Fibrinniederschlag in sehr verdünnter Essigsäure und fällt die Lösung fraktionnirt mit Kali; die ersten Niederschläge enthalten das Fibrin. Sie werden durch absoluten Alkohol entwässert und dann über H_2SO_4 getrocknet. — Bräunlichgelbe, zähe, zusammenhängende Masse, die über H_2SO_4 zu spröden, durchscheinenden, hornartigen Platten austrocknet. Wird frisch gefälltes Glutenfibrin direkt an der Luft oder über H_2SO_4 getrocknet, ohne vorher mit absolutem Alkohol behandelt zu sein, so verliert es zum Theil die Löslichkeit in verdünnten Säuren und Alkalien. Unlöslich in Wasser; wird nach längerer Berührung mit Wasser unlöslich in Alkohol, Säuren und Alkalien. Löst sich in heifsem Alkohol von 30—70 % und scheidet sich, beim Erkalten, gröfstentheils wieder ab. Scheidet sich aus diesen Lösungen in dicken, weichen Häuten ab, die, hinweggenommen, sich immer wieder erneuern, beim Umrühren oder Schütteln sich aber immer wieder lösen (Mucedin und Gliadin bilden keine solchen Häute). Glutenfibrin ist beträchtlich löslich in kaltem Alkohol von 80—90 %. Diese Lösung wird durch Wasser und Aether gefällt. Auf einer Glasplatte verdunstet, hinterlässt sie das Fibrin als eine dünne, glänzende, biegsame Haut. Geht durch wiederholtes Kochen mit wässerigem Weingeist in die unlösliche Modifikation über. Leicht löslich in verdünnter Kali- oder Natronlauge und in verdünnter Salz-, Essig- und Weinsäure. Wenig löslich in verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure und ebenso in Ammoniak, in welchem es zur durchsichtigen Gallerte aufquillt. Wird aus der Lösung in Säuren durch Alkalien niedergeschlagen, selbst wenn die Lösung noch stark sauer ist. Der Niederschlag enthält dann einen Theil der Säure.

Das Glutenfibrin aus Gerste und Mais entspricht ganz jenem aus Weizen, ist aber stickstoffärmer und löst sich in Essigsäure und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1—1,2) viel schwerer, als das Weizenfibrin.

	Glutenfibrin aus		
	Weizen	Gerste	Mais
C . . .	54,3	54,6	54,7
H . . .	7,2	7,3	7,5
N . . .	16,9	15,7	15,6
S . . .	1,0	—	0,7.

b. **Gliadin** (Pflanzenleim). Findet sich hauptsächlich im Pflanzenkleber. — *Darstellung.* Man entzieht Weizenkleber, durch kalten Alkohol, Glutenfibrin, löst den Rückstand in Kalilauge (von 0,1 %), fällt die Lösung mit Essigsäure und behandelt den Niederschlag bei 30° mit Alkohol von 70—75 %. Aus der Lösung scheidet sich, beim Erkalten, Gliadin aus, das man in kalter, verdünnter Essigsäure löst, mit Kali fällt und dann nacheinander mit Alkohol, Aether und wieder mit Alkohol behandelt. — Zähschleimige Masse, die, mit Alkohol in Berührung, allmählich fest wird. Quillt in kaltem Wasser auf und löst sich in kleiner Menge, in viel gröfserer beim Erhitzen. In wässerigem Alkohol (bis zu 60—70 %) viel leichter löslich als in Wasser, sehr wenig löslich in stärkerem Alkohol, unlöslich in absolutem. Aeufserst leicht löslich in verdünnten Säuren (Salz- und Essigsäure) und Alkalien; sehr wenig löslich in verdünnter Schwefelsäure und in koncentrirter Oxalsäure. Leicht löslich in heifser Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2); unlöslich in Salzlösungen. In der Wärme getrocknetes Gliadin ist unlöslich in Alkalien, Säuren u. s. w.

Das Gliadin aus Hafer (KREUSLER, *J. pr.* 107, 17) gleicht ganz dem Gliadin aus Weizen, enthält aber mehr Schwefel. Es ist der schwefelreichste Proteïnkörper des Pflanzenreichs.

	Gliadin aus Weizen	Gliadin aus Hafer
C . . .	52,7	52,6
H . . .	7,1	7,6
N . . .	18,0	17,7
S . . .	0,9	1,7

c. **Mucedin.** *Vorkommen.* Im Weizen, Roggen und in der Gerste. — *Darstellung.* Die bei der Darstellung von Glutenfibrin (S. 1269) erhaltenen Niederschläge von Gliadin und Mucedin werden wiederholt in Alkohol von 60% gelöst und die Lösung abgekühlt, wodurch Glutenfibrin ausfällt. Die Filtrate werden durch absoluten Alkohol gefällt und hierdurch das Gliadin in Lösung behalten. — Oder: Man löst das Gemenge in verdünnter Essigsäure und fällt zunächst, durch wenig Kali, flockiges Glutenfibrin. Die späteren Niederschläge werden von neuem in Säure gelöst und fraktionnirt durch Kali gefällt, indem man die ersten und letzten Niederschläge beseitigt. Die mittleren Niederschläge werden durch Kali von aller Säure befreit, mit absolutem Alkohol gewaschen, in Weingeist von 60% gelöst und durch absoluten Alkohol gefällt. — Gelblichweifse, schleimige Masse, die an der Luft oder über H_2SO_4 zu einer spröden Masse eintrocknet. Wenig löslich in kaltem Wasser, aber doch leichter als Gliadin. Leicht löslich in kaltem Alkohol von 60–70% und daraus durch absoluten Alkohol in bröckligen Massen fällbar (charakteristisch). Leicht löslich in sehr verdünnten Säuren und Alkalien.

	Mucedin aus Weizen	Mucedin aus Roggen	Mucedin aus Gerste
C . . .	54,1	53,6	54,0
H . . .	6,9	6,8	7,0
N . . .	16,6	16,8	17,0
S . . .	0,9	0,5	0,7.

3. Caseïn. Während man früher die Proteïnstoffe in der Milch aller Säugethiere für identisch hielt und Caseïn nannte, zeigen neuere Untersuchungen, dass in der Frauenmilch andere Proteïnstoffe enthalten sind, wie in der Kuhmilch. So wird z. B. in der Kuhmilch durch verdünnte Salzsäure alles Proteïn niedergeschlagen, nicht aber in der Frauenmilch. Auch durch Fällen der kochenden Frauenmilch durch Essigsäure oder Fällen der heifsen, angesäuerten Milch mit Glaubersalz werden nicht alle Proteïnstoffe gefällt (NENCKI, *B.* 8, 1046). Dagegen kann durch Digeriren mit Gyps (HAIDLEN, *A.* 45, 275) oder durch Tannin (L. LIEBERMANN, *J. Th.* 1875, 122) alles Proteïn der Frauenmilch niedergeschlagen werden. Da sich das Caseïn durch Lösungsmittel in verschiedene Körper spalten lässt, so ist es ein Gemisch von Albuminaten. Beim Kochen der Milch scheidet sich nur ein kleiner Theil der Proteïnstoffe als Haut ab; wird diese entfernt, so entsteht, bei weiterem Kochen, eine neue Haut. Man hat aus diesem Verhalten gefolgert, dass in der Milch das Caseïn an Alkali gebunden sei (s. Albumin S. 1265). Nach A. SCHMIDT (*J. Th.* 1874, 155) lässt sich aus der Milch durch Dialyse eine völlig alkalifreie Caseïnlösung herstellen, welche durch Ansäuern ganz gefällt wird. Demnach ist das „Caseïn" kein Alkalialbuminat.

1. **Caseïn der Kuhmilch.** Die Milch besteht aus einer wässerigen Lösung von Milchzucker, Albuminaten und Salzen, in welcher Fetttropfen, Caseïn und Lecithin emulsionsartig vertheilt sind. Die Hauptmenge des Caseïns findet sich im ungelösten Zustande. Beim Stehen der Milch erheben sich die Fetttropfen an die Oberfläche der Milch und bilden den Rahm. Frische Milch zeigt eine „amphotere" Reaktion, d. h. sie reagirt zugleich alkalisch und sauer, indem sie blaues Lackmuspapier röthet und geröthetes Papier bläut (SOXHLET, *J. pr.* [2] 6, 14). Diese Reaktion wird auf die Anwesenheit verschiedener Alkaliphosphate (Me_2HPO_4, MeH_2PO_4) zurückgeführt. Nach HEINTZ (*J. pr.* [2] 6, 374) beruht die amphotere Reaktion darauf, dass blaues oder rothes Lackmuspapier beide Male violett gefärbt wird. Während LAMI (*J. Th.* 1879, 140) die Milch fast immer alkalisch und nur ausnahmsweise sauer reagirend fand, soll nach MARCHAND (*J. Th.* 1879, 137) die Milch fast regelmäfsig freie Milchsäure enthalten (im Liter 0,82—2,92 g).

Bestimmung des Caseïns s. S. 1273, Analyse der Milch.

Da man durch Aether direkt nicht alles Milchfett ausziehen kann, sondern dies erst nach Zusatz von Alkali erreicht, so wird häufig angenommen, dass die Fetttheile der Milch von einer Hülle umgeben sind, die beim Buttern zerrissen wird. Nach SOXHLET

(*J. Th.* 1876, 111) enthält die Milch flüssige Fettkügelchen, die beim Buttern oder durch Abkühlen unter 0° starr werden.

Die Zusammensetzung der Kuhmilch hängt ab vom Futter, der Jahreszeit, der Temperatur des Stalles, der Race, dem Alter und Gesundheitszustande der Kühe und der Zeit des Kalbens (MACADAM, *J.* 1875, 873). Spec. Gew. der Milch = 1,03118 (Mittagsmilch), = 1,03199 (Morgenmilch, bei Schlempefütterung) (FRIEDLÄNDER, SCHRODT, SCHMÖGER, *J. Th.* 1880, 215). Sie enthält mindestens 11 % feste Bestandtheile, mindestens 2 % Fett (die Mittagsmilch ist reicher an Fett als die Morgen- oder Abendmilch — FR., SCHR., SCHM.) und 0,65 % Asche (MACADAM). Zusammensetzung der Milch: 1. CAMERON, *J.* 1875, 874; 2. GERBER, *Bl.* 23, 342; 3. FLEISCHMANN, *J.* 1877, 1184; 4. MARCHAND, *J. Th.* 1879, 137; 5. WYNTER, *J. Th.* 1879, 138; 6. VIETH, *J. Th.* 1888, 98; Mittel von 1300 Analysen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Wasser	87,0	86,2	87,6	—	—	—
Fett	4,0	4,2	4,0	3,8	3,5	3,82
Caseïn	4,1	4,4	3,4	2,5	4,8	9,21 (Caseïn, Zucker, Asche)
Zucker	4,3	4,3	4,3	5,2	4,0	
Asche	0,62	0,9	0,7	0,8	0,7	
Spec. Gew.		1,0262.				1,0322

Zusammensetzung nach H. STRUVE (*J. pr.* [2] 27, 250; 29, 71):

	Milch	Magermilch	Rahm
Wasser	88,60	74,82 (Wasser + Salze)	14,53 (Wasser + Salze)
Salze	0,75		
Fett	3,52	0,65	2,87
Caseïn, unlösliches	2,55	2,14	0,40 (Caseïn)
Caseïn, lösliches	0,07	0,08	
Albumin	0,38	0,32	0,06
Pepton (?)	0,32	0,30	0,02
Zucker	3,81	3,69	0,12
	100,00 =	82,00 +	18,00.

Zusammensetzung der Milchasche: SCHRODT, HANSEN, *J. Th.* 1884, 180.

Analysen von morgens und abends gemolkener Milch in den verschiedenen Monaten des Jahres: VOELCKER, *J.* 1875, 874; FLEISCHMANN, *J. Th.* 1883, 176; SCHRODT, *J. Th.* 1883, 179; NILSON, *J. Th.* 1887, 169. Milchergiebigkeit bei Kühen verschiedenen Schlages: FLEISCHMANN, *J. Th.* 1880, 217. Reaktionen der gekochten und ungekochten Milch: ARNOLD, *J. Th.* 1881, 167. Nach VIETH hat die Milch ein spec. Gew. = 1,031 und enthält 2,8—4,5 % Fett (*J.* 1877, 1185). Die 3,5 % Milchfett bestehen nach WYNTER aus 1,477 Oleïn, —1,750 Palmitin und Stearin, —0,27 Butyrin, —0,003 % Caproïn und Caprylin. Die 0,7 % Asche setzen sich zusammen aus: K_2O —0,1228; Na_2O —0,0868; CaO —0,1608; Fe_2O_3 —0,0005; P_2O_5 —0,1922; Cl —0,1146; MgO —0,0243. — NENCKI (*B.* 8, 1048) fand in der Milch 3,5 % Caseïn. Bleibt Milch sich selbst überlassen, so gerinnt sie, d. h. es wird das Caseïn ausgefällt. Die Gerinnung beruht auf der Entstehung von Milchsäure aus Milchzucker. Wird der Milchzucker aus der Milch entfernt, so wird die Gerinnung verhindert (AL. SCHMIDT, *J. Th.* 1874, 157). — Das Caseïn wird durch die Schleimhaut des vierten Kälbermagens ausgefällt (Käsebereitung) und zwar durch ein in der Haut befindliches Ferment (Lab) (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1872, 119; AL. SCHMIDT, *J. Th.* 1874, 159). Die Magenschleimhaut enthält Labzymogen (HAMMARSTEN), das in Wasser löslich ist und aus welchem Säuren das Ferment (Lab) abscheiden. Das Labzymogen kann der Schleimhaut durch kalte Sodalösung (von 0,1—6 %) entzogen werden. Ein solcher Auszug bewirkt die Caseïngerinnung nur nach dem Ansäuren (LANGLEY, *J. Th.* 1881, 276). Aber nun ist die Abscheidung von „Lab" erfolgt, das sowohl in neutraler, wie alkalischer Lösung wirksam ist. Selbst verdünnte Sodalösungen (von 0,5—1 %) wirken schon bei 38° schnell zerstörend auf Labzymogen ein. (Man erhält das Ferment durch Behandeln der Schleimhaut eines Labmagens mit 150—200 ccm angesäuertem Wasser (0,1—0,2 % HCl enthaltend). Es geht hierbei auch das Pepsin der Schleimhaut in Lösung, aber durch partielles Fällen mit $MgCO_3$ oder Bleizuckerlösung kann das Pepsin zunächst niedergeschlagen werden (H.). Auch durch Glycerin kann das Ferment ausgezogen und durch Alkohol gefällt werden (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1877, 165; vgl. WITTICH, *J. pr.* [2] 2, 139). 1 Thl. von diesem Ferment („Lab") vermag 400000—800000 Thle. Caseïn zu koaguliren. Das „reine Lab" giebt mit Salpetersäure nicht die Xanthoproteïnreaktion; seine Lösung in Wasser gerinnt nicht beim Erhitzen und wird nicht gefällt

durch Alkohol oder Bleiessig. Im unreinen Zustande wird aber das Ferment durch Alkohol und Bleisalz gefällt. Es diffundirt nicht durch Pergamentpapier und wirkt nicht verdauend auf Eiweiſs (Unterschied von Pepsin). Von festen Alkalien wird es sehr leicht zersetzt. Es vermag nicht Milchzucker in Milchsäure umzuwandeln. Für die Fällung von Caseïn durch Lab ist die Gegenwart gewisser Salze nothwendig, wie Calciumphosphat (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1874, 135). Doch kann hierbei die Phosphorsäure auch durch CO_2 und H_2SO_4, der Kalk durch MgO oder BaO ersetzt werden (LUNDBERG, *J. Th.* 1876, 11). Sehr günstig wirkt auf die Labgerinnung $CaCl_2$ (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1877, 166). Das Labferment findet sich auch in Pflanzen, z. B. in Artischocken (WÜRTZ), in Carica Papaya (BAGINSKY, *H.* 7, 210). Es ist am wirksamsten bei 33—50° (BAGINSKY). Bei der Gerinnung der Milch ist die Gegenwart einer Säure (wenn auch nur Kohlensäure) nöthig (SCHAFFER, *J. Th.* 1887, 158). Durch das Lab wird die lösliche Verbindung des Caseïns mit Tricalciumphosphat in eine unlösliche Verbindung mit saurem Calciumphosphat umgewandelt. Blutserum verhindert die Gerinnung des Caseïns durch Lab (RÖDÉN, *J. Th.* 1887, 160). Theorie der Milchgerinnung durch Lab: EUGLING, *J.* 1885, 1782.

Die Fällung durch Lab ist nicht charakteristisch für das Caseïn. Auch Alkalialbuminatlösungen, denen Milchzucker zugesetzt ist, gerinnen durch Lab. Doch fand HAMMARSTEN, dass das reine Labferment diese Gerinnung nicht bewirkt (*J. Th.* 1872, 123). Das Caseïn kann auch durch Hitze gefällt werden, nur muss dazu die (reine) Caseïnlösung oder auch die Milch auf 130—150° erhitzt werden (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1874, 154).

Bei der Gerinnung des Caseïns durch Lab fällt „reiner Käse“ fast unlöslich nieder; im Filtrat bleibt, in sehr geringer Menge, das peptonähnliche Molkeneiweiſs. Zur Trennung beider fällt man eine calciumphosphathaltige Lösung von Caseïn (oder eine Lösung von Caseïn in Na_2HPO_4 oder in möglichst wenig Alkali) mit Lab, erhitzt das Filtrat zum Sieden und fällt die filtrirte und stark eingedampfte Flüssigkeit mit viel Alkohol von 96%. Das gefällte Molkeneiweiſs wird durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt (KÖSTER, *J. Th.* 1881, 15). Es hält dann noch 7,5—8,3% Asche. Zusammensetzung (auf aschenfreie Substanz berechnet): C = 50,4; H = 7,0; N = 13,4%.

Der „reine Käse“ ist in Alkalien und Säuren sehr leicht löslich. Es vermag nicht so groſse Mengen Calciumphosphat in Lösung zu halten wie das Caseïn, von welchem er sich auch noch dadurch sehr bestimmt unterscheidet, dass seine Lösungen durch Lab nicht gerinnen.

Nach SELMI (*J. Th.* 1874, 172), MUSSO und MENOZZI (*J. Th.* 1878, 139) soll die Milch zwei Albuminate enthalten. HAMMARSTEN (*J. Th.* 1875, 119) fand nur ein Albuminat und wird dasselbe durch Lab völlig ausgefällt. Zur Reindarstellung desselben wird Milch mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt und dann mit so viel Essigsäure versetzt, dass die Flüssigkeit 0,075—0,10% Säure enthält. Der Niederschlag wird durch Zerreiben unter Wasser gereinigt, dann sofort in sehr verdünnter Kalilösung aufgenommen und wieder durch Essigsäure gefällt. Das mit Wasser gewaschene Caseïn wird endlich mit Alkohol (von 97%) fein zerrieben, abfiltrirt und mit Aether gewaschen (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1877, 159). Zusammensetzung: C = 53,0; H = 7,1; N = 15,7% (KÖSTER, *J. Th.* 1881, 15); P = 0,85%; O = 22,78% (HAMMARSTEN, *H.* 7, 269); S = 0,78% (HAMMARSTEN, *H.* 9, 297). Nach MAKRIS (*J. Th.* 1876, 115) besteht reines Caseïn aus C = 53,6%; H = 7,4%; N = 14,2%.

Das gereinigte Caseïn ist ein schneeweiſses, absolut aschefreies Pulver. Es röthet stark blaues Lackmuspapier löst sich aber nur spurenweise in Wasser. Löst sich in Alkalien und in Wasser, dem Calciumcarbonat zugesetzt ist. Wird aus den Lösungen durch Säuren und durch Lab gefällt. In Gegenwart von Salzen (NaCl und besonders Natriumacetat) ist die Fällung durch Säuren keine vollständige.

Das Caseïn ist ein phosphorhaltiger Albuminkörper, ein „Nucleoalbumin“. Es liefert bei der Pepsinverdauung stets Nucleïn. Es löst sich sehr leicht in Salzsäure (mit 0,1—0,2% HCl). Es wird schon durch 1 Minute langes Kochen mit Weingeist (von 50%) verändert und erklären sich hieraus die Angaben von DANILEWSKY und RADENHAUSEN, *Ж.* 13, 97; *J. Th.* 1880, 186; 1882, 16), welche im Caseïn die Gegenwart verschiedener Albuminkörper voraussetzten.

Auſser Caseïn und Albumin ist in der Kuhmilch noch Pepton enthalten (STRUVE; SCHMIDT, *J. Th.* 1882, 157). Nach STRUVE (*J. pr.* [2] 29, 71) finden sich in der Kuhmilch α- und β-Caseïn, Albumin und Pepton.

Das **Milchalbumin** findet sich, in der Milch, im gelösten Zustande und lässt sich durch Dialyse, unter Anwendung von Chloroformwasser, vollständig ausscheiden. Es wird aus der Lösung, durch Essigsäure, erst in der Wärme in Flocken gefällt. Bei 100° getrocknet, bildet es eine graue, hornartige Masse, die deutlich sauer reagirt. Quillt in

Ammoniak stark auf, ohne sich zu lösen. Löst sich völlig in verdünnter Natronlauge, unter Entwickelung von NH_3; übersättigt man die Lösung mit Essigsäure, so erfolgt Fällung und Entwickelung von H_2S.

α-Caseïn. Ist in der Milch im gelösten und ungelösten Zustande enthalten. — Ist, nach dem Trocknen bei 100°, völlig löslich in Ammoniak. Quillt stark auf und löst sich allmählich vollständig in verdünnter Kalilauge unter Entwickelung von NH_3. Uebersättigt man die mit Kali gekochte Lösung, so tritt Fällung ein, aber keine Entwickelung von H_2S.

β-Caseïn. Findet sich in der Milch in kleinerer Menge als α-Caseïn und nur im ungelösten Zustande. — Ist, nach dem Trocknen bei 100°, völlig unlöslich in NH_3. Verhält sich gegen Natronlauge wie α-Caseïn.

Milchpeptone. Bleiben in der Milch gelöst, nach dem Entfernen des Albumins und der Caseïne durch Essigsäure und Erwärmen. Sie werden aus der Lösung durch Alkohol und Tannin völlig gefällt. Der Tanninniederschlag löst sich leicht und vollständig in Ammoniak und Kalilauge. Kocht man die Lösung in Kalilauge und übersättigt dann mit Essigsäure, so entsteht ein Niederschlag, ohne dass gleichzeitig H_2S auftritt. Die freien Peptone sind, nach dem Trocknen bei 100°, schwer löslich in Wasser und verdünntem Ammoniak. Weder Kuhmilch noch Frauenmilch enthalten Pepton (HOFMEISTER, *H.* 2, 288; DOGIEL, *H.* 9, 591; SEBELIEN, *H.* 13, 151). Das von STRUVE isolirte Milchpepton ist ein Albuminat.

Nach SEBELIEN (*H.* 9, 415) enthält die Kuhmilch Caseïn, **Laktalbumin** und sehr kleine Mengen eines Globulins (Paraglobulin?). Um Laktalbumin darzustellen, fällt man die Milch mit NaCl, sättigt das Filtrat mit $MgSO_4$ und fällt das Filtrat von dem durch $MgSO_4$ bewirkten Niederschlage durch Hinzufügen von $^1/_4$% Essigsäure. Es verhält sich ganz wie Serumalbumin, ist aber stärker rechtsdrehend (α_D = 36—37°; Serumalbumin = 60—63°) und schwefelreicher als dieser. Zusammensetzung (aschenfrei) C = 52,2; H = 7,2; N = 15,8; S = 1,7%.

Albuminate der Milch: DUCLAUX, *J. Th.* 1884, 172; E. PFEIFFER, *J. Th.* 1884, 177.

Die Gesammtmenge der Albuminate in der Milch bestimmt man durch Verdünnen der Milch (3—5 g) mit dem mehrfachen Volumen Wasser, Zusatz einiger Tropfen NaCl (oder Na_2HPO_4, $MgSO_4$) und Fällen mit überschüssigem Tannin. Im Niederschlage wird, nach KJELDAHL, der Stickstoff bestimmt und der Prozentgehalt an Stickstoff mit 6,37 multiplicirt (SEBELIEN, *H.* 13, 157). Zur Bestimmung des Caseïns fällt man die Milch mit Magnesiumsulfatlösung und festem Magnesiumsulfat. Im Niederschlage wird der Stickstoff bestimmt und danach der Caseïngehalt berechnet. Im Filtrate vom Caseïnniederschlage fällt man, nach dem Verdünnen mit Wasser, das Laktalbumin durch Gerbsäuren oder Phosphorwolframsäure und bestimmt auch in diesem Niederschlage den Stickstoff (SEBELIEN).

PALM (*J. Th.* 1886, 143) entfernt die Albuminate der Milch durch Essigsäure und dann durch Soda und fällt endlich die neutralisirte Lösung durch essigsaures Quecksilberoxyd. Der mit Alkohol von 50—60° gewaschene Niederschlag ist ein Quecksilbersalz des Laktoproteïns von der Formel $C_{144}H_{122}N_{18}S_2O_{44}.HgO + 2^1/_2 H_2O$. Durch H_2S wird daraus freies Laktoproteïn gewonnen, das, aus der wässerigen Lösung, durch Wärme, Alkohol, Alkalien und Säuren nicht gefällt wird. Es wird aber durch Gerbsäure und salpetersaures Quecksilberoxyd völlig gefällt. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung.

COMMAILLE und MILLON (*Z.* 1865, 641) haben folgende Caseïnsalze dargestellt, zu welchen sie aus Milch, durch Essigsäure, gefälltes Caseïn benutzten. Sie halten dasselbe für schwefelfrei und geben ihm die Formel (Cas =) $C_{108}H_{194}N_{28}O_{29}$. — Cas.2MgO + $4H_2O$. *Darstellung.* Durch Zusammenreiben von Caseïn mit MgO und Wasser und Fällen der Lösung mit Alkohol. — Cas.5CaO + $4H_2O$. — Cas.BaO + $4H_2O$. — Cas.2ZnO + $7H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von ZnO in einer Lösung von Caseïn in Kali und Fällen mit Alkohol. — Cas.3CuO.2NH_3 + H_2O. — Cas.2CuO.5Na_2O. Eine Lösung von Caseïn in Natron löst $Cu(OH)_2$ mit violetter Farbe; absoluter Alkohol fällt aus der Lösung das Doppelsalz. — Cas.CuO.6K_2O. — Cas.2MgO.CuO. — Cas.3CuO.6CaO. — Cas.3CuO.4BaO + $7H_2O$. — Cas.Ag_2O. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in NH_3.

Mit Säuren haben COMMAILLE und MILLON (*Z.* 1865, 415) folgende Verbindungen dargestellt, durch Eingiefsen einer alkalischen Caseïnlösung in überschüssige verdünnte Säure. — Cas.2HCl. — Cas.$PtCl_4$. — Cas.2HCl.$PtCl_4$. — Cas.N_2O_5 + $8H_2O$. — Cas.H_2SO_4 + $3H_2O$. — Cas.SO_3.2HCl.$PtCl_4$ + $4H_2O$. — Cas.P_2O_5 + $4H_2O$. — Cas.As_2O_5 + $8H_2O$. — Cas.CrO_3 + $8H_2O$. — Oxalat. Cas.C_2O_3 + $5H_2O$.

$C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$.2HCN.$Pt(CN)_2$ (SCHWARZENBACH, *A.* 133, 190; vgl. dagegen: DIAKONOW, *Z.* 1868, 68).

Käse. Als Käse bezeichnet man ein Fäulnissprodukt des Caseïns. Das Caseïn wird durch Säure (freiwillige Säuerung der Milch) oder durch Lab abgeschieden. Je nachdem man abgerahmte oder nicht abgerahmte Milch anwendet, erhält man „mageren" oder „fetten" Käse. Das geronnene Caseïn wird möglichst gut abgepresst, in Formen gebracht und, nach dem Einsalzen, zum „Reifen" hingestellt. Das mit Lab gefällte Caseïn „reift" langsamer als das durch Säure gefällte Caseïn. Die vom Caseïn abgepresste Flüssigkeit heifst Molke. Sie dient, unter anderem, zur Darstellung von Milchzucker. — Beim Reifen des Roquefortkäses (dem verschimmeltes Brod zugesetzt wird) entweicht zunächst Wasser und dann tritt eine Zersetzung (Fäulniss) der Albuminate ein. Eine Umwandlung der Albuminate in Fett findet hierbei nicht statt (SIEBER, *J. pr.* [2] 21, 218; O. KELLNER, *J. Th.* 1880, 43). — Reifen des emmenthaler Käses: WEIDMANN, *J. Th.* 1882, 181.

Milch verschiedener Abstammung. Frauenmilch. Analysen: 1. GERBER, *J. Th.* 1875, 315; 2. CHRISTEN, *J. Th.* 1877, 171; 3. MARCHAND, *J. Th.* 1879, 133. 4. LEEDS (*Transact. of colleg. of physic.* Philadelphia, [3] 7, 225) theilt die Resultate von 80 Analysen mit, ausgeführt nach der Methode von RITTHAUSEN, modificirt von GERBER. Die aufgeführten Zahlen geben das Mittel an, die eingeklammerten Zahlen bedeuten das Minimum und Maximum der Beträge. Die Milch der Frauen unter 20 Jahren ist reicher an festen Bestandtheilen (Albuminate = 2,18 %; Zucker = 7,17 %) als jene der Frauen von 20—25 Jahren (Albuminate = 1,92 %; Zucker = 6,91 %). — 5. Nach PALM (*Fr.* 26, 327) sind die bisherigen Milchanalysen ungenau, weil die Albuminate nicht völlig ausgefällt wurden. PALM entzieht der verdunsteten Milch das Fett durch Ligroïn, verdunstet den fettfreien Rückstand mit 0,2—0,3 g feingepulverter Bleiglätte (auf 10 g Milch) und etwas Wasser, wäscht den Rückstand mit Wasser und sammelt ihn auf einem gewogenen Filter. Durch Verbrennen des Niederschlages und Zurückwägen des gebildeten PbO erfährt man die Menge Albumin im Niederschlage. Analysen von MANDES: *J. Th.* 1882, 152. Schwankungen in der Milch: PFEIFFER, *J. Th.* 1883, 163. — Analyse der Milch: RITTHAUSEN, *Fr.* 17, 241. Bestimmung von Caseïn, Albumin und Pepton in der Milch: PFEIFFER, *Fr.* 22, 14.

	1.						
Spec. Gewicht	1,027	1,031	1,029	1,028	1,031	1,0215	Mittel
Tage n. der Geburt	50	74	77	48	60	170	
Wasser	88,0	86,2	84,9	86,6	87,6	93,2	89,1
Albuminate	1,6	2,8	2,7	2,0	2,0	1,1	1,8
Zucker	7,0	6,0	6,4	6,5	6,3	3,5	5,4
Fett	2,9	4,5	5,2	4,6	3,4	2,2	3,3
Salze	0,3	0,4	0,8	0,2	0,7	0,1	0,4

	2.	3.	4.	5.
Spec. Gewicht	—	—	1,0313 (1,026—1,0353)	1,0276—1,0332
Tage n. der Geburt	—	—	—	—
Wasser	87,2	87,3	86,732 (83,21—89,08)	87,81
Albuminate	1,9	1,7	1,995 (0,85—4,86)	2,36
Zucker	6,0	7,1	6,936 (5,4—7,92)	5,26
Fett	4,3	3,7	4,131 (2,11—6,89)	4,06
Salze	0,3	0,2	0,201 (0,13—0,37)	—

BIEDERT (*J. Th.* 1874, 164) fand in der Frauenmilch: 1,5—2,4 % Caseïn und 3,8 bis 4,4 % Fett; NENCKI (*B.* 8, 1047) fand 2,5 % Caseïn; MAKRIS (*J. Th.* 1876, 119): 3,0 bis 5,6 % Caseïn.

Zusammensetzung der Frauenmilch nach H. STRUVE (*J. pr.* [2] 27, 250):

Wasser	91,40	Caseïn, unlösliches	0,46
Fett	2,76	Caseïn, lösliches	0,14
Zucker	3,68	Albumin	0,94
Salze	0,21	Pepton	0,41

Verhalten der Frauenmilch: STRUVE, *J. pr.* [2] 29, 110.

Das Caseïn der Frauenmilch hält C = 52,35 %; H = 7,27 %; N = 14,65 %, ist also kohlenstoffreicher als Kuhcaseïn (MAKRIS). Nach BIEDERT ist Frauencaseïn in Säuren und Salzen leichter löslich als Kuhcaseïn. Bestandtheile des Caseins: DANILEWSKY, *H.* 12, 171. STRUVE hält die Albuminate der Frauenmilch für identisch mit jenen der

Kuhmilch. Das verschiedene Verhalten des Caseïns der Frauenmilch erklärt sich aus dem geringeren Salzgehalte der Frauenmilch gegenüber jenem der Kuhmilch (DOGIEL, *H.* 9, 605).

Büffelmilch: STROHMER, *J. Th.* 1888, 104.

Schafmilch. Enthält mehr Trockensubstanz, Fett und Albuminate als Kuhmilch. Das Fett der Schafmilch hält 85,85—85,90% nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Fettsäuren (WEISKE, KENNEPOHL, *J. Th.* 1881, 188). — Schafmilch enthält: Wasser 75,0 bis 86,7%; Fett 2,16—12,78%; Caseïn 4,31—6,58%; Milchzucker 4,0—6,57%; Asche 0,79 bis 1,2% (VÖLKER, *J. Th.* 1881, 168). Nach SARTORI (*J. Th.* 1887, 166): Wasser 78,70; Fett 8,90; Caseïn 6,34; Milchzucker 5,01; Asche 1,00%; spec. Gew. = 1,0377 bei 15°.

Zusammensetzung der Milch von Schweinen: CAMERON, *J.* 1875, 875 und von Ziegen: 1. BOWREY, *J.* 1877, 1185; 2. VÖLKER, *J. Th.* 1881, 168.

		Ziege	
	Schwein	1.	2.
Wasser	81,76	82—83	82,02—84,48
Fett	5,83	8	6,11— 7,34
Albuminate	6,18	—	3,19— 4,67
Zucker	5,34	—	4,68— 5,28
Salze	0,9	—	0,77— 1,01

Stutenmilch. Analysen: 1. SCHRODT, *J. Th.* 1878, 151; 2. MOSER, SOXHLET, *J. Th.* 1878, 152 (tatarische Stuten); 3. CAMERON, *J.* 1875, 875; 4. VIETH, *J. Th.* 1884, 188.

	1.	2.	3.	4.
Wasser	91,15	92,49	90,31	90,06
Caseïn	1,5	1,7	1,95	1,89
Fett	1,3	0,65	1,06	1,09
Zucker	5,75	4,72	6,29	6,65
Salze	0,37	0,29	0,4	0,31

Das Stutencaseïn ist mit dem Frauencaseïn zwar nicht identisch, steht demselben aber, in seinem chemischen Verhalten, sehr nahe (BIEL, *J. Th.* 1874, 169; LANGGAARD, *J. Th.* 1875, 121).

2. **Pflanzencaseïn.** Zu den Pflanzencaseïnen gehören das Legumin, Conglutin und Glutencaseïn. Diese Proteïnstoffe sind höchstens spurenweise in Wasser löslich, leicht aber in sehr verdünnter Kalilauge, in alkalisch reagirenden Alkalisalzen und in sehr verdünnten Säuren. Sie werden aus den alkalischen Lösungen durch Säuren und durch Lab gefällt (DUMAS, CAHOURS). Sie enthalten stets Phosphorsäure und unterscheiden sich von den Kleberproteïnstoffen dadurch, dass sie, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Asparaginsäure und Glutaminsäure, aber weniger als die Kleberproteïnstoffe liefern (RITTHAUSEN). Vgl. Pflanzenglobulin S. 1278.)

Erbsen-„Legumin“ liefert, beim Erhitzen mit Barythydrat auf 150°, CO_2, NH_3, Essigsäure, Oxalsäure, Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ (besonders Alanin, weniger $C_5H_{11}NO_2$) und viel Glykoproteïne $C_nH_{2n}N_2O_4$ (besonders $C_7H_{14}N_2O_4$) (BLEUNARD, *A. ch.* [5] 26, 47).

a. **Legumin.** *Vorkommen.* In den Samen der Leguminosen. — *Darstellung.* Man übergiefst die zerkleinerten und mit Wasser angerührten Samen (Erbsen, Bohnen) mit Kalilösung (von 0,1%) bis die Lösung, nach heftigem Schütteln, bleibend alkalisch reagirt. Man lässt die Lösung sich möglichst abklären und versetzt sie dann mit sehr verdünnter Essigsäure, bis ein flockiger Niederschlag entsteht, den man durch Dekantation mit Wasser wäscht und dann auf einem Filter nach einander mit Alkohol von 50—60% und dann mit stärkerem (zuletzt mit Alkohol von 90%) wäscht. Der Niederschlag wird endlich mit Aether und dann mit absolutem Alkohol behandelt und über Schwefelsäure getrocknet. Dem so dargestellten Legumin kann Tannin beigemengt sein, wenn man nicht entschälte Samen verarbeitet hat. Man behandelt es daher mit 10procentiger Kochsalzlösung, wobei unlösliches Leguminlannat zurückbleibt und fällt die Lösung mit dem 8fachen Volum Wasser (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 126, 504). Zur Darstellung dieser Albuminate kann man auch ihre erhebliche Löslichkeit in Wasser, das 0,6—0,9% HCl enthält, benutzen (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 29, 362). — Das trockene Legumin ist eine brüchige oder pulverig-körnige Masse. Spec. Gewicht des Erbsenlegumins = 1,285 bis 1,360. Löst sich langsam aber vollständig in Kalilösung von 0,1—0,2%. Das in den Samen vorkommende Legumin löst sich in 10procentiger Kochsalzlösung und wird aus dieser Lösung durch viel Wasser gefällt. Bleibt die Lösung des Legumins in kali-

haltigem Wasser einige Zeit stehen, so hat das jetzt durch Essigsäure gefällte Legumin die Fähigkeit verloren sich in Kochsalzlösung (von 5%) zu lösen. Die Lösung, in Kalilauge von 0,1—0,2% mit 1—2 Tropfen Kupfervitriollösung und einigen Tropfen Kalilösung versetzt, giebt eine klare, violette oder violettrothe Lösung. Löst sich in beträchtlicher Quantität, doch stets trübe, in basisch-phosphorsauren Alkalien. Löst sich etwas in verdünnter Essigsäure, beträchtlich in koncentrirter Essigsäure. Löst sich leicht und klar in Wasser, das 0,5% HCl enthält und wird aus dieser Lösung, durch Alkalien, rein gefällt, durch NaCl aber als HCl-Verbindung (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 29, 452). Verliert, beim Kochen mit Wasser, die Löslichkeit in Alkalien und Säuren. Kann durch wiederholtes Lösen und Fällen nicht phosphorfrei erhalten werden. Giebt, beim Kochen mit Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O), eine klare, tief braungelbe oder braunrothe Lösung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Leucin, Tyrosin, wenig Glutaminsäure und viel Asparaginsäure.

	Legumin aus Erbsen, Linsen, Wicken	Bohnen	Hafer
C	51,5	51,5	51,6
H	7,0	7,0	7,5
N	16,8	14,7	17,2
S	0,40	0,45	0,8

Das Legumin aus Hafer verhält sich ganz wie das Legumin aus Leguminosen. Beim Kochen mit Wasser löst es sich nicht, quillt aber darin stark auf (KREUSLER, s. *Ritthausen*, Eiweißkörper). Das „Legumin" aus Erbsen und Saubohnen enthält offenbar Conglutin beigemengt (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 225).

b. Glutencaseïn. *Vorkommen.* Hauptsächlich in den Gräsern. — *Darstellung.* Man rührt Weizenmehl mit Wasser zum Teig an, wäscht die beigemengte Stärke aus, löst den zurückbleibenden Kleber in kalihaltigem Wasser und fällt die Lösung mit Essigsäure. Der Niederschlag wird erst mit Alkohol von 60—70%, dann mit Alkohol von 80—85% kalt extrahirt, hierauf bei 3—6° in Kalilösung (von 0,2%) gelöst und mit Essigsäure niedergeschlagen. Das gefällte Glutencaseïn wird durch Decantation mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol von 70% bei 30—40° extrahirt und endlich mit absolutem Alkohol, Aether und wieder mit Alkohol behandelt und über Schwefelsäure getrocknet. — Frisch gefälltes Glutencaseïn (aus Weizen) bildet grauweiße, käsig-schleimige Flocken; nach dem Trocknen ist es eine erdige, nicht hornartige Masse. Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in kaltem, wässerigem Weingeist und in Essigsäure. Quillt in Essigsäure zu einer durchsichtigen, steifen Gallerte auf. Roggenglutencaseïn ist in sehr verdünnter Essigsäure leichter löslich, als Weizenglutencaseïn. Beide Glutencaseïne lösen sich vollständig in kalihaltigem Wasser; NH_3 löst Roggenglutencaseïn völlig, Weizenglutencaseïn aber nur theilweise. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, viel Glutaminsäure und nur sehr wenig Asparaginsäure.

	Glutencaseïn aus Weizen	Spelz	Buchweizen
C	52,9	51,0	50,2
H	7,0	6,7	6,8
N	17,1	17,3	17,4
S	1,9	0,9	1,5

Zusammensetzung der Proteïnstoffe aus Haselnüssen, Wallnüssen, Candlnuts (von Aleurites triloba): RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 257.

4. Amyloïde Substanz. Findet sich nur in pathologischen Fällen (in degenerirter Milz u.s.w.) (VIRCHOW, *J.* 1859, 615; C. SCHMIDT, *A.* 110, 250). — *Darstellung.* Zerkleinerte, von Bindegeweben befreite, degenerirte Leber wird mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt, dann mit salzsaurer Pepsinlösung gelöst, die Lösung verdunstet und der Rückstand mit Baryt behandelt. Hierbei bleibt die amyloïde Substanz ungelöst (RUDNEW, KÜHNE, *J. Th.* 1873, 31). — Wird durch Jod violett, durch Jod und Schwefelsäure violettroth gefärbt. Hat die Zusammensetzung der Albuminate. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Leucin und Tyrosin, aber weder Glutaminsäure, noch Asparaginsäure (MODRZEJEWSKI, *J. Th.* 1873, 31).

5. Globuline. Als Globuline bezeichnet HOPPE-SEYLER (s. dessen physiologische Chemie S. 75) Albuminate, die in verdünnten Lösungen neutraler Alkalisalze (NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$) völlig löslich sind und daraus durch Wasser gefällt werden. Bei längerer Be-

rührung mit Wasser, rascher bei Gegenwart von Säuren und Alkalien, verlieren sie die Löslichkeit in Alkalisalzen und wandeln sich in Körper um, welche ganz den koagulirten Albuminaten gleichen. Globuline unterscheiden sich von den Proteïnen (Albuminat, Caseïn, Santonin) nur dadurch, dass sie die Löslichkeit in Salzlösungen viel langsamer verlieren als die Proteïne (NIKOLJUKIN, *J. Th.* 1888, 5). Nach N. ist Globulin ein inniges Gemenge von Proteïn und Albumin.

Trennung der Globuline von den Albuminaten. Man fällt durch Ammoniumsulfat, wäscht den Niederschlag mit $(NH_4)_2SO_4$, löst ihn dann in Wasser und dialysirt. Im Dialysator fallen dann alle Globuline aus, namentlich auf weiteren Zusatz von Wasser, während die Albuminate gelöst bleiben (MICHAILOW, *Ж.* 16, 174; 17, 348).

Thierische Globuline (WELY, *H.* 1, 72). 1. **Vitellin.** *Vorkommen.* Im Hühnerei. — *Darstellung.* Das Gelbe des Eies wird mit Aether behandelt, das Ungelöste mit Kochsalzlösung (von 10 %) ausgezogen und die Lösung mit Wasser gefällt. Man reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Kochsalzlösung und Fällen mit Wasser. — Löst sich in Kochsalzlösung von jeder Koncentration. Die Lösung in 10 procentiger Kochsalzlösung gerinnt bei 75° (70—80°); eine Lösung in Kali koagulirt aber, selbst bei 100°, nicht. Löst sich in einprocentiger Sodalösung; die Lösung wird durch Wasser nur unvollständig, reichlicher durch CO_2 gefällt. — Platincyanürdoppelsalz des Vitellins: SCHWARZENBACH, *A.* 144, 64.

Dem Vitellin sehr ähnliche Körper sind im Chylus (HOPPE), Fruchtwasser (WEYL) und in der Krystalllinse des Rindes (HOPPE; LAPTSCHINSKY, *J. Th.* 1876, 218) aufgefunden worden.

Verbindung $C_5H_{15}NO_4 + {}^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei 14tägigem Stehen von 154 Thln. Vitellin mit einer wässerigen Lösung von 100 Thln. Kali (THEILE, J. 1868, 706). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in absolutem Alkohol und Aether. Schmilzt beim Erhitzen zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Verbindet sich mit HCl. Wird nicht gefällt durch $PtCl_4$, Phosphormolybdänsäure, Quecksilberoxydulnitrat und $HgCl_2$; wird gefällt durch Quecksilberoxydnitrat.

Wie es scheint, entsteht derselbe Körper, neben Leucin und Tyrosin, beim Behandeln von Albuminaten mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure (POPP, *A.* 69, 29). — Ein ganz ähnlicher Körper ist von STÄDELER und FRERICHS (*J.* 1856, 703) im Harn, bei akuter Leberatrophie, beobachtet worden.

2. **Myosin** (Muskelfibrin). *Vorkommen.* Ist der Hauptbestandtheil des durch Todtenstarre geronnenen Muskelbündelinhaltes (KÜHNE, *J.* 1864, 618). — *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Syntonin in Kalkwasser (DANILEWSKY, *H.* 5, 180). — *Darstellung.* Die zerkleinerten, mit Wasser gewaschenen Muskeln werden ausgepresst, mit einer Salmiaklösung (von 10—20 %) ausgezogen und die Lösung durch Wasser oder festes Kochsalz gefällt (DANILEWSKY, *H.* 5, 158). — Man vertheilt zerkleinerte, mit wenig Wasser angerührte Muskelmasse in zwei gleiche Theile, versetzt den einen Theil so lange mit verdünnter Salzsäure, bis die Lösung (mit Tropäolin 00) eine deutlich saure Reaktion zeigt. Dann wird der andere Theil Muskelmasse hinzugefügt, die Masse stehen gelassen, filtrirt und das Filtrat mit Soda oder Kalkwasser gefällt (DANILEWSKY). — Verhalten: DANILEWSKY; HOPPE, *J.* 1864, 618. — Unlöslich in Wasser und in gesättigter Kochsalzlösung; löslich in 10procentiger Kochsalzlösung und noch leichter in Salmiaklösung; löslich in verdünnten Alkalien. Leicht löslich in schwacher Salzsäure (4 ccm rauchende Säure auf 1 l Wasser) und daraus durch Alkalien oder Erden fällbar. Die gesättigte Lösung in 10procentiger Kochsalzlösung gerinnt bei 55—60°. Wird aus seinen Lösungen durch Wasser allein schwerer ausgefällt als Vitellin. Das durch Erhitzen seiner Lösung (in NH_4Cl) gefällte Myosin verbindet sich direkt mit Säuren, aber nicht mit Alkalien. Es wird von angesäuerter Pepsinlösung rasch und vollständig, von alkalischer Trypsinlösung langsam und unvollständig peptonisirt. Die Lösung des Myosins in salzsäurehaltigem Wasser hält sich lange unverändert, gröfsere Mengen Säuren bewirken aber rasch Umwandlung in Syntonin, namentlich bei gleichzeitigem Erwärmen auf 55°. Durch Erhitzen oder Behandeln mit viel Wasser wird das Myosin unlöslich in NaCl und NH_4Cl. Myosin ist schwefelhaltig. Bei der Koagulation des Myosins (durch heifses Wasser) verliert das Myosin einen Theil seines Kalkes.

Verbindungen des Myosins mit Basen: CHITTENDEN, WHITEHOUSE, *J. Th.* 1887, 12.

3. **Paramyosinogen.** *Vorkommen.* Ist das bei 47° gerinnende Albuminat der Muskeln (DEMANT, *J. Th.* 1879, 251; HALLIBURTON, *J. Th.* 1888, 228). — Die Muskeln enthalten ferner: Myosinogen (koagulirt bei 56°; nur das Myosinogen ist für die Myosingerinnung wesentlich) und Myoglobulin (gerinnt bei 63°) (HALLIBURTON).

4. **Serumglobulin** (Paraglobulin, fibrinoplastische Substanz). *Vorkommen.* Findet sich, neben Albumin, im Blutserum und Hydroceleflüssigkeiten (EICHWALD, *J.*

1869, 802). Von den 5,82 % Gesammteiweiſs des Serums vom Hunde bestehen 2,05 % aus Paraglobulin (SALVIOLI, *J. Th.* 1881, 152). Zuweilen im Menschenharn bei Albuminurie (SENATOR, *J. Th.* 1874, 203; FÜHRY, *J. Th.* 1876, 147; PETRI, *J. Th.* 1876, 148). Ist in sehr kleiner Menge in der Kuhmilch (Laktoglobulin) enthalten (?) (SEBELIEN, *H.* 9, 446). — *Bildung.* Ist das erste Umwandlungsprodukt von Albumin durch Pankreasverdauung (G. J. OTTO, *H.* 8, 130). — *Darstellung.* Man vermischt Rinderblutserum mit 15 Vol. Wasser, fügt verdünnte Essigsäure bis zur neutraler Reaktion hinzu und leitet CO_2 ein. Der Niederschlag wird durch Lösen in 10procentiger Kochsalzlösung und Fällen mit Wasser gereinigt (WEYL). — Charakteristisch für Serumglobulin ist, dass es aus dem, mit dem 10—20fachen Volumen Wasser verdünnten Blutserum durch CO_2 gefällt wird, namentlich auf Zusatz von etwas Essigsäure. Unlöslich in Wasser, löslich in 10procentiger Kochsalzsösung. Wird aus dieser Lösung durch Wasser, CO_2 und NaCl nur unvollständig gefällt (EICHWALD; HAMMARSTEN, *J. Th.* 1876, 16). Löslich in sehr verdünnter Alkalilösung. Eine mit möglichst wenig Alkali bereitete Lösung wird schon durch 0,03 - 0,7 % NaCl gefällt; der Niederschlag löst sich im kleinsten Ueberschusse des Alkalis, aber auch in überschüssigem Kochsalz (H.). Die Lösung des Serumglobulins in 10procentiger Kochsalzlösung koagulirt bei 75° (WEYL). Durch festes Magnesiumsulfat wird Serumglobulin völlig niedergeschlagen (Trennung des Serumglobulins vom Serumalbumin) (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1878, 2). Kritik dieses Verfahrens: BURCKHARDT, *Fr.* 23, 278; HAMMARSTEN, *H.* 8, 467. Drehungsvermögen der Lösungen in NaCl oder $MgSO_4$ (mit 1,7—3,9 % Paraglobulin) = — 47,8° (FRÉDERICQ, *J. Th.* 1880, 171). Mit Wasser längere Zeit in Berührung, geht Serumglobulin in ein unlosliches Albuminat über. Zusammensetzung des Serumglobulin (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1880, 15) (Mittel): C = 52,71 %; H = 7,01 %; N = 15,85 %; S = 1,11 %.

Bei der Einwirkung von salzsäurehaltigem Pepsin auf Fibrinogen entstehen Protomyosinose (isomer mit Fibrinogen) und Deuteromyosinose (kohlenstoffärmer als Fibrinogen) (CHITTENDEN, *Am.* 11, 211).

Pflanzenglobuline (WEYL). Vegetabilisches Myosin findet sich in den Körnern vom Weizen, Roggen, Gerste; vegetabilisches Paraglobulin findet sich im Safte von Carica payaga und im Samen von Alrus precatorius (MARTIN, *J. Th.* 1888, 14). Die Pflanzenglobuline verhalten sich ganz wie die thierischen Globuline. Sie lösen sich in 10 procentiger Kochsalzlösung und werden daraus durch Wasser und CO_2 (unvollständig) gefällt. Sie werden gefällt durch HNO_3, Essigsäure, Essigsäure und NaCl u. s. w. Sie zeigen die gewohnlichen Proteïnreaktionen (mit koncentrirter HNO_3, KOH und $CuSO_4$) und werden aus ihren neutralen oder schwachsauren Lösungen durch Erhitzen gefällt. Längere Zeit mit Wasser in Berührung, rascher in Gegenwart von Säuren und Alkalien, verlieren sie die Löslichkeit in NaCl u. s. w.

1. **Vitellin.** *Vorkommen.* Neben Myosin im Hafer, Mais, Erbsen, süſsen Mandeln, weiſsen Senf. — Verhält sich ganz wie das Vitellin aus Eigelb. Die Lösung in 10procentiger Kochsalzlösung gerinnt bei 75°.

In den Paranüssen ist krystallisirtes Vitellin enthalten (s. krystallisirte Albuminate).

Die Kürbissamen enthalten, neben wenig Myosin, viel Vitellin (BARBIERI, *J. pr.* [2] 18, 102). Zu seiner Darstellung werden die Kürbissamen mit 10procentiger Kochsalzlösung zerrieben und aus der Lösung, durch festes Steinsalz, Myosin gefällt. Das Filtrat scheidet, auf Zusatz von kohlensäurehaltigem Wasser, Vitellin ab. Dieses wird mit verdünntem Alkohol, starkem Alkohol, Aether und endlich mit absolutem Alkohol gewaschen. Das Vitellin kann auch durch Extrahiren der Kürbnissamen mit Kalilösung (von 0,1 %) und Fällen der Lösung mit Essigsäure gewonnen werden. Es enthält im Mittel C = 51,3 %; H = 7,5 %; N = 18,0 %; S = 0,5 %.

2. **Myosin.** *Vorkommen.* Siehe Vitellin; der weiſse Senfsamen ist besonders reich an Myosin (WEYL). In den Kürbissamen (BARBIERI, *J. Th.* [2] 18, 108). In den Kartoffeln befindet sich ein Globulin, das sich ganz wie Myosin verhält und 14,2 % Stickstoff enthält (ZÖLLER, *B.* 14, 1064). — *Darstellung.* Man zieht den Senfsamen u. s. w. mit 10procentiger Kochsalzlösung aus, neutralisirt die Lösung mit Soda, filtrirt und fällt im Filtrat, durch festes Kochsalz, das Myosin (WEYL). — Die Lösung des Myosins in 10procentiger Kochsalzlösung koagulirt bei 55—60° (W.).

Im Weizen findet sich ebenfalls Pflanzenmyosin (WEYL). Dasselbe kann durch 15procentige Kochsalzlösung, durch Sodalösung oder Salzsäure (von 0,1 %), ausgezogen werden (WEYL, BISCHOFF, *B.* 13, 368). Aus einem solchen extrahirten Weizen kann kein „Kleber" dargestellt werden. WEYL und BISCHOFF vermuthen, dass die Kleberbildung durch ein im Mehl vorhandenes Ferment, unter Beihülfe von Wasser, erfolgt.

Nach WEYL enthalten die frischen Pflanzensamen kein Albuminat (Caseïn), sondern nur Globuline, welche, mit Wasser, Alkalien oder Säuren in Berührung, in Albuminate und später in koagulirtes Albumin übergehen. Die von RITTHAUSEN (S. 1275) dargestellten

Pflanzencaseïne (Legumin u. s. w.) sind Zersetzungsprodukte der Globuline. Diese Ansicht scheint unbegründet, da Barbieri (*J. pr.* [2] 18, 102) aus den Kürbissamen, sowohl durch NaCl, als auch nach dem Verfahren von Ritthausen (Extraktion mit kalihaltigem Wasser) genau dieselben Körper erhalten hat (vgl. Ritthausen, *J.* 1877, 912).

3. **Conglutin.** *Vorkommen.* In Lupinen und Mandeln, Pfirsichkernen; auch in Erbsen und Saubohnen. Im Rettigsamen (Ritthausen, *J. pr.* [2] 24, 272). — Kann aus Mandeln durch reines Wasser, aus den Lupinen nur durch kalihaltiges Wasser ausgezogen werden. Die Lösungen werden durch Essigsäure gefällt. — Ist frisch gefällt dichter und klebriger als Legumin. Das durch Alkohol entwässerte Conglutin ist fast körnig. In Wasser wenig, aber doch leichter löslich als Legumin. Sehr leicht löslich in alkalihaltigem Wasser, ziemlich löslich in verdünnter Salzsäure oder Essigsäure und daraus beim Neutralisiren fällbar. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Leucin, Tyrosin und zweimal mehr Glutaminsäure als Asparaginsäure. Lässt sich nicht phosphorsäurefrei darstellen.

Conglutin aus:	süfsen Mandeln	bitteren Mandeln	gelben Lupinen	blauen Lupinen
C	50,2	50,6	50,8	50,6
H	6,8	6,9	6,9	7,0
N	18,4	18,0	18,4	16,7
S	0,5	0,4	0,9	0,5.

Das nach obigem Verfahren aus Lupinen dargestellte Conglutin enthält etwas Legumin beigemengt, von dem man es durch Lösen in 5procentiger Kochsalzlösung und Fällen mit dem 4—5fachen Volumen Wasser befreit (Ritthausen, *J. pr.* [2], 26, 422). Das reine Conglutin hält (aschenfrei): C = 50,2; H = 7,0; N = 18,7; S = 1,1 %, entsprechend der Formel $(C_{44}H_{74}N_{14}O_{14})_3S$. Dieses Conglutin löst sich leicht und vollständig in 5procentiger Kochsalzlösung, wird aber aus dieser Lösung, durch Wasser, nicht vollständig gefällt; $^1/_{10}$—$^1/_5$ des Conglutins bleiben gelöst und können durch $CuSO_4$ gefällt werden. Das gefällte Kupfersalz löst sich unzersetzt in mit KOH oder $Ca(OH)_2$ versetztem Wasser. In kalihaltigem Wasser ist das Conglutin unzersetzt löslich. — Zur Trennung des Conglutins vom Legumin lässt man die Lösung beider in kalihaltigem Wasser einige Zeit stehen. Fällt man dann mit Essigsäure, so hat das ausgeschiedene Legumin die Fähigkeit eingebüfst, sich in 5procentiger Kochsalzlösung zu lösen.

Das Conglutin aus Lupinen ist identisch mit dem aus Erdnüssen, Mandeln, Haselnüssen und Pfirsichkernen (Ritthausen, *J. pr.* [2] 24, 223; 26, 441). Dasselbe ist aber in diesen Früchten nicht frei enthalten, wie in den Lupinen, sondern an Kali gebunden und wird daher aus der Lösung in NaCl nicht durch Wasser, wohl aber durch Säuren gefällt.

Proteïnkörner. Finden sich in amorphen, rundlichen, dem Stärkemehl ähnlichen Körnern abgelagert in allen ruhenden Samen und in anderen, ruhende Reservestoffe führenden Vegetationsorganen. Die Proteïnkörner sind von einem proteïnartigen Häutchen umgeben, das resistenter gegen Lösungsmittel ist, wie die Körner. Diese enthalten aufserdem Einschlüsse von Globoïden und zuweilen von Calciumoxalat. Die Globoïde enthalten, neben organischer Substanz, CaO, MgO und H_3PO_4. Endlich kommen in den Proteïnkörnern auch noch krystallisirte Albuminate vor — Krystalloïde. Auch die Krystalloïde sind von einem Häutchen umgeben. Die amorphe Masse der Proteïnkörner besteht zum gröfsten Theile aus Albuminaten. Sie ist zuweilen löslich, zuweilen unlöslich in Wasser und jedenfalls unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Die wässerige Lösung wird durch Alkohol langsam koagulirt, rasch beim Kochen für sich. In verdünntem Alkali lösen sich alle Proteïnkörner leicht, mit Hinterlassung des Häutchens. — Eintheilung und Verhalten der Proteïnkörner: Vines, *J. Th.* 1881, 29.

Krystalloïde. *Vorkommen.* In der Rindenschicht der Kartoffel (Cohn, *J.* 1860, 530); in den Zellkernen von Lathraea squamaria (Radlkofer, *J.* 1860, 529); in verschiedenen Samen (Pfeffer, *Sachsse, Farbstoffe u. s. w.*, S. 295); in Kryptogamen (namentlich in den Fruchthyphen). Die Krystalle sind unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Durch Alkohol oder heifses Wasser werden sie koagulirt. In verdünnten, fixen Alkalien lösen sie sich meistens, in verdünnten Säuren nur zum Theil. Sie zeigen die Reaktionen der Proteïnkörper.

a. Krystalloïd der Paranuss (die Samen von Bertholletia excelsa). Dasselbe besteht aus dem Magnesiumsalz eines Proteïnstoffes (Schmiedeberg, *H.* 1, 205). — *Darstellung.* Zur Darstellung des freien Proteïnstoffes werden die gemahlenen Nüsse auf einem Leinentuche mit einer Lösung von Olivenöl in Ligroïn durchknetet. Hierbei gehen die Krystalle durch das Tuch; sie werden, durch Dekantation, mit Ligroïn gewaschen. Man behandelt sie dann mit viel Wasser von 30—35° und leitet in die klar filtrirte

(centrifugirte), wässerige Lösung CO_2 ein. Der Niederschlag wird bei 30—35° mit Wasser gewaschen (SCHMIEDEBERG: SACHSSE, *J.* 1876, 853). — WEYL (*H.* 1, 92) zieht die Proteïnkörner mit 10procentiger Kochsalzlösung aus und fällt die Lösung mit kohlensäurehaltigem Wasser. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in NaCl und Fällen mit CO_2 gereinigt. — RITTHAUSEN (*J. Th.* 1878, 16) behandelt (mit Aether und Alkohol) entfettete, zerriebene Paranüsse mit kalihaltigem Wasser, fällt die Lösung mit Essigsäure und wäscht den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether. — Frisch gefällt ist der Proteïnstoff völlig löslich in 10procentiger Kochsalzlösung, in Soda und in Salzsäure (von 0,8%). Nach dem Behandeln mit absolutem Alkohol ist derselbe in diesen Stoffen unlöslich (R.). Der Proteïnstoff zeigt alle Reaktionen der Pflanzenglobuline und wird daher von WEYL Pflanzenvitellin genannt. Seine Lösung in 10procentiger Kochsalzlösung wird nicht gefällt durch festes NaCl, koagulirt aber beim Erhitzen auf 75°. Zusammensetzung nach:

	SACHSSE	WEYL	RITTHAUSEN
C	51,0	52,4	52,3
H	7,3	7,1	7,2
N	18,1	18,1	18,1
S	1,4	0,6	1,3
Asche	0,8	2,7—5,4	2,0

Zur Darstellung des Magnesiumsalzes behandelt man den frisch gefällten Proteïnniederschlag mit Magnesia und Wasser bei 35°, bringt die Lösung in einen Dialysator und setzt diesen in absoluten Alkohol. Es scheiden sich nun im Dialysator Krystallkörner ab, die man nacheinander mit Alkohol (von 5%), absolutem Alkohol und Aether wäscht (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 19, 331). Die Krystalle gleichen ganz jenen in der Paranuss, lösen sich aber nicht in Wasser. Sie halten 13,8% Wasser (D.). Werden die Krystalle nicht durch Dialyse, sondern durch Verdunsten der ursprünglichen Lösung bei 30—35° dargestellt (SCHMIEDEBERG), so halten sie nur 7,7% Wasser (D.). Magnesiagehalt: 1,4%. — Aus der ursprünglichen Lösung des Magnesiumsalzes lassen sich durch $CaCl_2$ und $BaCl_2$ die krystallisirten Ca- und Ba-Salze darstellen (SCHM.). Alle diese Salze werden durch CO_2 zerlegt.

b. **Krystallisirtes Eiweiſs aus Kürbissamen** (GRÜBLER, *J. pr.* [2] 23, 97). *Darstellung.* Man zieht die zerkleinerten Samen mit 10procentiger Kochsalzlösung aus, fällt die Lösung mit festem Kochsalz, filtrirt und fällt das Filtrat mit viel Wasser. Der Niederschlag wird in kalter Kochsalzlösung (von 20%) gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt, dann auf 30° erwärmt, die klare Lösung mit Wasser von 30° versetzt, bis Trübung erfolgt, und dann auf 40—42° erwärmt. Beim langsamen Abkühlen, zuletzt auf 6—8°, scheiden sich mikroskopische Krystalle ab. — Pulver, aus mikroskopischen, regulären Oktaëdern bestehend. Unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Die Lösung in Salzwasser gerinnt bei um so höherer Temperatur, je mehr NaCl die angewandte Lösung enthält. Löst sich unzersetzt in verdünnter, kalter Kalilauge. Bleibt die Lösung aber einige Tage, selbst bei 10—12°, stehen, so tritt Zersetzung ein. Ebenso wirken verdünnte Säuren und selbst CO_2. Die veränderte Substanz löst sich nicht mehr in NaCl und verliert die Fähigkeit, zu krystallisiren. Die Krystalle halten (exsiccatortrocken) noch 5,3% Wasser. Zusammensetzung: C = 53,2%; H = 7,2%; N = 19,2%; S = 1,1%; Asche = 0,2%. Der geringe Phosphorsäuregehalt der Krystalle verschwindet bei wiederholtem Umkrystallisiren fast vollständig.

Auch durch Anwendung von NH_4Cl, $MgSO_4$ und $CaCl_2$ können Krystalle aus den Kürbissamen dargestellt werden. Dieselben halten aber hartnäckig etwa 0,2% von dem angewandten Lösungsmittel zurück.

Durch Behandeln der Krystalle mit MgO und CaO lassen sich oktaëdrisch krystallisirende Salze darstellen, von denen das Magnesiumsalz 0,5% MgO und das Calciumsalz 1,1% CaO enthält. — Das Kupfersalz ist ein bläulich weiſser Niederschlag (mit 1,1% CuO), der sich in Kupfervitriol mit bläulicher und leicht in ammoniakhaltigem Wasser mit violetter Farbe löst.

Durch Behandeln der Kürbissamen mit kalihaltigem Wasser und Fällen mit Essigsäure oder durch Ausziehen mit Kochsalzlösung und Fällen mit kohlensäurehaltigem Wasser isolirte BARBIERI (*J. pr.* [2] 18, 114) ein amorphes Pflanzenvitellin von der Zusammensetzung: C = 51,6%; H = 7,5%; N = 18,1%; S = 0,6%. — Dieselbe Zusammensetzung (aschefrei): C = 51,2%; H = 7,0% fand RITTHAUSEN (*J. pr.* [2] 25, 138) — entgegen der Angabe GRÜBLER's — für das krystallisirte Eiweiſs aus Kürbissamen.

c. Durch 10procentige Kochsalzlösung extrahirte RITTHAUSEN (*J. pr.* [2] 23, 482) aus Hanfsamen ein Albuminat, das in Krystallen des regulären Systems anschoss. Auch Ricinussamen enthält eine sehr kleine Menge eines regulär krystallisirenden Albuminates und ebenso Sesamsamen.

Die Albuminate aus Hanfsamen und Ricinussamen sind offenbar identisch. Zusammensetzung (aschefrei):

	C	H	N	S
Hanfsamen	50,98	6,92	18,73	0,82
Ricinussamen . . .	50,88	6,98	18,58	0,77.

Beide Albuminate lösen sich vollständig in ziemlich koncentrirtem Glycerin, nach kurzer Zeit, zu einer opalisirenden Flüssigkeit, die durch Wasser nicht gefällt, sondern nur milchig getrübt wird. Auch in kaltem Wasser sind die frisch dargestellten Albuminate leicht löslich.

6. Jekorin $C_{105}H_{185}N_5P_3SO_{46}.Na_3$. *Vorkommen.* In der Leber des Pferdes (Drechsel, *J. pr.* [2] 33, 425). Findet sich auch in der Hundeleber, Rindermilz, dem Menschenhirn u.s.w. (Baldi, *J. Th.* 1887, 284). — Erdige Masse. Leicht löslich in Aether, sehr schwer in Alkohol. Aeufserst hygroskopisch; zerfliefst an der Luft. Quillt in Wasser auf und löst sich dann (unter Zersetzung?); die wässerige Lösung wird durch koncentrirte Kochsalzlösung gefällt. Reducirt Fehling'sche Lösung. Löst sich in kalter Salpetersäure; beim Erwärmen wird Stearinsäure ausgeschieden. Wird nicht gefärbt durch Jod. — Hält nach Baldi: C = 46,9; H = 8,0; N = 4,6; S = 2,4; P = 2,5; Na = 5,72 %.

7. Mucin (Schleimstoff). *Vorkommen.* In den Geweben der Weichthiere, aber auch in den Geweben der Wirbelthiere (in den Sehnen — Rollet, *J.* 1860, 567), im embryonalen Bindegewebe (Schleimgewebe), in der Kittsubstanz des reifen Bindegewebes, in den Speicheldrüsen, pathologisch in den Schleimgeschwülsten; ist ein Sekret aller Schleimdrüsen (Eichwald, *A.* 134, 177). Die schleimige Hülle der Froscheier (von Rana esculenta und besonders von R. temporaria) besteht aus reinem Mucin (Giacosa, *H.* 7, 45). Zur Isolirung desselben lässt man 1 Thl. Froscheier mit 2 Thln. Kalkwasser 24 Stunden lang stehen und fällt dann die colirte Lösung durch Essigsäure. Nach Morochowetz (*J. Th.* 1877, 37) ist das Chondrin ein Gemenge von Mucin und Glutin.

Mucin der Submaxillardrüsen. *Darstellung.* Die Speicheldrüsen (vom Rinde) werden vom anhängenden Fett und Bindegewebe und besonders von den durch Blut gefärbten Theilen befreit, dann zerhackt man sie fein, wäscht mit Wasser ab und zerrührt dann in so viel Wasser, dass ein dünnflüssiges Extrakt entsteht. Blutfarbstoffhaltige Extrakte sind zu entfernen. Die filtrirte, wässerige Lösung versetzt man mit so viel Salzsäure, dass die Flüssigkeit 0,1—0,15 % HCl enthält und fällt durch das 3—5fache Volumen destillirten Wassers. Man rührt die Flüssigkeit mit dem Glasstabe um, wobei das Mucin am Glasstabe hängen bleibt, löst dann dieses Mucin wiederholt in Salzsäure von 0,1—0,15 % und fällt die filtrirte Lösung jedesmal durch das 3—5fache Volumen Wasser. Der Niederschlag wird durch Dekantation mit Wasser gewaschen, dann durch Alkohol entwässert und schliefslich mit Aether gewaschen (Hammarsten, *H.* 12, 182; vgl. Obolensky, *J. Th.* 1871, 70; Landwehr, *H.* 5, 371; Wälchli, *J. pr.* [2] 17, 75).

Zusammensetzung: C = 48,84 %; H = 6,80 %; N = 12,32 %; S = 0,84 %; Asche = 0,35 % (Hammarsten).

Wird aus der salzsauren Lösung, durch Wasser, als zähe, klebrige Masse gefällt, die sich zu langen Fäden ausziehen lässt. Das gewaschene Mucin ist eine feinflockige Masse, die, auf Zusatz von Essigsäure, sich zu einer zähen, klebrigen Masse zusammenballt und sich blass gelbbräunlich färbt. Reagirt sauer. Löst sich in alkalihaltigem Wasser zu einer fadenziehenden, schleimigen Lösung, die neutral reagirt, sobald kein überschüssiges Alkali benutzt wurde. Eine solche neutrale Mucinlösung gerinnt nicht beim Aufkochen und wird nur durch sehr viel Alkohol gelöst. In Gegenwart von NaCl bewirkt aber Alkohol sofort eine Fällung, die bald unlöslich in Wasser wird. Mineralsäuren fällen die Mucinlösung, der Niederschlag löst sich im Ueberschusse der Säure; die saure Lösung wird durch genügend Wasser gefällt. Alkalien und Kalkwasser zersetzen das Mucin sehr leicht. Eine 5—10 % NaCl haltende Mucinlösung wird durch Essigsäure nicht gefällt; die essigsaure Lösung bleibt auch auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz klar. Wird durch $CuSO_4$, Bleizucker und durch genügend festes NaCl oder $MgSO_4$ gefällt. Giebt Proteïnreaktionen.

Gallenschleim (Gallenmucin). *Darstellung.* Man fällt filtrirte Galle mit dem 5fachen Volumen absoluten Alkohols, centrifugirt das Gemisch 10 Minuten lang, giefst ab, trocknet den Niederschlag auf Fliefspapier, löst ihn dann in Wasser und fällt wieder mit absolutem Alkohol. Das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wird wiederholt (Paijkull, *H.* 12, 202; vgl. Landwehr, *H.* 8, 116). — Die Schleimhaut der Gallenblase wird durch Waschen mit Wasser möglichst von Galle befreit, dann in Wasser aufgehängt und nach zwei Tagen die Lösung filtrirt. Man fällt die Lösung

durch Essigsäure, wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst ihn dann in alkalihaltigem Wasser bis zu neutraler Reaktion und fällt wieder mit Essigsäure. Der Niederschlag wird abermals in Wasser, unter Zusatz von wenig Alkali, gelöst, die Lösung durch viel Alkohol und wenig Essigsäure gefällt und der Niederschlag wochenlang mit Alkohol (von 50%) gewaschen (PALJKULL).

Zusammensetzung: C = 50,89%; H = 6,74%; N = 16,14%; S = 1,66%; Asche 0,4—1,4%. Ist phosphorhaltig; verhält sich wie ein Nucleoalbumin.

Löst sich in Wasser zu einer schleimigen, fadenziehenden Lösung; die Lösung gerinnt nicht beim Sieden. Wird durch Essigsäure gefällt; der Niederschlag löst sich in überschüssiger Essigsäure, und diese Lösung wird durch Tannin und durch gelbes Blutlaugensalz gefällt. Giebt sehr stark die Proteïnreaktionen. Wird durch festes NaCl oder $MgSO_4$ ausgefällt. Wird durch HNO_3, $CuSO_4$ und Bleizucker gefällt. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht kein CuO reducirender Körper. Versetzt man eine Lösung von Gallenschleim in Salzsäure von 0,3% mit Pepsin und erwärmt auf 40°, so entsteht eine flockige Fällung (Salzsäure allein bewirkt keine Fällung).

Mucin aus der Weinbergsschnecke (Helix pomatia) (EICHWALD; WÄLCHLI, *J. pr.* [2] 17, 75). Wird aus den Lösungen (durch Alkohol u. s. w.) flockig niedergeschlagen. Unlöslich in Wasser: quillt in Wasser stark auf und vertheilt sich darin zu einer zähen, fadenziehenden Flüssigkeit. Unlöslich in Alkohol, Essigsäure (selbst starker), Oxalsäure und sehr verdünnten Mineralsäuren. Vollkommen löslich in koncentrirten Mineralsäuren und daraus durch Wasser fällbar. Leicht löslich in verdünnten Alkalien und Erden. Wird aus der Lösung in Alkalien durch Alkohol gefällt; der Niederschlag löst sich in Wasser und ist also wohl ein Alkalisalz. Bleibt Gallenmucin längere Zeit unter Alkohol stehen, so geht es in koagulirtes Albumin über. Mucin löst sich leicht in Salzlösungen, in Seifenlösung und in Lösungen gallensaurer Salze. Von einer ½ procentigen Sodalösung wird Mucin kaum verändert. Bei längerem Stehen mit Kalkwasser oder Alkalien geht aber Mucin in Albumin über; von Säuren wird es in Syntonin umgewandelt. Eine essigsaure Mucinlösung wird nicht gefällt durch gelbes Blutlaugensalz, Jodquecksilberkalium, Phosphorwolframsäure und die Salze schwerer Metalle, wohl aber durch Tannin. Mucin wird durch Bleiessig und NH_3 gefällt. Diffundirt nicht durch Pergamentpapier. Giebt die MILLON'sche Proteïnreaktion. Schneckenmucin zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in ein Albuminat und Glykose (EICHWALD; LANDWEHR, *H.* 6, 74; 8, 116). Nach OBOLENSKY (*J. Th.* 1871, 20) entsteht hierbei ein stickstoffhaltiger, FEHLING'sche Lösung reducirender Körper, der unlöslich in absolutem Alkohol, inaktiv und nicht gährungsfähig ist. Der reducirende Körper rührt vom beigemengten Achrooglykogen her (LANDWEHR, *H.* 6, 75). Nach GIACOSA entsteht beim Kochen von Mucin (aus Speichel, Schleimbeutel — LANDWEHR) mit schwefelsäurehaltigem Wasser ein CuO reducirender, süfsschmeckender Körper, der mit Hefe nicht gährt. Gallenmucin liefert mit Säuren keinen solchen Körper, wohl aber Mucin aus Submaxillardrüsen (LANDWEHR). Bei der Fäulniss von Mucin durch Pankreas entstehen NH_3, Buttersäure und ein CuO reducirender Körper (WÄLCHLI).

Analysen: 1. EICHWALD (aus Weinbergsschnecken). — 2. SCHERER (*A.* 57, 199 — aus menschlichem Schleim). — 3. HILGER (*J. pr.* [2] 17, 75 — aus der schlauchförmigen Lederhaut von Holothurien). — 4. JERNSTRÖM (*J. Th.* 1880, 35 — aus menschlichen Nabelsträngen). — 5. LANDWEHR (*H.* 5, 376 — aus Rindsgalle). — 6. GIACOSA (*H.* 7, 47 — schleimige Hülle der Froscheier).

	1. (bei 110°)	2. (bei 100°)	3.	4.	5.	6.
C . . .	48,9	50,6	48,8	51,33	53,09	52,9
H . . .	6,8	6,6	6,9	6,63	7,6	7,1
N . . .	8,5	10,1	8,8	14,13	13,8	9,2
S . . .	—	—	—	1,04	1,1	1,3.

Nach LANDWEHR (*H.* 8, 116) ist das Mucin aus Weinbergsschnecken, Speichel u. s. w. ein Gemenge von Globulinen, Thiergummi und Achrooglykogen. Dem sog. „Mucin" ist aufserdem noch Nucleïn beigemengt.

Das rohe Mucin der Weinbergsschnecken besteht aus Mantelmucin, Fufsmucin und Proteïden (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1885, 39). 1. **Mantelmucin.** Wird durch mechanische Reizung der Manteloberfläche des lebenden Thieres erhalten. Es ist äufserst wenig löslich in Wasser; löst sich in Kalilauge (von 0,01%) und wird aus der Lösung durch Essigsäure gefällt. Beim Behandeln mit Kalilauge von 10—15% entsteht thierisches Gummi (?). Bei 3—5stündigem Kochen von verdünnter H_2SO_4 entstehen nur Spuren eines CuO reducirenden Körpers. Starkes Kali spaltet NH_3, Peptone und Acidalbumin ab. Zusammensetzung: C = 50,3%; H = 6,8%; N = 13,6%; S = 1,7%.

2. **Fuſsmucin.** *Bildung.* Man behandelt die Füſse der Weinbergsschnecke zwei Stunden lang mit Kalilauge von 0,1%, und fällt die Lösung mit HCl (HAMMARSTEN). — Zusammensetzung und Verhalten gegen KHO und H_2SO_4 wie bei Mantelmucin. Unterscheidet sich von diesem dadurch, dass seine kochsalzhaltige Lösung durch Essigsäure nicht neutralisirt oder angesäuert werden kann, ohne dass eine Trübung entsteht.

3. **Glykoproteïd.** Findet sich in der Eiweiſsdrüse der Weinbergsschnecke und wird dargestellt durch Fällen des wässerigen Extraktes der Drüse durch Essigsäure (HAMMARSTEN). Unlöslich in Essigsäure. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 entsteht viel eines glykoseartigen Körpers. Alkalien bewirken Spaltung in Albuminat und linksdrehendes thierisches Sinistrin $C_{12}H_{20}O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$, das von Speichel nicht in Zucker übergeführt wird, wohl aber durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4.

4. **Nucleoalbumin.** Wird aus dem wässerigen Auszug der Leber der Weinbergsschnecke durch Essigsäure gefällt. Geht durch Pepsinverdauung in Nucleïn über. Zusammensetzung: C = 52,4%; H = 6,8%; N = 14,3%; S = 1,1%; P = 0,4%.

Dem Mucin aus Rindssehnen (Achillesferse) ertheilt LÖBISCH (*H.* 10, 66) die Formel $C_{160}H_{256}N_{32}SO_{80}$. Dasselbe reagirt sauer und verbindet sich mit Basen; aus der zur Neutralisation mit Kali erforderlichen Menge Alkali berechnet sich die Formel des Kaliumsalzes zu $C_{160}H_{251}N_{32}SO_{80}.K_5$. Beim Erhitzen von Mucin mit Wasser im PAPIN'schen Topf werden thierisches Gummi (?), Albuminat, Pepton und eine Zuckerart $C_6H_{12}O_6$ gebildet.

Mucin des Torpedo: WEYL, *H.* 11, 525.

8. Krystallisirte Proteïnstoffe.

Proteïnstoffe des Thierreiches (Blutfarbstoffe). **Oxyhämoglobin** (Blutkrystalle). *Vorkommen.* Findet sich im arteriellen Blute der Thiere. Bei der Wanderung des Blutes durch die Organe der Thiere verliert das Oxyhämoglobin einen Theil seines Sauerstoffes und geht dadurch theilweise in Hämoglobin über. Dieses findet sich daher im venösen Blute und ertheilt demselben eine dunklere Farbe, als sie das arterielle Blut besitzt. Das Hämoglobin nimmt direkt (aus der Luft) Sauerstoff auf und geht wieder in Oxyhämoglobin über. Das Oxyhämoglobin verschiedener Thiere hat zwar dasselbe Aussehen, unterscheidet sich aber durch Krystallform, Löslichkeit und Zusammensetzung. Oxyhämoglobin findet sich nicht nur im Blute aller Wirbelthiere (HOPPE, *J.* 1864, 653), sondern auch in Regenwürmern und Insektenlarven (Chironomus plumosus) (ROLLET, *J.* 1862, 537) und in den Muskeln niederer Thiere (Mollusken u. s. w.) (LANKESTER, *J. Th.* 1871, 56; 1872, 50). — Darstellung und Verhalten der Blutfarbstoffe von verschiedenen Thieren: PREYER, *J. Th.* 1871, 57, 64. — *Darstellung.* Man defibrinirt frisches Blut durch 10—15 Minuten langes Schlagen mit einem Stabe, kolirt durch Leinewand und versetzt das Filtrat mit dem 5—10fachen Volumen Kochsalzlösung (1 Vol. gesättigte Kochsalzlösung, 9 Vol. Wasser). Die Blutkörperchen senken sich, und man kann die klare Lösung abgieſsen. Durch Centrifugiren wird die Senkung der Blutkörperchen beschleunigt. Man wäscht sie mit der angegebenen Kochsalzlösung (1 : 9) bei 0° und bringt sie dann mit etwas Wasser bei 0° in einen Kolben, giebt überschüssigen kalten Aether hinzu und schüttelt. Der Aether nimmt aus den Blutkörperchen Cholesterin u. s. w. Der Aether wird abgegossen, die wässerige Lösung bei 0° möglichst rasch filtrirt und das Filtrat mit $\frac{1}{4}$ Vol. Alkohol, der unter 0° abgekühlt ist, vermischt. Nach mehrstündigem Stehen bei —5 bis —10° filtrirt man die ausgeschiedenen Krystalle ab, löst sie rasch in nicht zu viel Wasser von 20 bis 30°, kühlt auf 0° ab, giebt abgekühlten Alkohol hinzu und lässt unter 0° stehen. Das Lösen in Wasser und Fällen durch Alkohol und Abkühlen wird einige Male wiederholt (HOPPE, *J.* 1867, 798). OTTO (*H.* 7, 57) empfiehlt die Anwendung von Schweineblut. Er verfährt wie HOPPE und löst die durch NaCl gefällten Blutkörperchen in 300 ccm Wasser (auf 1 l Blut). Eine geringe Fäulnis befördert ungemein die Lösung der Körperchen, ohne die Ausscheidung von Oxyhämoglobin zu gefährden. — Hellrothe Krystalle. Weitaus am häufigsten gehören die Krystalle dem rhombischen Systeme an. Selbst die Tetraëder des am leichtesten krystallisirenden Meerschweinchenblutes gehören diesem Systeme an. Nur das Blut der Eichhörnchen und Hamster liefert hexagonale Krystalle. Alle Krystalle sind doppelbrechend. Das Blut des Menschen, der Kaninchen, Schafe und besonders das Blut der Rinder und Schweine krystallisirt sehr schwer und häufig nur nach eingetretener Fäulniss. Die Krystalle enthalten Wasser (Hunde: 3—4%; Schweine: 6%; Meerschweinchen: 7%; Eichhörnchen: 9,4%), das sie aber nur durch Trocknen über Schwefelsäure, unter 0° und im Vakuum, unzersetzt verlieren. Die einmal getrockneten Krystalle bleiben dann bei 100° unverändert. Durch das wiederholte Lösen der frisch ausgeschiedenen Krystalle in Wasser von 20—30° wird übrigens stets ein Theil derselben zersetzt, unter Bildung

von Methämoglobin, das den Krystallen beigemengt bleibt. Die Löslichkeit der Blutkrystalle ist eine verschiedene. In kaltem Wasser lösen sich sehr schwer die Krystalle aus dem Blute der Eichhörnchen, Meerschweinchen, Raben, Ratten, schwer die Krystalle der Hunde, Katzen, leicht die Krystalle aus dem Blute der Pferde, Fische, sehr leicht die Krystalle aus dem Blute des Menschen, der Mäuse, Kaninchen, Rinder. Aufser in Wasser lösen sich die Blutkrystalle auch in $CHCl_3$, Aether und in Lösungen von gallensauren Salzen. — Alle Oxyhämoglobine zeigen in wässeriger Lösung dasselbe Absorptionsspektrum. Dasselbe besteht aus zwei Absorptionsstreifen zwischen den Linien D und E und ist noch bei sehr grofser Verdünnung wahrnehmbar (HOPPE, *J.* 1862, 536). Eine Lösung, welche $^1/_{20}$ mg Oxyhämoglobin in 5 ccm gelöst enthält, zeigt in 10 cm dicker Schicht die Streifen (HOPPE). Aufserdem tritt im Violett bei h ein Absorptionsband auf (SORET, *J. Th.* 1876, 113). Durch Reduktionsmittel entsteht daraus das Spektrum des Hämoglobins (s. d.). Beobachtungen über das Absorptionsspektrum: HOPPE, *Z.* 1865, 214; vgl. STOKES, *Z.* 1865, 43. — Veränderungen des Spektrums durch Zusatz von Alkalien oder $(NH_4)_2S$: VOGEL, *B.* 9, 587. Ueber Blutkrystalle vgl. STRUVE, *B.* 74, 930.

Zusammensetzung der Blutkrystalle: HOPPE: 1,2 — *J.* 1867, 800; 3,4 — *J.* 1868, 821; 5 — *H.* 2, 150; 6 OTTO.

	1. Hund	2. Gans	3. Meerschweinchen	4. Eichhorn	5. Pferd	6. Schwein
C . . .	53,85	54,26	54,12	54,09	54,87	54,17
H . . .	7,32	7,10	7,36	7,39	6,97	7,38
N . . .	16,17	16,21	16,78	16,09	17,31	16,23
S . . .	0,39	0,54	0,58	0,40	0,39	0,66
Fe . . .	0,43	0,43	0,48	0,59	0,43	0,43

Das Oxyhämoglobin des Schweines ist identisch mit jenem des Hundes (OTTO). Das Oxyhämoglobin aus Pferdeblut ist nach HÜFNER (*H.* 8, 361) $C_{555}H_{852}N_{149}S_2FeO_{149} + 28H_2O$ (nach dem Trocknen über H_2SO_4). 100 ccm Wasser lösen von diesem Oxyhämoglobin bei $+ 1^0$ 2,614 g und bei 20^0 14,375 g. ZINOFFSKY (H. 10, 33) ertheilt dem Oxyhämoglobin aus Pferdeblut die Formel $C_{712}H_{1130}N_{214}S_2FeO_{245}$ (bei 115°), entsprechend C = 51,15; H = 6,76; N = 17,94; S = 0,39; Fe = 0,34%. JAQUET (H. 12, 285) fand für das Hundeblut-Oxyhämoglobin: C = 53,91; H = 6,62; N = 15,98; S = 0,54; Fe = 0,33%. In der Asche der Krystalle aus Gänseblut ist Phosphorsäure enthalten (0,8%), wahrscheinlich infolge einer Beimengung von Nucleïn.

Oxyhämoglobin ist sehr leicht zersetzbar; schon durch längere Berührung mit Alkohol verliert es seine Löslichkeit in Wasser (LEHMANN, 1853, 594). Die wässerige Lösung gerinnt beim Erhitzen. In sehr verdünnten Alkalien oder Alkalicarbonaten löst sich Oxyhämoglobin leicht auf und kann bei 0° durch K_2CO_3 unzersetzt ausgefällt werden. Auch Alkohol bewirkt eine Fällung, doch tritt sehr bald Zersetzung ein. Verdünnte, organische Säuren schlagen das Oxyhämoglobin nicht nieder, wohl aber Mineralsäuren, jedoch unter Zersetzung. In neutralen Salzen (NaCl) löst sich das reine Oxyhämoglobin, während es bei seiner Darstellung (s. oben) durch NaCl gerade gefällt wird. Es ist daher anzunehmen, dafs das Oxyhämoglobin in den rothen Blutkörperchen in einer besonderen Verbindung enthalten ist und erst durch Behandeln der Körperchen mit Wasser und Aether in Freiheit gesetzt wird. — Das erste Umwandlungsprodukt des Oxyhämoglobins ist Methämoglobin. Dieser Körper entsteht sowohl bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln (z. B. Nitrite — STOKES, *J.* 1868, 823), als auch von verdünnten Säuren und selbst beim Erhitzen von Oxyhämoglobin mit Wasser. Wässerige Wasserstoffsuperoxydlösung wird von Oxyhämoglobin in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, ohne dass das Oxyhämoglobin hierbei verändert wird (SCHÖNBEIN, *J.* 1863, 639). — Reduktionsmittel (Schwefelammonium, weinsaures Zinnoxydulnatron, Natriumamalgam, Zink- oder Eisenfeile) reduciren das Oxyhämoglobin zu Hämoglobin. Durch Evakuiren oder Einführen eines mit Wasserstoff beladenen Palladiumbleches in eine verdünnte Oxyhämoglobinlösung entsteht Methämoglobin (HOPPE, *H.* 2, 150). Auch durch (1 procentige) wässerige Lösungen von Pyrogallol, Brenzkatechin und Hydrochinon wird Oxyhämoglobin in Methämoglobin umgewandelt (WEYL, ANREP, *B.* 13, 1295). Freier Schwefelwasserstoff wandelt Oxyhämoglobin in Schwefelmethämoglobin um. — Oxyhämoglobin bildet mit Blausäure eine sehr lockere Verbindung, die von Wasserstoffhyperoxyd in Cyanhämatin und ein Albuminat zerlegt wird (HOPPE's *Physiol. Chem.*, S. 384). Die Verbindung zersetzt sich beim Umkrystallisiren und zeigt das gleiche Absorptionsspektrum wie Oxyhämoglobin. KCN und $Hg(CN)_2$ sind ohne Wirkung auf Oxyhämoglobin (vgl. PREYER, *J.* 1867, 803; SCHÖNBEIN, *J.* 1867, 807).

Nach STRUVE (*J. pr.* [2] 29, 344) ist Oxyhämoglobin ein Gemenge von farbloser, eisenfreier Proteïnsubstanz und von wenig (eisenhaltigem) Blutfarbstoff (s. Hämatinsäure und Häminsäure S. 1288).

Quantitative Bestimmung des Oxyhämoglobins. 1. Colorimetrisch, indem man eine Oxyhämoglobinlösung so lange mit Wasser verdünnt, bis sie — vor den Spalt eines Spektralapparates gebracht — Grün im Spektrum erscheinen lässt (PREYER, *A.* 140, 192; vgl. QUINCKE, *J. Th.* 1872, 51; RAJEWSKY, *J. Th.* 1875, 89; MALASSEZ, *J. Th* 1877, 103; HAYEM, *J. Th.* 1877, 108).

2. Genauer ist die Bestimmung durch quantitative Spektralanalyse. (VIERORDT: Die quantitative Spektralanalyse, Tübingen 1876; WISKEMANN, *J. Th.* 1876, 89; KORNILOW, *J. Th.* 1876, 90). Spektrophotometer von BRANLY, *A. ch.* (5) 27, 251. Nach diesen Bestimmungen ließen sich aber nur relative Werthe erhalten. Für die absolute Bestimmung des Hämoglobins und Oxyhämoglobins wurden die nöthigen optischen Konstanten zuerst von HÜFNER festgestelt (*J. pr.* [2] 16, 290; *H.* 1, 317; 3, 1, 4, 9).

3. GRÉHANT (*J. Th.* 1872, 55) schüttelt entgastes Blut mit Kohlenoxyd und misst die Menge des unabsorbirten Kohlenoxyds.

4. QUINQUAUD titrirt das Blut mit hydroschwefligsaurem Natrium (*J. Th.* 1873, 76).

Der Hämoglobingehalt im Blute des Menschen ist ziemlich derselbe, wie jener im Blute der meisten Säugethiere. Er beträgt etwa 13,45% bei Männern und 12,17% bei Frauen (BECQUEREL, RODIER). Auch bei den anderen Säugethieren ist das Blut der Männchen reicher an Hämoglobin, wie jenes der Weibchen. Ebenso ist bei Neugeborenen das Blut erheblich hämoglobinreicher als bei älteren Individuen. — Hämoglobingehalt des Blutes verschiedener Thiere: KORNILOW.

Methämoglobin (isomer mit Oxyhämoglobin). *Vorkommen.* Findet sich zuweilen in pathologischen Cystengeschwülsten, in Ovarialgeschwülsten, Struma, in alten Extravasaten im Bindegewebe u. s. w. (HOPPE, *Physiol. Chem.* S. 391). — *Bildung.* Bei der Zersetzung von Oxyhämoglobin durch Wasser, Alkalien, Säuren und bei der Zersetzung desselben an der Luft (HOPPE, *Z.* 1865, 218). Bei der Oxydation von Hämoglobin durch rothes Blutlaugensalz, $KMnO_4$, $KClO_3$, NaClO und Nitrite (JÄDERHOLM, *J. Th.* 1876, 86); daher auch in den rothen Blutkörperchen beim Einathmen von Isoamylnitrit. Am besten eignet sich zur Oxydation eine Lösung von Jod in KJ (MARCHAND, *J. Th.* 1879, 96). Beim Behandeln von Oxyhämoglobin mit Wasserstoff, Brenzkatechin u. s. w. (s. oben). Solange die Blutkörperchen intakt sind, tritt keine Bildung von Methämoglobin ein, sondern immer erst dann, wenn Oxyhämoglobin aus diesem heraus ins Serum getreten (MERING, *H.* 8, 186). Methämoglobin ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, auch bei Abwesenheit von Sauerstoff, durch Alkalien oder Säuren, in Hämatin und ein Albuminat (HOPPE, *H.* 2, 150). Enthält Eisen, wahrscheinlich als Oxyd. Wird durch Reduktionsmittel [$(NH_4)_2S$ u. s. w.] zu Hämoglobin reducirt. Nach JÄDERHOLM (*J. Th.* 1879, 100; 1884, 113) bildet sich, bei vorsichtiger Reduktion von Methämoglobin, zunächst Oxyhämoglobin und dann Hämoglobin. Dieses lässt sich am besten durch rothes Blutlaugensalz oxydiren. Dadurch wird Hämoglobin zunächst in Oxyhämoglobin und dann in Methämoglobin übergeführt (vgl. SAARBACH, *J. Th.* 1882, 131; HOPPE, *H.* 6, 166). Hält den Sauerstoff fester gebunden als Oxyhämoglobin; beim Einleiten von Stickoxyd in Methämoglobin entweicht aber Sauerstoff, und es entsteht Stickoxydhämoglobin (HÜFNER, KÜLZ, *H.* 7, 366). Bleiessig, $AgNO_3$, $HgCl_2$ u. s. w. fällen das Methämoglobin. Ist ausgezeichnet durch sein Absorptionsspektrum. Dasselbe besteht aus einem Absorptionsstreifen zwischen C und D, näher bei C, der, bei starker Verdünnung oder auf Zusatz von Alkali, verschwindet (vgl. WEYL, ANREP, *B.* 13, 1296). Beim Verdünnen treten noch zwei verwaschene Streifen zwischen D und F auf (JÄDERHOLM), bei 94—105 und 110—120 (wenn B = 80, D = 100, E = 119,2 ist) (MARCHAND).

Das Oxyhämoglobin des Schweines geht sehr leicht in Methämoglobin über (HÜFNER, OTTO, *H.* 7, 65). Man versetzt eine warme, möglichst koncentrirte wässerige Oxyhämoglobinlösung mit etwas rothem Blutlaugensalz (zwei gerstenkorngroſse Stücke auf $^1/_2$ l Lösung), schüttelt kurze Zeit, bis die Farbe braun geworden, giebt $^1/_4$ Vol. absoluten Alkohols hinzu und läſst bei 0° stehen. Man reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Lösen in wenig Wasser von 40°, Abkühlen auf 0°, Zusatz von $^1/_4$ Vol. absolutem Alkohol und Stehenlassen bei 0°. Ebenso leicht wie aus Schweineblut lässt sich das Methämoglobin auch aus Hunde- und Pferdeblut darstellen (HÜFNER, *H.* 8, 366). Dasselbe entspricht ganz jenem aus Schweineblut. — Das Methämoglobin des Schweines bildet braune, feine Nadeln. Es hält 12% Krystallwasser. 100 ccm Wasser lösen bei 0° 5,851 g. Die wässerige Lösung ist braun, die Lösung in Alkalien roth gefärbt. Isomer mit Oxyhämoglobin. In Wasser weniger löslich als Oxyhämoglobin und färbt auch

weniger. Enthält ebenso viel Sauerstoff als Oxyhämoglobin, ist aber beständiger als dieses; verliert im Vakuum keinen Sauerstoff. Auch durch CO wird kein Sauerstoff verdrängt, wohl aber durch NO (OTTO, *J. Th.* 1883, 103; HÜFNER, R. KÜLZ, *H.* 7, 366). Die Krystalle des Methämoglobins lassen sich in Alkohol oder Aether unverändert aufbewahren; in Berührung mit Wasser gehen sie aber sofort in den amorphen Zustand über (LACHOWICZ, NENCKI, *B.* 18, 2129). Wird durch Fäulniss in Hämoglobin umgewandelt.

Methämoglobin ist eine Verbindung von Hämin mit Eiweifs (?).

Schwefelmethämoglobin. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Oxyhämoglobin mit H_2S (HOPPE, siehe dessen physiol. Chem. S. 386). — Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser; die koncentrirte Lösung ist schmutzig roth, eine verdünnte olivengrün gefärbt. Die Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen im Roth, ähnlich wie jener des Methämoglobins, aber etwas mehr nach dem Anfange des Spektrums hingerückt. Wird durch Fäulniss, bei Luftabschluss, nicht in Hämoglobin umgewandelt. Schwefelhaltig. Auf der Bildung von Schwefelmethämoglobin beruht die schmutziggrüne Färbung an der Oberfläche faulenden Fleisches.

Hämoglobin (Formel des Hämoglobins s. Kohlenoxydhämoglobin). *Vorkommen.* Findet sich im venösen Blut, vermuthlich ebenfalls gebunden (an Lecithin?), wie das Oxyhämoglobin. — *Bildung.* Entsteht durch Sauerstoffentziehung aus Oxyhämoglobin, sei es durch Auspumpen oder durch Behandeln mit Reduktionsmitteln. Durch Zerlegen von Kohlenoxydhämoglobin mit NO, Auffangen und Messen des verdrängten Kohlenoxyds versuchte MARSHALL (*H.* 7, 91) die Molekuarlformel des Hämoglobins zu ermitteln (s. S. 1287). — *Darstellung.* Eine Reindarstellung des Hämaglobins gelingt nur, wenn man von krystallisirtem Oxyhämoglobin ausgeht. Eine Lösung desselben wird anhaltend mit der Quecksilberpumpe ausgepumpt, oder man leitet mehrere Stunden Wasserstoff hindurch, bis durch den Spektralapparat kein Oxyhämoglobin mehr nachweisbar ist. Man erhält hierbei das Hämoglobin stets als amorphe Masse. — Auch durch Fäulniss in zugeschmolzenen Röhren wird Oxyhämoglobin zu Hämoglobin reducirt. HÜFNER (*H.* 4, 382) erhielt auf diese Weise (aus Menschenblut) sehr leicht krystallisirtes Hämoglobin. Durch Abkühlen unter 0° und Zusatz von Alkohol kann das krystallisirte Hämoglobin gefällt werden (NENCKI, SIEBER, *B.* 19, 128). — Dünne, sechsseitige, violettrothe Täfelchen, die rasch zerfliefsen. Aeufserst empfindlich gegen Wärme und Sauerstoff. Sehr leicht löslich in Wasser; wird durch Alkohol gefällt und bald zersetzt. Die wässerige Lösung absorbirt an der Luft sofort Sauerstoff und hält dann Oxyhämoglobin. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung wird koagulirtes Albuminat gefällt, und in der Lösung bleibt Hämochromogen. Dieselbe Zerlegung bewirken Alkalien und verdünnte, organische Säuren, während Mineralsäuren das gebildete Hämochromogen gleich weiter zersetzen. — Hämoglobin ist charakterisirt durch das Absorptionsspektrum seiner sehr verdünnten wässerigen Lösung. Dasselbe zeigt einen Absorptionsstreifen in der Mitte zwischen D und E (STOKES, *J.* 1864, 652). Da schon durch Schütteln mit Luft Hämoglobin in Oxyhämoglobin übergeht, so kann eine Hämoglobinlösung als ein sehr empfindliches Mittel dienen, um freien Sauerstoff, durch den Spektralapparat, nachzuweisen (HOPPE, *H.* 1, 121). Auch mit NO und CO verbindet sich Hämoglobin direkt. Verhalten von Hämoglobin gegen CO_2: TORUP, *J. Th.* 1887, 118. Bei Abwesenheit von Luft (in zugeschmolzenen Röhren) gehen Hämoglobinlösungen nicht in Fäulniss über und werden auch von Pankreas nicht verändert (HOPPE). H_2S ist ohne Wirkung auf Hämoglobin (H.).

Die zur quantitativen Bestimmung des Hämoglobins vorgeschlagenen Methoden sind eingehend von LAMBLING (*J. Th.* 1882, 125) geprüft worden. Die Hämoglobine der verschiedenen Thiere sind nicht völlig gleich zusammengesetzt, namentlich sind der Stickstoff- und der Eisengehalt verschieden. Mit dem Eisengehalte scheint die Sauerstoffkapacität auf und ab zu schwanken. Hierauf genauer untersucht sind bisher nur die Hämoglobine des Hundes, Schweines und Pferdes (OTTO, *H.* 7, 57; R. KÜLZ, *H.* 7, 384; OTTO, *J. Th.* 1883, 110; BÜCHELER, HÜFNER, *H.* 8, 358; HÜFNER, *J. Th.* 1887, 114) und des Rindes (HÜFNER, *J. Th.* 1887, 114).

Stickoxydhämoglobin. Hämoglobin absorbirt direkt Stickoxyd unter Bildung einer Verbindung, welche dieselbe Krystallform zeigt wie Oxyhämoglobin, aber beständiger ist (HERMANN, *J.* 1865, 663). Die verdünnte, wässerige Lösung der Verbindung hat dieselben zwei Absorptionsstreifen wie Oxyhämoglobin, aber bei dem Verdünnen der koncentrirten Lösung tritt eine andere Aufhellung des Spektrums ein, wie bei Oxyhämoglobin (HOPPE, *Z.* 1868, 249). Durch Wasserstoff kann das gebundene Stickoxyd ausgetrieben werden (PODOLINSKI, *J. Th.* 1872, 83).

Acetylenhämoglobin. *Bildung.* Beim Einleiten von Acetylen in Hämoglobinlösung (BISTROW, LIEBREICH, *B.* 1, 220). — Besitzt die gleiche Färbung wie Kohlenoxydhämoglobin, ist aber leichter zersetzbar als dieses. Wird durch $(NH_4)_2S$ reducirt.

Kohlenoxydhämoglobin. *Bildung.* Beim Einleiten von CO in Oxyhämoglobinlösung (defibrinirtes Blut), wobei ein dem absorbirten Kohlenoxyd gleiches Volumen Sauerstoff ausgetrieben wird. — *Darstellung.* Frisches, defibrinirtes Schweineblut wird, an einem kühlen Orte, mit der 10fachen Menge Kochsalzlösung versetzt. Die abgesetzten Blutkörperchen löst man in möglichst wenig Wasser bei 40°, kühlt die filtrirte Lösung auf 0° ab und sättigt dieselbe, unter kräftigem Schütteln, mit CO. Die erhaltene Lösung wird auf 0° abgekühlt, mit $^1/_4$—$^1/_3$ ihres Volumens absolutem Alkohol versetzt und auf 12 Stunden in den Eisschrank gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden bei 0° abfiltrirt, mit einer eiskalten Mischung von 1 Thl. Alkohol und 3 Thln. Wasser gewaschen und dann in wenig Wasser von 40° gelöst. Man sättigt die abgekühlte Lösung wieder mit CO und giebt dann $^1/_5$—$^1/_6$ des Volumens absoluten Alkohols hinzu. Die nun ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit verdünntem Alkohol (KÜLZ, *H.* 7, 385; vgl. HOPPE, *Z.* 1868, 248). — Rothe Tafeln oder knollige Massen. Die Krystalle sind in Wasser und wässerigem Alkohol weniger löslich als das entsprechende Oxyhämoglobin (aus dem Blut der Meerschweinchen, Ratten u. s. w.) und auch weniger zersetzbar. Die Krystalle lassen sich in Alkohol und Aether unzersetzt aufbewahren, mit Wasser in Berührung werden sie rasch amorph (LACHOWICZ, NENCKI, *B.* 18, 2129). Wird durch Einleiten indifferenter Gase (Wasserstoff . . .) viel langsamer zersetzt als Oxyhämoglobin (DONDERS, ZUNTZ, PODOLINSKI, *J. Th.* 1872, 80—82). Hieraus erklärt sich die Giftigkeit des Kohlenoxyds, und ist damit zugleich ein sehr empfindliches Mittel gegeben, um die kleinsten Mengen Kohlenoxyd spektralanalytisch nachzuweisen. Die wässerige Lösung von Kohlenoxydhämoglobin hat eine mehr bläulichrothe Farbe, wie die Oxyhämoglobinlösung, und zeigt zwei Absorptionstreifen zwischen D und E, aber beide etwas weiter gegen E verschoben. (Vgl. dagegen VALENTIN, *J. Th.* 1882, 124). Diese Streifen verschwinden nicht durch Zusatz von $(NH_4)_2S$ (Unterschied von Oxyhämoglobin) (HOPPE, *Fr.* 3, 439). Auch in wässeriger Lösung, in Röhren eingeschmolzen, wird das Kohlenoxydhämoglobin weder von Fäulnissfermenten, noch von Pankreas angegriffen (HOPPE, *H.* 1, 131). (Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft: VOGEL, *B.* 10, 792; 11, 235; im Blut: WEYL, ANREP, *J. Th.* 1880, 167; E. SALKOWSKI, *H.* 12, 227). Diagnose der Kohlenoxydvergiftung: WEYL, ANREP; JÄDERHOLM, *J. Th.* 1874, 103. Versetzt man ein Gemisch aus 2 ccm kohlenoxydhaltigem Blut mit 2 ccm Wasser und giebt 3 Tropfen Kupfervitriollösung (1 Vol. kalt gesättigte, wässerige Lösung, 3 Vol. Wasser) hinzu und schüttelt gut um, so scheidet sich nach einigen Minuten ein ziegelrother, dicker, flockiger Niederschlag ab (mit kohlenoxydfreiem Blute entsteht ein chokoladenbrauner Niederschlag). Die Farbe des Niederschlages ist am besten zu erkennen, wenn man die Flüssigkeit abgiefst und den Niederschlag mit Wasser versetzt (charakteristisch) (ZALESKI, *H.* 9, 226). — Oxydationsmittel (Jod, $KMnO_4$) wirken auf Kohlenoxydhämoglobinlösungen viel langsamer ein als auf Oxyhämoglobin. Von Brenzkatechin, Hydrochinon und Pyrogallol wird Kohlenoxydhämoglobin nicht verändert. Mit $(NH_4)_2S$ entsteht Kohlenoxydmethämoglobin (WEYL, ANREP, *B.* 13, 1294).

Für das Kohlenoxydhämoglobin aus Schweineblut giebt KÜLZ die Formel $C_{609}H_{1005}N_{156}S_3FeO_{179}.CO$; für jenes aus Hundeblut giebt MARSHALL die Formel $C_{636}H_{1025}N_{164}S_3FeO_{189}.CO$.

Gleichzeitige Bestimmung von Oxyhämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin, neben einander: mit dem Spektrophotometer. Aus dem Verhältniss der beiden Mengen zu einander ist, auf Grund des Gesetzes der Massenwirkung von GULDBERG und WAAGE, ein Rückschluss möglich auf den Kohlenoxydgehalt der Athmungsluft (HÜFNER, R. KÜLZ, *J. pr.* [2] 28, 256; HÜFNER, *J. pr.* [2] 30, 68).

Hämochromogen. *Bildung.* Entsteht, neben koagulirtem Eiweifs, bei der Zersetzung von Hämoglobin durch Erwärmen, durch Alkohol, Alkalien oder Säuren (HOPPE, *J. Th.* 1871, 72). Hämoglobin (ebenso Oxyhämoglobin, Kohlenoxydhämoglobin) und die Farbstoffe der rothen Blutkörperchen enthalten Hämochromogen (HOPPE, *H.* 13, 493). Dieses kann daraus abgespalten und krystallisirt erhalten werden. Es verbindet sich mit Kohlenoxyd, und die erhaltene Verbindung zeigt dasselbe Absorptionsspektrum wie Kohlenoxydhämoglobin. Eine alkalische Lösung von Hämochromogen absorbirt Sauerstoff und geht in Hämatin über. Säuren zerlegen Hämochromogen, bei Abwesenheit von Sauerstoff, unter Bildung von Hämatoporphyrin. Die alkalische Hämochromogenlösung zeigt einen sehr scharfen Absorptionsstreifen in der Mitte zwischen D und E und einen schwächeren, weniger scharf begrenzten zwischen E und b (STOKES, *J.* 1864, 652). Die alkalische Lösung ist roth und färbt sich rasch, durch Sauerstoffabsorption, olivengrün und in dickeren Schichten braunroth. Saure Hämochromogenlösungen oxydiren sich langsamer als alkalische.

Nach STRUVE (*J. pr.* [2] 29, 313) ist Hämoglobin ein Gemenge einer eisenfreien, farblosen Proteïnsubstanz mit 5% von zwei eisenhaltigen Blutfarbstoffen: Hämatin-

säure und Häminsäure. Versetzt man 5 Vol. defibrinirtes Blut mit 1 Vol. Wasser und giebt Alkohol (von 80%) hinzu, so werden der Proteïnstoff und die Häminsäure (als Salz) gefällt, während die Hämatinsäure gelöst bleibt. Durch ammoniakalischen Alkohol wird hierauf dem Niederschlage die Häminsäure (als Salz) entzogen.

Die **Hämatinsäure** ist im Blute als Salz enthalten. Dieses Salz ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich und reagirt schwach alkalisch. Es ist in Aether schwer löslich. Die wässerige Lösung wird nicht gefällt durch $HgCl_2$, Bleiacetat oder gelbes Blutlaugensalz; sie gerinnt aber völlig beim Kochen. Säuren fällen die wässerige Lösung, besonders beim Kochen. Der Niederschlag ist dunkel, amorph und überaus leicht löslich in Ammoniak und Soda. Er giebt mit NaCl und Essigsäure keine Häminkrystalle. Beim Verbrennen hinterlässt er eine stark eisenoxydhaltige Asche.

Häminsäure $C_{70}H_{68}N_8Fe_2O_{10}$. Wird durch Verdunsten der Lösung in ammoniakalischem Alkohol erhalten. Der ausgeschiedene Niederschlag wird nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Auch dieser Farbstoff ist im Blute in gebundener Form enthalten. Indigoblaues Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in verdünnten Säuren. Schwer löslich in verdünntem, wässerigem Ammoniak mit schwach grünlicher Farbe, leicht in koncentrirtem Ammoniak und in Natron. Diese Lösungen zeigen im Spektralapparat Absorptionsstreifen. Wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren völlig gefällt. Giebt mit NaCl und Essigsäure Hämatinkrystalle.

Identisch mit Hämatin?

Hämatin $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$ (s. Häminsäure). *Bildung.* Entsteht, neben einem Albuminat, beim Behandeln von Oxyhämoglobin mit Säuren (HOPPE, *J. Th.* 1871, 76). Bei der Spaltung von Hämoglobin (durch Säuren oder Alkalien) in Hämatin und Albuminat absorbiren 100 Thle. trockenes Hämoglobin 1,014 Thle. Sauerstoff (LEBENSBAUM, *M.* 8, 179). — *Darstellung.* Man fällt die Lösung des salzsauren Hämatins in verdünntem Alkali durch eine Säure. — Man schüttelt defibrinirtes Blut mit dem doppelten Volumen Aether (von 56°). Nach 24 Stunden wird der Aether abgegossen und das Koagulum mit einer 2procentigen Lösung von Oxalsäure in Aether (von 56°) behandelt. Die saure Lösung wird genau mit Aether neutralisirt, der vorher mit Ammoniakgas gesättigt worden ist. Das gefällte Hämatin wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen (CAZENEUVE, *Bl.* 27, 485). Darstellung nach MUNN: *J. Th.* 1885, 322. — Fällt beim Neutralisiren der alkalischen Lösung in braunen Flocken nieder, die beim Trocknen glänzend blauschwarz, graphitähnlich werden. Ist in sehr dünnen Schichten braun, durchsichtig. Zersetzt sich erst oberhalb 200°, ohne zu schmelzen, und hinterlässt, beim Glühen, reines Eisenoxyd. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalien, schwer in Eisessig und in rauchender Salzsäure. Die alkalischen Lösungen sind roth, in dünnen Schichten olivengrün, die sauren Lösungen braun. Die sehr verdünnte Lösung in Natron zeigt einen schlecht begrenzten Absorptionsstreifen zwischen C und D; die Lösung in schwefelsäurehaltigem Alkohol hat einen Absorptionsstreifen zwischen C und D, nahe bei C und ein sehr verwaschenes, breites Band zwischen D und F, das sich bei der Verdünnung in zwei ungleich breite, schmälere Bänder auflöst. Hämatin ist ziemlich beständig gegen Oxydationsmittel und wird auch beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit Barytwasser auf 200° nicht verändert (CAZENEUVE). Wird, in saurer Lösung, von Wasserstoffsuperoxyd in normales Urobilin übergeführt. Schwefelammonium wirkt nicht ein. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure oder Vitriolöl auf 160°, in Eisensalz und Hämatoporphyrin $C_{32}H_{32}N_4O_5$. Erhitzt man mit Salzsäure auf höchstens 150°, so entstehen ein eisenreiches und ein eisenarmes Spaltungsprodukt. Hämatin liefert bei der trocknen Destillation viel Pyrrol. Bei Luftabschluſs erzeugt Vitriolöl schwarzes Hämatolin (s. S. 1290). Mit HBr entsteht das Hämatoporphyrin $C_{16}H_{18}N_2O_3$. Mit Sn + HCl entsteht Hexahydrohämatoporphyrin. Es wird durch Fäulniss kaum angegriffen. Verbindet sich mit Stickoxyd (LINOSSIER, *J. Th.* 1887, 121). Verbindet sich nicht mit Kohlenoxyd (HOPPE, *H.* 13, 491). Verbindet sich mit Basen und Säuren. Sehr charakteristisch sind die Eigenschaften des salzsauren Salzes (TEICHMANN'sche Krystalle). — Die Ammoniakverbindung des Hämatins zersetzt sich nicht bei 100°. Sie löst sich in Alkohol und Aether (CAZENEUVE). — $Ba(C_{32}H_{31}N_4FeO_4)_2$ (bei 130°). Grünlicher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Hämatinlösung mit Barytwasser (C.). — Auch das Zn-, Al- und Pb-Salz sind grüne Niederschläge.

$C_{34}H_{30}FeN_4O_5.HCl$ oder $C_{32}H_{30}FeN_4O_3.HCl$(?) (Hämin, TEICHMANN'sche Krystalle). *Darstellung.* Man lässt defibrinirtes Blut 24—40 Stunden lang mit Kochsalzlösung in flachen Schalen stehen, vermischt dann den Blutkörperchenbrei mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 90%) und filtrirt nach 24 Stunden das Hämoglobin ab. Der Niederschlag wird auf Flieſspapier gestrichen und nach 24 Stunden, in Portionen von 400 g, mit 1600 ccm reinem Isoamylalkohol zum Kochen erhitzt, 25 ccm Salzsäure (spec.

Gew. = 1,12) hinzugegeben, 10 Minuten lang gekocht und heiſs filtrirt. Nach 24 Stunden gieſst man den Isoamylalkohol ab, rührt die ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol an, filtrirt, wäscht die Krystalle mit Alkohol, Aether und Wasser und digerirt sie schlieſslich mit absolutem Alkohol. Die bei 105° getrockneten Krystalle halten Isoamylalkohol gebunden, welcher nur durch Natron abgespalten werden kann (NENCKI, SIEBER, *B.* 17, 2268). Man erwärmt 4 Vol. Eisessig auf 80° und gieſst 1 Vol. defibrinirtes und durch ein Tuch filtrirtes Blut hinzu, erwärmt auf 80° und lässt erkalten. Nach 12 Stunden gieſst man die Flüssigkeit von den Krystallen ab, wäscht diese, in einem hohen Cylinder, durch Dekantation zweimal mit dem 5—6fachen Volum Wasser aus, bringt sie dann auf ein Filter und wäscht sie nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether (SCHALFEJEW, *Ж.* 17, 31; vgl. ROLLET, *J.* 1863, 644; GWOSDEW, *J.* 1866, 746; HOPPE, *J.* 1867, 805). — Blauschwarze, graphitglänzende, mikroskopische, spitze Rhomboëder. Trikline Krystalle (LAGORIO, *Ж.* 17, 35; HÖGYES, *Fr.* 20, 608). Im durchfallenden Lichte braunroth. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren; leicht löslich in verdünnten Alkalien (HOPPE). Löslich in 100 Thln. kochendem Eisessig und in 7 Thln. kochendem Essigsäureanhydrid (N., S., *B.* 18, 393); bildet mit Essigsäureanhydrid ein unbeständiges Additionsprodukt (?).

Verbindung mit Isoamylalkohol $(C_{32}H_{30}FeN_4O_3.HCl)_4.C_5H_{12}O$. Dünne, glitzernde, rhombische Blättchen oder Prismen (NENCKI, SIEBER, *B.* 17, 2269). Verliert den Isoamylalkohol nicht bei 110°, auch nicht beim Digeriren mit verdünnter Salzsäure, wohl aber beim Auflösen in verdünnter Natronlauge und beim Trocknen bei 130—135° (N., S., *B.* 18, 392).

Die Verbindung des Hämatins mit HBr ist etwas mehr rosa, jene mit HJ etwas dunkler gefärbt und mit einem Stich ins Violette (HUSSON, *J. Th.* 1875, 325). Sonst gleichen diese Verbindungen ganz dem salzsauren Hämatin. — Verbindungen des Hämatins mit Valeriansäure, Weinsäure, Phenol, Kieselsäure (?) u. s. w.: HUSSON. — Nach CAZENEUVE (*J. Th.* 1876, 77) verbindet sich Hämatin nur mit HCl, HBr, HJ, aber weder mit HCN, noch mit organischen Säuren.

Verbindung von Hämatin mit NO: LINOSSIER, *Bl.* 47, 758.

Verbindung $C_{76}H_{164}N_3P_2O_{14}.2CdCl_2$. Gelegentlich einer Darstellung von Hämatin erhielten KINGZETT und THUDICHUM (*B.* 9, 948) auch einen phosphorhaltigen Körper, welcher mit $CdCl_2$ das oben bezeichnete Doppelsalz lieferte.

Hämatoporphyrin $C_{32}H_{32}N_4O_5$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Hämatin mit Vitriolöl (HOPPE, *J. Th.* 1871, 78; NENCKI, SIEBER, *B.* 17, 2272). — *Darstellung.* Man zerreibt Häminkrystalle mit Vitriolöl, fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in verdünnter Natronlauge und fällt mit HCl (NENCKI, SIEBER). — Sehr dunkle, violettglänzende Masse. Ist in sehr dünner Schicht mit grünlicher Färbung durchsichtig. Wenig löslich in Wasser, etwas leichter in verdünnten Säuren, sehr leicht in Alkalien mit purpurrother Farbe. Die sauren Lösungen zeigen einen schmalen und schwächeren Absorptionsstreifen dicht vor D und einen dunkleren und breiteren in der Mitte zwischen D und E. (Höchst empfindlicher Nachweis von Blut: STRUVE, *B.* 14, 931). Die alkalischen Lösungen haben einen schmalen Absorptionsstreifen zwischen C und D, einen breiteren, dunklen auf D, einen schmäleren, schwächeren zwischen D und E und einen breiteren, dunklen vor b beginnend bis über die Mitte zwischen b und F. — Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Hämatoporphyrin mit Sn und HCl entsteht Hydrobilirubin.

Hämatoporphyrin $C_{16}H_{18}N_2O_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hämin oder Hämatin mit HBr, gelöst in Essigsäure (NENCKI, SIEBER, *M.* 9, 115). — *Darstellung.* Man trägt allmählich 5 g, bei 100° getrocknete, aus Hämoglobin in amylalkoholischer Lösung durch Salzsäure erhaltene, Häminkrystalle in 75 g Eisessig, der bei 10° mit HBr gesättigt ist, ein, erwärmt $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade, gieſst in 500—600 ccm Wasser, filtrirt nach einigen Stunden und fällt das Filtrat mit Natron. Der Niederschlag wird gewaschen, abgepresst, mit verdünnter Natronlauge $^1/_4$ Stunde lang erwärmt, die filtrirte Lösung mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag in Salzsäure aufgenommen. Die filtrirte Lösung wird im Vakuum verdunstet und die ausgeschiedenen Krystalle in salzsäurehaltigem Wasser von 35° gelöst, die Lösung mit HCl (spec. Gew. = 1,12) versetzt und im Vakuum verdunstet. Das salzsaure Salz zerlegt man, in der Kälte, durch Natriumacetat. — Scheidet sich, bei nicht vollständiger Fällung des salzsauren Salzes, in unbeständigen, rothen Nadeln aus. Meist amorphe, braunrothe Flocken. Zersetzt sich schon unter 100°. Fast unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure; schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Fuselöl, leicht mit rother Farbe in Alkalien, kohlensauren Alkalien, Alkohol und verdünnten Mineralsäuren. Die alkalische oder alkoholische Lösung zeigen 4, die Lösung in verdünnten Mineralsäuren 2 Absorptionsstreifen. Wird aus der salzsauren Lösung durch Salze (NaCl, $(NH_4)_2SO_4$ u. s. w.) ausgefällt. Wird beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure grün, blau und zuletzt gelb. Wird von Natriumamalgam kaum

angegriffen. Beim Kochen mit Sn und HCl entsteht ein dem Urobilin ähnlicher Körper. — $C_{16}H_{18}N_2O_3.HCl$. Amorph. Krystallisirt auch zuweilen in rhombischen Nadeln. Wird durch H_2O zerlegt. — $Na.C_{16}H_{17}N_2O_3 + H_2O$. Kugelige Krystallgebilde. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Zn.C_{16}H_{16}N_2O_3 + H_2O$. Braunrother Niederschlag. — $Ag_2.C_{16}H_{16}N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (?). Niederschlag.

Hämatolin $C_{68}H_{78}N_8O_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hämatin mit Vitriolöl bei Luftabschluss (HOPPE, *J. Th.* 1871, 79; NENCKI, SIEBER, *B.* 17, 2272). — Schwarzblau, metallglänzend. Unlöslich in Wasser und Kalilauge, wenig löslich in Schwefelsäure.

Hexahydrohämatoporphyrin $C_{32}H_{38}FeN_4O_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Zinn in eine Lösung von 5 g Häminkrystallen in 1 l Alkohol (von 90 %) und 100 ccm Salzsäure (NENCKI, SIEBER, *B.* 17, 2273). Man kocht 4 Stunden lang, filtrirt dann, verdunstet das Filtrat auf dem Wasserbade und giebt zum Rückstande, nach 5—10stündigem Stehen, Wasser. Der erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol und etwas verdünnter HCl erwärmt, die Lösung, nach dem Uebersättigen mit NH_3, im Wasserbade verdunstet und der Rückstand in Alkohol gelöst. — Amorphes, dunkles Pulver mit einem Stich ins Grüne.

Produkte aus Hämatin und Salzsäure (CAZENEUVE, *Bl.* 27, 488). Bei 2stündigem Erhitzen von Hämatin mit viel überschüssiger koncentrirter Salzsäure auf 150° entsteht ein löslicher Körper A und ein in der Salzsäure unlöslicher Körper B, dem man noch beigemengte Antheile von A, durch wiederholtes Behandeln mit Salzsäure, entzieht. Die salzsauren Auszüge werden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, dialysirt und der Dialysatorinhalt durch wenig NH_3 gefällt.

Körper A. Bräunlichrothe Flocken. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Löslich in säurehaltigem Wasser oder Alkohol; die Lösung zeigt zwei benachbarte Absorptionsstreifen. Unlöslich in NH_3, löslich in Natron und Kalilauge, namentlich in Gegenwart von Alkohol; die Lösung hat vier Absorptionsstreifen.

Körper B. Amorph, mit indigblauem Glanze. Unlöslich in verdünnten Säuren; etwas löslich in säurehaltigem Alkohol, die Lösung ist roth, im reflektirten Lichte grün. Sehr leicht löslich in Alkalien.

	C	H	N	Fe
A	7,5	2,7	3,1	37,6
B	34,0	5,9	9,0	2,1

Myohämatin. *Vorkommen.* In allen wilkürlichen Muskeln der Säugethiere und Vögel (MUNN, *J. Th.* 1888, 59), besonders im Brustmuskel der Taube.

Hystohämatin. *Vorkommen.* In der Niere des Schafes (MUNN, *J. Th.* 1888, 61).

Hämatoïdin $C_{14}H_{18}N_2O_3$ (?) (ROBIN). Ist ein Zersetzungsprodukt des Hämatoglobins, das aber nur innerhalb des thierischen Organismus entsteht. Es wird überall da beobachtet, wo Blut im lebenden Körper aus den Gefäſsen in das umgebende Gewebe austritt (VIRCHOW, *A.* 78, 353). Eine gröſsere Menge (3 g) isolirte ROBIN (*J.* 1855, 738) aus einer Lebercyste. Ist im Harn bei Hämaturie beobachtet worden (EBSTEIN, *J. Th.* 1878, 228). — *Darstellung.* Die gelben Körper aus den Eierstöcken einer Kuh werden zerrieben und mit $CHCl_3$ kalt extrahirt. Man lässt die Chloroformlösung an der Luft verdunsten und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether (HOLM, *Z.* 1867, 414). — Das von Robin dargestellte Hämatoïdin bildet Nadeln oder schiefrhombische Prismen. Es löste sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure; leicht in NH_3 mit amaranthrother Farbe, sehr langsam in Kalilauge; in Salpetersäure mit dunkelrother Farbe. — Das von EBSTEIN dargestellte Hämatoïdin zeigte dieselbe Krystallform wie das ROBIN's, löste sich in $CHCl_3$, schwer in Aether, fast gar nicht in Kalilauge und wurde von koncentrirter Salpetersäure in orangerothe Tropfen verwandelt. — Das Hämatoïdin HOLM's bildet chromrothe Krystalle. Es war unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien und verdünnten Säuren. Es löste sich schwer in Aether, leicht in $CHCl_3$ mit goldgelber, in CS_2 mit rother Farbe.

Wahrscheinlich ist das Hämatoïdin verwandt mit dem Farbstoff des Eigelbes.

Hämocyanin. *Vorkommen.* Im Blut der Cephalopoden (Octopus vulgaris) (FREDÉRICQ, *J.* 1878, 1000). Ist der einzige Proteïnstoff dieses Blutes. — Verhält sich dem Hämoglobin ähnlich, insofern es an der Luft Sauerstoff absorbirt und in blaues Oxyhämocyanin übergeht. Das venöse Blut des Octopus ist farblos, das arterielle blau. Durch Dialyse des Blutes lässt sich das Oxyhämocyanin rein darstellen. Es ist amorph, blauschwarz, glänzend. Die Lösung zeigt keine Absorptionsstreifen. Hämocyanin und Oxyhämocyanin zeigen alle Reaktionen der Albuminate und hinterlassen eine kupferhaltige Asche. Durch verdünnte Säuren wird das Hämocyanin gespalten in ein kupferfreies Albuminat und in eine kupferhaltige, krystallisirte Verbindung. Das Kupfer scheint im Hämocyanin dieselbe Bedeutung zu haben, wie das Eisen im Hämoglobin.

B. Proteïnsubstanzen der Bindegewebe.

1. Glutin (Knochenleim). *Vorkommen.* Im fibrillären Bindegewebe; in den Knochen aller Wirbelthiere. — Behandelt man Knochen mit verdünnter Salzsäure, so lösen sich die mineralischen Bestandtheile der Knochen (Calciumphosphat), und es bleibt Osseïn, die organische Grundsubstanz der Knochen, ungelöst. Durch längeres Kochen mit Wasser löst sich das Osseïn und wandelt sich hierbei in den gleich zusammengesetzten Leim um. (Nach SCHEURER-KESTNER [*J.* 1870, 915] enthalten fossile Knochen, neben in Wasser unlöslichem, noch ein in Wasser lösliches Osseïn.) Werden die Knochen direkt, bei Luftabschluss, gebrannt, so verkohlt und zersetzt sich das in denselben enthaltene Osseïn, und man erhält die Thierkohle. Dasselbe Osseïn findet sich im Elfenbein und Zahnschmelz. Ein gleiches Verhalten und eine ähnliche Zusammensetzung besitzt das Bindegewebe (thierische Häute, Sehnen, Bänder u. s. w.), ferner Hirschhorn, Fischschuppen und Fischblase (Hausenblase). Werden diese Stoffe anhaltend mit Wasser gekocht, so lösen sie sich und liefern denselben Leim. Einen sehr reinen Leim erhält man durch Dialyse einer Lösung von Hausenblase in Salzsäure. Im Dialysator bleibt dann eine aschefreie Gallerte (GRAHAM, *A.* 121, 4).

Reines Glutin ist amorph, durchsichtig oder durchscheinend. Quillt in kaltem Wasser stark auf und löst sich in kochendem; die Lösung gelatinirt beim Erkalten. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser verliert der Leim die Eigenschaft, zu gelatiniren. Unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird nicht gefällt durch verdünnte Mineralsäuren oder organische Säuren (J. MÜLLER, *Berz. Jahresb.* 17, 365), auch nicht durch Essigsäure und Blutlaugensalz. Leim wird ferner nicht gefällt durch Alaun, Bleizucker, Eisensalze, wohl aber durch $HgCl_2$ (MÜLLER) und $SnCl_2$. Eine wässerige Glutinlösung wird, in Gegenwart kleiner Mengen von Mineralsalzen, durch Gerbsäure gefällt (WEISKE, *H.* 7, 461). Leim wird nicht gefällt durch Glykocholsäure, wohl aber vollständig durch Taurocholsäure. Der Niederschlag löst sich in überschüssiger Leimlösung (EMICH, *M.* 6, 98; vgl. *J. Th.* 4, 299). Eine wässerige Leimlösung ist stark linksdrehend; durch Temperaturerhöhung und Zusatz von Natron (aber nicht von NH_3) nimmt das Drehungsvermögen ab (BARY, *J.* 1866, 715). — Bei der trockenen Destillation des Leims treten auf: Wasser, NH_3, Methylamin, Butylamin, H_2S, CO_2, Cyanammonium, viel Pyrrol, Homopyrrol C_5H_7N, Dimethylpyrrol C_6H_9N und andere Homologe des Pyrrols, Pyrokoll (s. Carbopyrrolsäure) und kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen (C_9H_{14}, $C_{10}H_{16}$, $C_{11}H_{18}$, Toluol, Aethylbenzol, Naphtalin). Pyridinbasen werden hierbei nicht erhalten (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 85 und *M.* 1, 279). Pyridinbasen werden nur bei der Destillation von fetthaltigem Leim (z. B. Knochen) gebildet. Es entsteht dann das thierische (dippelsches) Oel (Oleum animale Dippeli), in welchem aufserdem Anilin- und Chinolinbasen nachgewiesen sind, und Phenol. Aufserdem enthält das thierische Oel die Nitrile der Propionsäure, Normalbuttersäure, Normalcapronsäure, Normalvaleriansäure, Isocapronsäure, Caprinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Diese Nitrile entstehen offenbar durch die Einwirkung von NH_3 auf die Fettsäuren der Fette (WEIDEL, CIAMICIAN). — Leim, liefert mit Chromsäuregemisch oder mit Braunstein und Schwefelsäure, dieselben Oxydationsprodukte wie Caseïn u. s. w. (GUCKELBERGER, *A.* 64, 39). FROEHDE (*J.* 1860, 568) erhielt (mit Chromsäuregemisch) Blausäure, Bittermandelöl und Nitrile ($CH_3.CN$, $C_2H_5.CN$, $C_4H_9.CN$). Eine mit $K_2Cr_2O_7$ vermischte Leimlösung wird am Lichte unlöslich, indem eine Verbindung von verändertem Leim mit Chromoxyd entsteht (EDER, *J. pr.* [2] 19, 294). (Anwendung von Leim und $K_2Cr_2O_7$ in der Photographie. Wird eine mit $K_2Cr_2O_7$ behandelte Gelatineschicht dem Lichte ausgesetzt, so verliert sie an den vom Lichte getroffenen Stellen die Löslichkeit. Beim darauffolgendem Waschen lassen sich die vom Lichte nicht getroffenen Theile der Gelatineschicht entfernen. Die belichteten Stellen haben ferner die Eigenschaft, Farbstoffe [Kohle, Schmelzfarben] beim Bestreuen aufzunehmen. Es werden auf diese Weise Kohlebilder erhalten und können Bilder [mit Schmelzfarben] auf Glas eingebrannt werden u. s. w.) Glutin liefert mit Chamäleonlösung dieselben Oxydationsprodukte wie Albumin (MALY, *M.* 10, 26). Bei längerem Kochen von Glutin mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Glycin, Leucin (BRACONNOT), etwas Asparaginsäure und eine andere Amidosäure (GAEHTGENS, *H.* 1, 299). Auch beim Kochen mit Kalilauge entstehen Glycin und (weniger) Leucin (MULDER, *Berz. Jahresb.* 19, 723). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure liefert Leim Glycin und Leucin, aber weder Asparaginsäure, noch Glutaminsäure (TATARINOW, *J.* 1879, 880). Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von angefeuchteter Gelatine und absolutem Alkohol erfolgt allmählich völlige Lösung. Entfernt man die überschüssige Salzsäure und versetzt den Rückstand mit $NaNO_2$, so entsteht Diazooxyakrylsäureäthylester. Beim Erhitzen von Leim mit Baryt-

hydrat auf 150—200° werden CO_2, NH_3, Oxalsäure, Glycin, Alanin, Amidobuttersäure, Spuren von Glutaminsäure und Säuren $C_nH_{2n-1}NO_2$ gebildet (SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *J. Th.* 1876, 29). Die gleichen Produkte werden beim Erhitzen von Hausenblase oder Osseïn mit Barythydrat erhalten (BLEUNARD, *A. ch.* [5] 26, 21). $C_{76}H_{124}N_{24}O_{29} + 18H_2O = 4NH_3 + CO_2 + C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}C_2H_4O_2 + C_{72}H_{144}N_{20}O_{40}$. Es werden bei dieser Reaktion Körper $C_nH_{2n}N_2O_5$, aber weder Tyrosin, noch Glukoproteïne erhalten. Eine mit Kalilauge vermischte Leimlösung löst Kupferoxydhydrat mit violetter Farbe; die Lösung färbt sich beim Kochen hellroth, ohne Cu_2O abzuscheiden. Leimlösung wird durch Tannin gefällt. Auch die leimgebenden Gewebe nehmen Gerbstoffe auf und bilden das nicht fäulnissfähige Leder (Gerberei). Versetzt man eine heifse Leimlösung mit etwas verdünnter Salpetersäure, Essigsäure oder Oxalsäure, so gelatinirt die Lösung nicht beim Erkalten, hat aber nicht an Klebkraft verloren (flüssiger Leim). Es tritt hierbei augenscheinlich eine Umwandlung des Leims ein und nicht etwa die Bildung einer Verbindung; denn wenn z. B. Oxalsäure angewendet wird, so behält die Lösung ihre Eigenschaft, beim Erkalten nicht zu gelatiniren, auch nach dem Entfernen der Oxalsäure durch Kalk. Eine Leimlösung wird vollständig durch Metaphosphorsäure gefällt. Eine dialysirte Lösung von überschüssiger Kieselsäure giebt mit Leim einen Niederschlag, der etwa 2 Thle. Kieselsäure auf 1 Thl. Leim enthält (GRAHAM, *A.* 121, 41. 71). — Bei der Pankreasfäulniss des Leims werden CO_2, NH_3, Leimpepton, Glycin, Leucin, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und eine flüssige, starke Base $C_8H_{11}N$ gebildet (NENCKI, *J. Th.* 1876, 31). Bei Luftabschluss erfolgt die Fäulniss langsamer, liefert aber dieselben Produkte (JEANNERET, *J. pr.* [2] 15, 353). — Analysen von Glutin: 1. 2. SCHERER, *A.* 40, 46. — 3. 4. FRÉMY (*J.* 1854, 701). Der Leim (4) war aus Osseïn (3) dargestellt. — 5. MULDER, *A.* 45, 63. — 6. GOUDOEVER, *A.* 45, 63. — 7. SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *J. Th.* 1876, 30. — 8. BLEUNARD, *A. ch.* [5] 26, 18.

	$C_{102}H_{151}N_{31}O_{39}$	$C_{76}H_{124}N_{24}O_{29}$	1. Hausenblase	2. Sehnen	3. Osseïn	4. Leim
C	50,3	49,7	50,6	51,0	49,2—50,4	50,0
H	6,2	6,8	6,9	7,2	6,5— 7,8	6,5
N	17,8	18,3	18,8	18,3	16,9—17,9	17,5

	5. Hirschhornleim	6. Fischleim	7. Gelatine	8. Hirschhorn
C	50,1	49,9	50,0	45,0
H	6,5	6,7	6,7	7,2
N	18,4	—	18,3	15,8

Reiner Leim scheint schwefelfrei zu sein. In der Hausenblase fand SCHLIEPER (*A.* 58, 379) 0,56% und in den Knochen 0,13% Schwefel. Käufliche Gelatine, mit 1,7% Asche, hält 0,74% Schwefel (HAMMARSTEN, *H.* 9, 305).

Verbindungen von Leim mit Tannin und mit Eichenrindegerbsäure: BÖTTINGER, *A.* 244, 228.

SCHÜTZENBERGER und BOURGEOIS geben dem Leim die Formel $C_{102}H_{151}N_{31}O_{39}$, BLEUNARD: $C_{76}H_{124}N_{24}O_{29}$. Nach HOFMEISTER (*H.* 2, 299) ist die leimgebende Substanz bei den Wirbelthieren — das Collagen — nach der Formel $C_{102}H_{149}N_{31}N_{38}$ zusammengesetzt, und entsteht also der Leim, nicht durch isomere Umwandlung, sondern durch Addition von Wasser an Collagen. Bei 130° verliert der Leim $1H_2O$, wird unlöslich in Wasser und verhält sich wie Collagen, geht, aber beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, wieder in Leim über. Durch 30stündiges Kochen von 200 g Leim mit 20 l Wasser zerfällt der Leim in Hemicollin $C_{47}H_{70}N_{14}O_{19}$ und Semiglutin $C_{55}H_{85}N_{17}O_{22}$ (HOFMEISTER). $C_{102}H_{149}N_{31}O_{38} + 3H_2O = C_{47}H_{70}H_{14}O_{19} + C_{55}H_{85}N_{17}O_{22}$. — Die filtrirte Flüssigkeit wird auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingedampft, mit PbO und etwas Bleiacetat gekocht, das Filtrat durch H_2S entbleit und die entbleite Lösung mit $BaCO_3$ gekocht. Man giebt nun $PtCl_4$ und Alkohol zur Lösung und erhält einen Niederchlag von Semiglutinplatin, den man durch H_2S zerlegt. Aus dem Filtrate vom Bleiniederschlage wird, durch HCl und phosphorwolframsaures Natrium, Hemicollin gefällt; dieser Niederschlag wird durch $PbCO_3$ zerlegt.

Semiglutin $C_{55}H_{85}N_{17}O_{22}$ trocknet zu einem Firniss ein. Unlöslich in Alkohol von 70—80°. Giebt mit $CuSO_4$ und Natron die Biuretreaktion. Wird nicht durch $SnCl_2$, $AgNO_3$ und Bleisalze gefällt, wohl aber durch $PtCl_4$; der Platinniederschlag hält kein Chlor. Formeln: $C_{55}H_{81}N_{17}O_{22}.Pt$. — $(C_{55}H_{81}N_{17}O_{22})_5.4HPt + 6H_2O.]$ — $C_{55}H_{83}N_{17}O_{22}.Cu$. Grün, in Wasser löslich.

Hemicollin $C_{47}H_{70}N_{14}O_{19}$ gleicht sehr dem Semiglutin, ist aber in Alkohol löslicher und wird daher aus wässeriger Lösung nur durch sehr viel Alkohol gefällt. Wird durch

Bleiessig und $AgNO_3$, aber nicht durch $PtCl_4$ gefällt. — $Cu.C_{47}H_{68}N_{14}O_{19}$. Blaugrün, in Wasser löslich.

Semiglutin und Hemicollin liefern, beim Kochen mit Salzsäure und $SnCl_2$, Leucin und Glycin.

Nach HOFMEISTER (*H.* 2, 317) ist das „Collagen" der Hausenblase wesentlich verschieden vom Collagen der Wirbelthiere. Bei 130° getrocknete Hausenblase verliert ihre Löslichkeit in Wasser, allein es gelingt nicht, durch darauffolgendes Kochen mit Wasser oder Erhitzen mit Wasser auf 120° eine gelatinirende Lösung zu erhalten.

Leimfabrikation. Das Hauptmaterial für die Darstellung von Leim bildet die thierische Haut (Abfälle der Gerbereien, zur Lederfabrikation untaugliche Häute, wie Hasen- und Kaninchenfelle), ferner Kalbsfüfse, die in Abdeckereien gewonnenen Flechsen, Sehnen u. s. w. Den besten Leim liefern thierische Haut und Knochen (Abfälle der Weifsgerberei und Handschuhfabrikation). Zur Entfernung anhaftenden Fettes kommen die Rohmaterialien zunächst auf zwei bis drei Wochen in Kalkmilch. Auch aus lohgarem Leder lässt sich durch Kalk der Gerbstoff ausziehen und ein zur Leimfabrikation geeignetes Rohmaterial („Leimgut") darstellen. Hierauf werden die Rohstoffe sorgfältig gewaschen, zuletzt am besten unter Zusatz von etwas Säure, um die letzten Spuren des (für die Leimbildung schädlichen) Kalkes zu entfernen. Das Leimgut wird nun mit der zur Lösung gerade erforderlichen Menge Wasser so lange gekocht, bis sich nichts mehr löst. Ueberschüssiges Wasser und zu langes Kochen vermindern die guten Eigenschaften des Leimes. Die Leimlösung kommt zum Klären in eine angewärmte Kufe; man setzt — zur Klärung — etwas Alaun zu und lässt die Lösung zugedeckt stehen. Die noch warme Lösung wird dann in flache Kästen abgelassen, in denen sie zur Gallerte erstarrt. Die Gallerttafeln zerschneidet man und trocknet sie auf Bindfadennetzen, die in hölzernen Rahmen ausgespannt sind. Anfangs wird bei höchstens 25° getrocknet, später bei höherer Temperatur. — Bei der Darstellung von Knochenleim werden die Knochen mit Wasser bei zwei Atmosphären Druck ausgekocht und die Lösung verdunstet. Der ungelöste Rückstand wird auf Knochenmehl oder Superphosphat verarbeitet. Oder man behandelt die Knochen mit verdünnter Salzsäure und wandelt das ungelöste Osseïn, durch Kochen mit Wasser, in Leim um. Die saure Lösung giebt mit Kalk einen Niederschlag von Calciumphosphat.

Gelatine ist gewöhnlicher Leim, aber aus besonders reinem Material bereitet. Zur Darstellung der Tafeln wird die Leimlösung auf polirte Glasplatten ausgegossen. Durch Zusatz von etwas Zucker erhalten die Tafeln eine gröfsere Elasticität. — Mundleim erhält man durch Auflösen von 100 Thln. Gelatine und 50 Thln. Kandiszucker in 150 Thln. Wasser und Eindampfen der Lösung auf 200 Thle. — Die Gelatinekapseln der Apotheken bestehen aus einem Gemisch von Gelatine, Zucker, Gummi arabicum und Honig (oder Glycerin). — Die Walzen zum Auftragen der Buchdruckerschwärze bestehen aus einem Gemisch von Leim und Glycerin. — Flüssiger Leim wird durch Versetzen einer heifsen Leimlösung mit Salpetersäure oder Essigsäure bereitet. — Auch zur Darstellung von Kitten (aus Leim, Kreide u. s. w.) wird Leim verwendet.

Prüfung des Leims auf mechanischem Wege: WEIDENBUSCH, *D.* 152, 104 (1859); LIPOWITZ, *Wagner's Jahresb. d. chem. Techn.* 1861, 632; vgl. HEINZE, *Wagner's Jahresb.* 1864, 603.

2. Chondrin (Knorpelleim). *Bildung.* Entsteht aus Chondrogen, wie Glutin aus Osseïn. Das Chondrogen findet sich in den permanenten Knorpeln (Knorpeln des Kehlkopfes, der Rippen und Gelenke) (J. MÜLLER, *A.* 21, 279); in den Knochenknorpeln vor ihrer Verknöcherung, in Enchondromen (pathologisch veränderten Knochen) (J. MÜLLER, *Berz. Jahresb.* 18, 639); in der Cornea des Auges. — *Darstellung.* Man kocht Rippenknorpel ½ Stunde lang mit Wasser, löst dann das Perichondrium ab, macerirt die Knorpel einige Stunden lang mit kaltem Wasser und kocht sie hierauf mit Wasser im PAPIN'schen Topf bei 2—3 Atmosphären Druck. Man filtrirt die noch warme Lösung und fällt mit Essigsäure (HOPPE, *J.* 1852, 695). — Gleicht dem Glutin, hat aber ein geringeres Klebevermögen. Quillt in kaltem Wasser auf; löst sich schwer in kochendem Wasser; eine genügend koncentrirte Lösung gelatinirt beim Erkalten. Die wässerige Lösung wird gefällt durch Milchsäure, Essigsäure und kleine Mengen von Mineralsäuren; der Niederschlag löst sich in Alkalien, verdünnten Mineralsäuren und neutralen Alkalisalzen, aber nicht in Essigsäure. Die wässerige Lösung wird aufserdem gefällt durch Alkohol, Eisenoxydsulfat, Alaunlösung, Bleizucker; dagegen bewirkten Sublimat und Tannin keine Fällungen (M. SCHWARZ, *Æ.* 16, 155). Kupfervitriol erzeugt einen Niederschlag (MITSCHERLICH, *P.* 40, 129). Durch anhaltendes Einleiten von CO_2 wird eine Chondrinlösung völlig ausgefällt (VOGEL, *Berz. Jahresb.* 21, 543). Die wässerige Lösung ist stark linksdrehend (BARY, *J.* 1866, 715). Bei längerem Kochen mit Wasser spaltet sich Chondrin

in Leim und thierisches Gummi (LANDWEHR, *J. Th.* 1885, 34); beim Kochen mit HCl und $SnCl_2$ entstehen NH_3, Glycin, Leucin und Amidoglutarsäure (LANDWEHR). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Leucin (HOPPE), Lävulinsäure (WEHMER, TOLLENS, *B.* 19, 708), aber kein Glycin (OTTO, *A.* 149, 122). Durch Kochen von Chondrin mit 1 procentiger Schwefelsäure entstehen Syntonin, Pepton und eine stickstoffhaltige Säure (PETRI, *B.* 12, 267). Neutralisirt man die Lösung mit $BaCO_3$, so wird Syntonin gefällt. Das Filtrat befreit man vom Baryt durch H_2SO_4, fällt dann durch $HgCl_2$ Pepton und schlägt endlich aus dem Filtrat vom Peptonniederschlage, durch Alkohol, die stickstoffhaltige Säure nieder. Diese krystallisirt, ist löslich in Wasser, reagirt stark sauer, reducirt in der Wärme FEHLING'sche Lösung und Quecksilberoxydlösung, in Gegenwart von Alkali (vgl. FISCHER, BOEDECKER, *A.* 117, 111). Die wässerige Lösung der Säure ist linksdrehend. — Kalte Natronlauge (von 5—10%) zieht aus Knorpel Chondroitsäure aus, deren Eisensalz der Formel $C_{28}H_{51}SN_3O_{30}.Fe_2$ (?) entspricht (KRUKENBERG, *J. Th.* 1884, 342). Beim Schmelzen von Chondrin mit Kali entstehen Oxalsäure und wenig Leucin, aber kein Tyrosin (HOPPE). Beim Erhitzen von Chondrin mit Barythydrat werden CO_2, NH_3, Oxalsäure, Essigsäure (dreimal mehr als aus Glutin), fast gar kein Glycin, aber Alanin, Amidobuttersäure und Säuren $C_4H_7NO_2$ und $C_5H_9NO_2$ gebildet (SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *J. Th.* 1876, 30). — Analysen: 1. MULDER, *Berz. Jahresb.* 23, 687; vgl. 18, 642; 19, 723. — 2. SCHERER, *A.* 40, 49. — 3. SCHRÖDER, *A.* 45, 53. — 4. FISCHER, BOEDEKER, *A.* 117, 117. — 5. SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *J. Th.* 1876, 30. — 6. MEHRING (*Hoppe, Phys. Chem.* S. 96). — Das bei 100° getrocknete Chondrin verliert bei 120° noch 2,3% Wasser (SCHRÖDER).

	$C_{99}H_{156}N_4O_{42}$	1. (bei 120°)	2. (bei 100°)	3. (bei 120°)	4.	5.	6.
C	50,0	49,7	50,2	49,9	50,0	50,2	47,7
H	6,6	6,7	7,0	6,6	6,6	6,6	6,8
N	14.4	14,6	11,9	—	14,4	14,2	13,9
S	—	0,4	—	—	0,4	—	0,6

Nach MOROCHOWETZ (*J. Th.* 1877, 37) ist das Chondrin keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge von Glutin und Mucin. Durch Behandeln mit Kalkwasser, 10 procentiger Kochsalzlösung, oder am besten durch ½ procentiger Sodalösung lässt sich aus Chondrogen (Knorpel) das Mucin ausziehen. Die rückständige Substanz wandelt sich, beim Kochen mit Wasser, leicht in reines Glutin um. — M. SCHULZE zeigte bereits 1849 (*A.* 71, 275), dass nach dem Behandeln von Knorpel mit schwacher Kalilauge, bei 30—40°, eine Substanz hinterbleibt, die sich wie Glutin verhält. Ebenso zeigt der Knorpel, nach dem Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren, die Reaktionen des Leims (FRIEDLEBEN, TROMMER, *J.* 1860, 592; vgl. WILKENS, *J.* 1860, 592); doch wird dieser Leim, abweichend vom Glutin, nicht gefällt durch $HgCl_2$, Tannin und einige Metallsalze (M. SCHULZE, *J.* 1861, 809).

Der Trachealknorpel des Rindes enthält: 1. Chondromucoïd, 2. Chondroïtsäure, 3. Collagen, 4. Albumoïd (MÖRNER, *J. Th.* 1888, 217). Man extrahirt den Knorpel 2 bis 3 Tage lang mit ätherhaltigem Wasser bei 40°, versetzt den wässerigen Auszug mit Salzsäure zu 0,2% und erwärmt kurze Zeit im Wasserbade. Hierdurch fällt **Chondromucoïd** (Zusammensetzung: C = 47,3%; H = 6,4%; N = 12,6%; S = 2,4%. Löslich in alkalihaltigem Wasser. Beim Kochen mit Alkalien entstehen: Albuminat, Chondroïtsäure und ein Pepton). — **Chondroïtsäure** ist im Knorpel enthalten und entsteht bei der Einwirkung von Alkalien oder Säuren auf Chondromucoïd (MÖRNER). (Zusammensetzung: C = 35,3%; H = 4,7%; N = 3,2%; S = 6,3%. Leicht löslich in Wasser, linksdrehend. Beim Kochen mit Salzsäure wird aller Schwefel als H_2SO_4 abgeschieden.) — Durch Kalilauge (von 0,2—0,5%) befreit man die Knorpel von Chondromucoïd und Chondroïtsäure und erhitzt den Rückstand im PAPIN'schen Topf mit Wasser, wobei Albumoïd zurück bleibt und das Collagen, als Leim, in Lösung geht (MÖRNER). Dieser Leim verhält sich wie der gewöhnliche, hält aber 16,1% N.

3. Corneïn $C_{30}H_{44}N_9O_{13}$ (?). *Vorkommen.* Bildet die organische Substanz des Achsenskelettes der Gorgonen (VALENCIENNES; KRUKENBERG, *J. Th.* 1881, 357; *B.* 17, 1843). — *Darstellung.* Man behandelt die Gerüstsubstanz der Gorgoniden und Antipathiden mit verdünnter kalter Salzsäure, dann mit salzsäurehaltigem Pepsin bei 38° und zuletzt mit Trypsin (KR.). Hornartig. Liefert, bei anhaltendem Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Plättchen krystallisirendes Cornokrystallin. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Indol.

4. Elastin. *Vorkommen.* Ist der Bestandtheil der elastischen Fasern, die fast in allen Bindegeweben vorkommen, besonders im Nackenband der gröfseren Säugethiere, in

den gelben Bändern der Wirbelsäule, in der Tunica elastica der Arterien u. s. w. In der Schale und Dottermasse der Eier der Ringelnatter (HILGER, *B.* 6, 166). — *Darstellung.* Nackenband wird durch Aetheralkohol entfettet, dann einen Tag lang mit Wasser gekocht und hierauf der Reihe nach mit Essigsäure, Wasser, Kalilauge und essigsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Durch kalte koncentrirte Salzsäure werden endlich die Aschenbestandtheile entfernt (WÄLCHLI, *J. pr.* [2] 17, 71; vgl. HORBACZEWSKI, *H.* 6, 330). — Spröde, gelbliche, faserige Masse. Quillt in Wasser stark auf und zeigt unter dem Mikroskope noch die erhaltenen, elastischen Fasern. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in kochender, koncentrirter Essigsäure. Löst sich unter Bräunung in kochender, koncentrirter Kalilauge. Verändert sich nicht bei 60-stündigem Kochen mit Wasser, löst sich aber bei längerem Erhitzen mit Wasser, im Rohr, dabei in Elastinpepton übergehend (vgl. M. SCHULTZE, *A.* 71, 294). Geht, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in Hemielastin über. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, (36—45%) Leucin und (1/4%) Tyrosin (ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* 1859, 596. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salzsäure und Zinnchlorid entstehen: NH_3, Leucin, Tyrosin, Glycin, Amidovaleriansäure, eine Verbindung $C_7H_{16}N_2O_2.HCl$ und „Leuceïne", aber weder Glutaminsäure, noch Asparaginsäure (HORBACZEWSKI, *M.* 6, 639). — Liefert bei der Pepsinverdauung Hemielastin und Elastinpepton. Bei der Fäulniss mit Pankreas werden NH_3, Valeriansäure, neben wenig Buttersäure, Glycin, Leucin und einem peptonartigen Syrup gebildet (WÄLCHLI). Analysen: 1. W. MÜLLER (*J. pr.* [2] 17, 72). — 2. HILGER. — 3. HORBACZEWSKI. — Elastin ist schwefelfrei.

	1.	2.	3.
C . . .	55,5	54,7	54,32
H . . .	7,4	7,2	6,99
N . . .	16,2	16,4	16,75.

Hemielastin. *Bildung.* Entsteht, neben Elastinpepton, bei der Pepsinverdauung des Elastins (HORBACZEWSKI, *H.* 6, 336). Beim Kochen von Elastin mit verdünnter Salzsäure (H.). — *Darstellung.* Man lässt 100 g Elastinpulver mit 150 ccm 2procentiger Salzsäure und 1½ g Pepsin einige Tage lang bei 40° stehen. Die klare Flüssigkeit wird durch Dialyse von der Salzsäure befreit, dann mit Essigsäure stark angesäuert und mit NaCl gesättigt. Den Niederschlag wäscht man mit Kochsalzlösung, löst ihn hierauf in Wasser, reinigt die Lösung durch Dialyse und fällt sie endlich mit Alkohol. — Schwach gelbliches, geschmackloses, amorphes Pulver. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, ganz verdünnten Säuren und Alkalien; fast gar nicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. Die koncentrirte wässerige Lösung ist zähe und stark klebrig. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -92,7°$. Die wässerige Lösung lässt beim Kochen alles Hemielastin fallen; der Niederschlag löst sich beim Erkalten. In der wässerigen Lösung bewirken koncentrirte Säuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4) und Salze ($HgCl_2$, $CuSO_4$) Niederschläge, die sich im Ueberschusse des Reagenzes lösen. Wird durch Essigsäure und NaCl, Essigsäure und gelbes Blutlaugensalz gefällt. Verhält sich gegen $CuSO_4$ und NaOH, HNO_3 und MILLON's Reagenz wie Eiweifs. Wandelt sich bei 100—120° in unlösliches (strukturloses) Elastin um. — Zusammensetzung (bei 110° getrocknet): C = 54,22%; H = 7,02%; N = 16,84%.

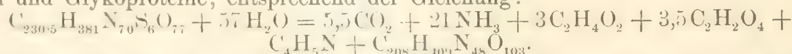
Elastinpepton. *Bildung* s. Hemielastin. Entsteht auch beim Erhitzen von Elastin mit Wasser, im Rohr, auf 100° (HORBACZEWSKI, *H.* 6, 341). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Elastinpulver 20 Stunden lang mit 25 Thln. Wasser auf 100°. — Gelbliches, amorphes, geschmackloses Pulver. Löslich in kaltem und heifsem Wasser und in verdünntem Alkohol. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -87,94°$. Die wässerige Lösung trübt sich nicht beim Erwärmen; sie wird von koncentrirten Mineralsäuren, von Essigsäure und Blutlaugensalz, sowie von Essigsäure und Kochsalz nicht gefällt. Verhält sich überhaupt dem Eiweifspepton sehr ähnlich. — Zusammensetzung (bei 105° getrocknet): C=53,57%; H=8,08%; N = 16,20%. Beim Erhitzen von Elastin mit Wasser und einer Spur Salzsäure auf 100° entstehen Protoelastose und Deuteroelastose (CHITTENDEN, *Am.* 11, 206). Erstere ist isomer mit Elastin und wird durch Alkohol, Mineralsäuren und NaCl gefällt. Deuteroelastose ist etwas kohlenstoffärmer als Elastin und wird nicht gefällt durch Alkohol und Mineralsäuren. Beide werden gefällt durch Ammoniumsulfat. Dieselben (?) Proto- und Deuteroelastose entstehen beim Behandeln von Elastin mit salzsäurehaltigem Pepsin (CH.).

5. Keratin (Horngewebe). Die obersten Epidermiszellen und Epithelzellen, Klauen, Nägel, Horn, Hufe, Haare, Wolle, Federn, Schildpatt, Fischbein u. s. w. zeigen eine ziemlich übereinstimmende Zusammensetzung. Nach dem Behandeln dieser Stoffe mit Aether, Alkohol, Wasser und verdünnten Säuren hinterbleibt das gereinigte Keratin. Die Schalenhaut des Hühnereies besteht aus Keratin, das sich sehr leicht rein darstellen

lässt, wenn man die Schalenhaut einige Tage lang mit Natronlauge (von 0,1%) digerirt, dann tagelang mit verdünnter Essigsäure digerirt und hierauf, nacheinander, mit verdünnter Salzsäure, kaltem Wasser, siedendem Wasser und Aether-Alkohol wäscht (LINDWALL, *J. Th.* 1881, 38). — Analysen: 1. Epidermis von der Fufssohle des Menschen (SCHERER, *A.* 40, 54). — 2. Menschenhaare (SCHERER). — 3. Menschenhaare (VAN LAER, *Berz. Jahresb.* 23, 618). — 4. Büffelhorn (SCHERER). — 5. Nägel (SCHERER). — 6. Federn (SCHERER). — 7. Ochsenhorn (HINTERBERGER, *A.* 71, 70). — 8. Schildpatt (MULDER, *Hoppe Phys. Chem.* S. 90). — 9. Fischbein (KERCKHOFF, *Hoppe, Physiol. Chem.* 90). — 10. Epithel von den Barten des Wallfisches (GORUP, *A.* 61, 52. — 11. Wolle (SCHERER). — 12. Eierschalenhaut (LINDWALL).

	$C_{230,5}H_{381}N_{70}O_{77}S_6$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
C	50,0	50,3	50,2	49,7	50,9	50,3	51,9	50,7	54,9	51,9	51,6	50,6	49,78
H	7,0	6,8	6,7	6,4	6,7	6,8	7,2	6,7	6,6	6,9	7,1	7,0	6,64
N	17,7	17,2	17,9	17,1	17,3	6,9	17,8	16,2	16,8	15,7	16,6	17,7	16,43
S	3,1	—	—	5,0	—	—	—	—	2,2	3,6	2,5	—	4,25

Der Schwefelgehalt des Keratins schwankt sehr stark. Während VAN LAER den Schwefelgehalt des Haares nur zwischen 4,63—5,44% schwankend fand, beobachtete BIBRA (*A.* 96. 292) einen Schwefelgehalt von 3,83% (Knabe von 10 Jahren); und 8,23% (rothe Haare eines Mannes von 30 Jahren). In der Schafwolle fand BIBRA 0,8—0,9%, in Schweinsborsten, Rosshaaren u. s. w. 3—4%, (in Rehhaaren aber nur 1,2—2,1%), in abgeworfener Schlangenhaut 0,8—0,9%, in Klauen 0,9 (Elenn) —3,3% (Steinbock) Schwefel. Auf dem Schwefelgehalt des Haares beruht die Anwendung von Blei- und Silberlösungen zum Schwarzfärben des Haares. (Weil das gebildete Schwefelblei sich oxydirt und in farbloses Bleisulfat übergeht, ist natürlich das Färben durch Bleilösungen kein dauerndes.) Keratin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Essigsäure. Haare lösen sich bei langem Kochen mit Wasser etwas auf, unter Entwickelung von H_2S (VAN LAER); beim Erhitzen mit Wasser auf 200° tritt aber völlige Lösung ein (LEYER, KÖLLER, *J.* 1852, 697). Bei der Wirkung von überhitztem Wasser auf Keratin entsteht Keratinose (KRUKENBERG, *J. Th.* 1886, 27). Wolle löst sich, beim Erwärmen, vollständig in Kupferoxydammoniak; Haare werden darin allmählich zerstört, ohne dass völlige Lösung stattfindet (SCHWEIZER, *J.* 1857, 247). Beim Erwärmen mit Salpetersäure färbt sich Keratin gelb; es zeigt die MILLON'sche Proteïnreaktion. In koncentrirten Alkalien quillt Keratin stark auf und löst sich, beim Erhitzen, unter Entwickelung von NH_3 (SCHERER). Koncentrirte Natronlauge wirkt langsam auf Eierschalenkeratin ein; in 1—2 procentiger Natronlauge löst es sich aber, beim Erwärmen, leicht, und die Lösung hält Na_2S, gewöhnliches Alkalialbuminat und einen peptonähnlichen Körper (LINDWALL). In verdünnten Säuren quillt Keratin wenig auf; in koncentrirter Essigsäure löst es sich schwer. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Leucin, Tyrosin (HINTERBERGER; LEYER, KÖLLER) und Asparaginsäure (KREUSLER, *Z.* 1870, 93). Beim Kochen von Horn mit koncentrirter Salzsäure und $SnCl_2$ entstehen: NH_3, H_2S, Leucin (15% vom Gewichte des Horns), Tyrosin (3—4%), Asparaginsäure und Glutaminsäure (16—18%) (HORBACZEWSKI, *J. Th.* 1878, 29; 1880, 37). Beim Kochen von Wolle mit koncentrirtem Barytwasser wird Lanugininsäure $C_{19}H_{30}N_5O_{10}$ (s. Bd. II, S. 1339) gebildet. Beim Erhitzen von Wolle mit 3—4 Thln. Barythydrat und Wasser auf 160—180° erhielten SCHÜTZENBERGER (*J. Th.* 1878, 28) und BLEUNARD (*A. ch.* [5] 26, 40): NH_3, CO_2, Essigsäure, Oxalsäure, Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ ($C_3H_7NO_2$, $C_4H_9NO_2$, $C_5H_{11}NO_2$, $C_6H_{13}NO_2$), Amidosäuren $C_6H_{11}NO_2$, $C_5H_7NO_2$, Tyrosin, Pyrrol und Glykoproteïne; entsprechend der Gleichung:



$$C_{230,5}H_{381}N_{70}S_6O_{77} + 57\,H_2O = 5{,}5\,CO_2 + 21\,NH_3 + 3\,C_2H_4O_2 + 3{,}5\,C_2H_2O_4 + C_4H_5N + C_{208}H_{409}N_{48}O_{103}.$$

Ein ähnliches Resultat gaben Hühnerfedern, Pferdehufe, Haare, nur wurden aus Haaren etwas weniger Amidosäuren erhalten.

Bei der Pankreasfäulniss der Wolle entstehen Phenol, Indol, α-Toluylsäure (E. SALKOWSKI, *H.* 2, 420) und p-Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_3$ (E. und H. SALKOWSKI, *B.* 12, 650, 1438).

Dem (durch Benzol und verdünnte HCl) gereinigten Hirschhorn giebt BLEUNARD (s. o.) die Formel $C_{157}H_{302}N_{47}O_{84}$ (Analyse s. S. 1292). Die Zersetung desselben durch Barythydrat bei 150° drückt er durch die Gleichung aus: $C_{157}H_{302}N_{47}O_{84} + 13\,H_2O = 7\,NH_3 + 2\,CO_2 + C_2H_4O_2 + 1^1/_2\,C_2H_2O_4 + C_{150}H_{300}N_{40}O_{85}$. Es entstehen also bei dieser Zersetzung CO_2, NH_3, Essigsäure, Oxalsäure, sehr viel des Glykoproteïns $C_6H_{12}N_2O_4$ (neben dem Glykoproteïn $C_7H_{14}N_2O_4$ und kleinen Mengen der Homologen $C_8H_{16}N_2O_4$ — $C_{11}H_{22}N_2O_4$), viel Leuceïn $C_8H_{16}N_2O_5$ und kleinen Mengen Amidosäuren $C_2H_5NO_2$ — $C_6H_{13}NO_2$ (Glycin, Alanin u. s. w.) aber kein Tyrosin. — Elfenbein verhält sich gegen Baryt wie Hirschhorn (BLEUNARD).

Glykoproteïne $C_nH_{2n}N_2O_4$. *Bildung* und Verhalten s. S. 1261. Die Glykoproteïne $C_6H_{12}N_2O_4$ und $C_7H_{14}N_2O_4$ entstehen, in grofser Menge, bei 48stündigem Erhitzen von Hirschhorn mit 3 Thln. Barythydrat (und etwas Wasser) auf 150°. Eieralbumin und Pferdehufe liefern viel Glykoproteïn $C_9H_{18}N_2O_4$ (BLEUNARD, *A. ch.* [5] 26, 66). Bromwasser wirkt auf die Glykoproteïne nach der Gleichung: $C_nH_{2n}N_2O_4 + H_2O + Br_2 = C_nH_{2n}O_5 + 2HBr + N_2$. Die gebildeten Produkte $C_nH_{2n}O_5$ sind aber sehr unbeständig und zerfallen sehr leicht, beim Erwärmen, in Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ und Oxyleuceïn $C_8H_{16}N_2O_7$ (BLEUNARD). So entstehen aus dem Glykoproteïn $C_6H_{12}N_2O_4$: Oxyleuceïn und Glycin. $2C_6H_{12}N_2O_5 + H_2O = C_8N_{16}N_2O_7 + 2C_2H_5NO_2$. Wahrscheinlich sind daher die Formeln des Oxydationsproduktes und des Glykoproteïns zu verdoppeln: $C_{12}H_{24}N_4O_{10}$ und $C_{12}H_{24}N_4O_8$. Ebenso wandelt Bromwasser das Glykoproteïn $C_7H_{14}N_2O_4$ ($=C_{14}H_{28}N_4O_8$) in einen Körper $C_7H_{14}N_2O_5$ ($= C_{14}H_{28}N_4O_{10}$) um, der sehr leicht zerfällt in Alanin und das amorphe Oxyleuceïn. Aus dem Verhalten gegen Brom kann gefolgert werden, dass die Glykoproteïne Verbindungen von Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ mit Leucin $C_8H_{16}N_2O_5$ sind, und daraus erklären sich auch die Spaltungsprodukte der Albuminate durch Baryt in höherer Temperatur oder bei längerem Erhitzen.

Oxyleuceïn $C_8H_{16}N_2O_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Leuceïn $C_8H_{16}N_2O_5$ (durch Erhitzen von Hirschhorn oder Hausenblase mit Barythydrat auf 150° dargestellt; dieses Leuceïn ist syrupartig, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether) mit Bromwasser (BLEUNARD). Beim Behandeln der Glykoproteïne $C_nH_{2n}N_2O_4$ mit Bromwasser (s. Glykoproteïne). — Amorph; hart und brüchig. Schmilzt gegen 100° und entwickelt bei 130 bis 140° Wasser unter völliger Zersetzung. Aeufserst hygroskopisch; sehr leicht löslich in Wasser, viel schwerer in absolutem Alkohol. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässerige Oxyleuceïnlösung entsteht amorphes Nitrooxyleuceïn $C_8H_{15}(NO_2)N_2O_7$, dessen Baryumsalz in Alkohol löslich ist. Reagirt sauer; verbindet sich sehr leicht mit CuO. Verbindet sich sehr leicht mit ZnO, PbO, aber nicht mit Fe_2O_3, Cr_2O_3, NiO und zerlegt auch nicht $MgCO_3$ oder $BaCO_3$. Reducirt Silberoxyd, schon in der Kälte. — $Cu.C_8H_{14}N_2O_7$ (bei 100°). Entsteht, neben dem basischen Salze $Cu.C_8H_{14}N_2O_7.CuO$, beim Kochen einer wässerigen Oxyleuceïnlösung mit CuO. Man trennt beide Salze durch Alkohol, in welchem sich nur das neutrale Salz löst. — Indigblau, kupferglänzend. Löslich in Alkohol. — $Cu.C_8H_{14}N_2O_7.CuO$ (bei 100°). Graublaues Pulver, unlöslich in Alkohol.

6. Chorionin. *Vorkommen.* In der äufseren Schale (Chorion) des Eies des Seidenspinners (Bombyx mori *L.*) (TICHOMIROW, *H.* 9, 523). — Gleicht dem Keratin. Zusammensetzung: C = 47,3; H = 6,7; N = 16,9; S = 3,7; Asche = 0,7%.

C. Schwefelfreie Proteïde.

1. Colloïdin $C_{18}H_{30}N_2O_{12}$. Wurde von GAUTIER, CAZENEUVE, DAREMBERG (*Bl.* 22, 100) in einer enormen, colloïdartigen Geschwulst des Eierstockes nachgewiesen. Das Colloïdin fand sich darin in unlöslicher Form, ging aber, längere Zeit mit Wasser in Berührung, rasch beim Erhitzen mit Wasser auf 110°, in eine wasserlösliche Modifikation über. Aus dieser Lösung wird das Colloïdin durch Alkohol und Tannin gefällt, aber nicht durch Säuren und durch kein Metallsalz. Die Lösung gerinnt nicht beim Erhitzen, giebt aber die MILLON'sche Proteïnreaktion.

2. Metalbumin (Pseudomucin) (HAMMARSTEN, *H.* 6, 195). *Vorkommen.* In Ovarialflüssigkeiten (SCHERER, *A.* 82, 135). — *Darstellung.* Man versetzt die Ovarialflüssigkeit mit etwas mehr als dem doppelten Volumen Alkohol und rührt mit einem Glasstabe um. Das Metalbumin bleibt am Glasstabe hängen; man zerreibt es unter Alkohol und wäscht es mit Alkohol und dann mit Aether (H.). — Feines, sehr hygroskopisches Pulver. Löst sich leicht und völlig in Wasser zu einer etwas opalisirenden Flüssigkeit. Die wässerige Lösung ist schleimig, schwer filtrirbar. Alkohol erzeugt darin eine langfaserige Fällung, die beim Stehen unter Alkohol nur sehr schwer die Löslichkeit in Wasser einbüfst. Die wässerige Lösung gerinnt nicht beim Sieden und wird nicht gefällt durch Essigsäure, $HgCl_2$ und $MgSO_4$. Mit Essigsäure und gelbem Blutlaugensalz entsteht keine Fällung, sondern die Flüssigkeit wird nur dickflüssiger, schleimig. Giebt mit Bleiessig eine flockige, in überschüssigem Bleiessig lösliche Fällung. Wird durch MILLON's Reagenz rothbraun gefärbt. Liefert, beim Kochen mit verdünnten Säuren, einen CuO reducirenden Zucker. Zusammensetzung: C = 49,4; H = 6,8—7,1; N = 10,3; S = 1,25; Asche = 1,1—1,4%. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in Eiweifs (?) und thierisches Gummi (LANDWEHR, *J. Th.* 1885, 35).

3. Paralbumin. *Vorkommen.* In Ovarialcysten (SCHERER, *A.* 82, 135). Wurde von L. LIEBERMANN, *J. Th.* 1875, 35) in einer Cyste der Halsgegend und von HILGER (*A.* 160, 338) zweimal in Ascitesflüssigkeiten aufgefunden. — Unterscheidet sich vom Albumin dadurch, dass die mit Essigsäure angesäuerte, wässerige Lösung beim Kochen nicht grobe Flocken abscheidet, sondern stets milchig trübe bleibt (vgl. E. SALKOWSKI, *H.* 7, 118), und dass beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure (selbst von 0,1 %) ein CuO reducirender Körper (Zucker?) auftritt (HUPPERT, *Fr.* 16, 248). Wird aus der wässerigen Lösung durch CO_2 und durch Alkohol gefällt. Der Niederschlag durch CO_2 ist unlöslich in Kochsalzlösung, wird aber durch überschüssige Essigsäure, sehr verdünnte Salzsäure und Kalilauge aufgenommen. Der Alkoholniederschlag ist faserig, löst sich in Wasser (charakteristisch). Die schwach alkalische Lösung von Paralbumin ist linksdrehend (= —59 bis —64° — HOPPE, *J.* 1864, 617). Paralbumin wird durch $MgSO_4$ nicht gefällt. Da Paralbumin, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, dieselben Produkte (Leucin, Tyrosin, ein Albuminat und einen CuO reducirenden Körper) liefert wie Mucin, so hielt OBOLENSKY (*J. Th.* 1871, 16) das Paralbumin für ein Gemenge von Mucin und Albumin (vgl. auch PLOSZ, *J. Th.* 1871, 15). Aus den Analysen des Paralbumins (C = 50,2—52,3; H = 6,8—7,2; N = 11,2—14,5; S = 1,7—1,8 %) und dem Verhalten desselben folgt aber, dass das Paralbumin ein Gemenge von Metalbumin, Serumalbumin und Globulin ist (HAMMARSTEN, *H.* 6, 216).

4. Fibroïn $C_{15}H_{23}N_5O_6$. *Vorkommen.* Bildet den Hauptbestandtheil (66 %) der Seide (MULDER, *Berz. Jahresb.* 17, 380). Daneben ist in der Seide Leim enthalten. — *Darstellung.* Man lässt Rohseide 18 Stunden lang mit Natronlauge (von 5 %) stehen und wäscht dann das Ungelöste mit verdünnter Salzsäure (1 Thl. rauchende Säure, 20 Thle. H_2O) (STÄDELER, *A.* 111, 12). — Bei 120° getrocknete Seide wird sechsmal je 2—3 Stunden lang mit Wasser auf 133° erhitzt und dann nach einander mit absolutem Alkohol und Aether behandelt (CRAMER, *Z.* 1866, 23). — Blassgelbe, glänzende, der Seide gleichende Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten, kalten Alkalien. Löst sich in koncentrirter Kalilauge und leicht in koncentrirten Mineralsäuren. Löslich in kochendem Eisessig, in Kupferoxydammoniak und in Nickeloxydulammoniak. Löst sich sehr leicht in geschmolzener Oxalsäure; die Lösung bleibt beim Verdünnen mit heifsem Wasser klar; in der Kälte tritt Ausscheidung von Fibroïn ein. Die Lösung in Oxalsäure wird auch gefällt durch Alkohol, NaCl und Tannin (LIDOW, *Ж.* 16, 280). Liefert, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Leucin und Tyrosin (WALTENBERGER, *J.* 1853, 616; STÄDELER) und bei längerem Kochen Glycin (CRAMER). Liefert, bei 18stündigem Kochen mit Schwefelsäure (von 20 %), Tyrosin, α-Amidopropionsäure und Glycin, aber kein Leucin (WEYL, *B.* 21, 1529). Beim Kochen von Fibroïn mit Barytwasser bildet sich Sericinsäure $C_{15}H_{30}N_4O_7$ (s. Bd. II, S. 1341). Beim Erhitzen mit Barythydrat und Wasser auf 150—180° werden CO_2, NH_3, Essigsäure, Oxalsäure und Amidosäuren gebildet, nach der Gleichung $C_{71}H_{107}N_{24}O_{25} + 23H_2O = CO_2 + 3NH_3 + \frac{1}{2}C_2H_4O_2 + \frac{1}{2}C_2H_2O_4 + C_{68}H_{141}N_{21}O_{43}$ (SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *J.* 1875, 883).

5. Seidenleim (Sericin) $C_{15}H_{25}N_5O_8$. *Vorkommen.* In der Seide (MULDER). — *Darstellung.* Man kocht Seide 3 Stunden lang mit Wasser, fällt die Lösung mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag, unter Wasser, durch H_2S und fällt aus der genügend koncentrirten Lösung, durch wenig Alkohol, Beimengungen und dann, durch mehr Alkohol, Seidenleim (CRAMER). — BOLLEY (*J.* 1869, 1146) erschöpft Seide mit 2procentiger Salzsäure, kocht das Ungelöste mit Wasser und fällt die wässerige Lösung mit Alkohol. — Durchsichtige, leimartige Masse. Quillt in Wasser stark auf und löst sich in heifsem Wasser leichter als Glutin. Eine selbst 1procentige Lösung gelatinirt beim Erkalten; durch anhaltendes Kochen, oder Zusatz von etwas Essigsäure oder Kali, wird das Gelatiniren verhindert. Wird durch Tannin, Thonerdesulfat und die Salze der meisten schweren Metalle gefällt, nicht aber durch Essigsäure und Blutlaugensalz. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Tyrosin, Serin (s. Bd. I, S. 969), sehr wenig Leucin und kein Glycin (C.). Verhält sich gegen Baryt wie Fibroïn (SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS).

Sericoïn. *Bildung.* Weifse, degummirte Seide wird mit kalter Natronlauge (von 5 %) und dann mit Salzsäure (von 5 %) gereinigt, nach dem Trocknen bei 100° in Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) gelöst und die filtrirte Lösung in Alkohol (von 90 %) (400 ccm auf 5 g Seide) gegossen. Der Niederschlag wird nach 24 Stunden abfiltrirt, mit Alkohol und dann mit H_2O gewaschen (WEYL, *B.* 21, 1407). — Die Lösung in konc. HCl ist inaktiv. Löslich in Kupferoxydammoniak. Zusammensetzung C = 48,02; H = 6,66; N = 16,34 %.

Seide. Seide löst sich in Nickeloxydulammoniak, Baumwolle nicht (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 21). Seide löst sich leicht in Kupferoxydammoniak (SCHWEIZER, *J.* 1857, 247);

die Auflösung wird durch Säuren und Salze nur sehr unvollständig gefällt (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 26). Nach OZANAM (*Fr.* 2, 83) löst sich Seide in Kupferoxydammoniak viel langsamer als Baumwolle und Leinen. Bleibt ein gemischtes Gewebe in SCHWEIZER'scher Lösung liegen, so ist nach $^1/_2$ Stunde die Baumwolle gelöst, nach 24 Stunden die Seide, so dass jetzt nur noch Leinenfaser übrig bleibt. Seide löst sich in alkalischer Glycerinkupferlösung (16 g Kupfervitriol, 140—160 g Wasser, 8—10 g Glycerin vom spec. Gew. = 1,24 und Natronlauge, bis sich der Niederschlag eben löst) (LÖWE, *J.* 1876, 924). Die Lösung wird durch HCl gallertartig gefällt. Uebergiefst man Seide mit Natronlauge und setzt $CuSO_4$ zu, so entsteht — bei Kupferüberschuss — eine blaue, bei Ueberschuss von Seide eine violette oder rothe Lösung (VOGEL, REISCHAUER, *J.* 1860, 566). Seide löst sich leicht in einer warmen Chlorzinklösung von 60°, welche durch ZnO möglichst neutral gemacht ist; Wolle und Pflanzenfasern lösen sich darin nicht (PERSOZ, *Fr.* 2, 82).

Der gelbe Farbstoff der Rohseide ist verändertes (seines Blau beraubtes) Chlorophyll; aus grünlichen Cocons oder grünlicher Rohseide lässt sich unverändertes Chlorophyll ausziehen (PFEIFFER, *J.* 1872, 842).

Unterscheidung von Seide und Wolle von Pflanzenfasern. Seide und Wolle, auf einige Minuten in Pikrinsäurelösung getaucht und dann ausgewaschen, färben sich gelb, Pflanzenfasern nicht (POHL, *J.* 1852, 825). Ebenso verhält sich Chromsäurelösung (QACIUEMIN, *J.* 1874, 1031). Beim Erhitzen mit Zinnchlorid auf 130—150° schwärzen sich Baumwolle und Leinen, nicht aber Wolle und Seide (MAUMENÉ, *J.* 1850, 691). — Unterscheidung von Seide und Baumwolle durch Nickeloxydulammoniak (s. o.).

Unterscheidung von Seide und Wolle. Die Wolle ist schwefelhaltig; Prüfen mit kalischer Bleioxydlösung (E. KOPP, *J.* 1871, 1103). Gewöhnliche Salpetersäure löst Seide rasch, Wolle nicht (BARRESWIL, *J.* 1857, 649). Unterscheidung und Trennung von Baumwolle, Wolle und Seide: E. KOPP, *D.* 205, 563.

6. **Hautfibroïn** $C_{15}H_{23}N_5O_6$. *Vorkommen.* Findet sich in der thierischen Haut und wird derselben durch Essigsäure entzogen. Kalkwasser schlägt aus der essigsauren Lösung das Hautfibroïn nieder (REIMER, *J.* 1872, 1017). — Es löst sich in Alkalien, aber nicht in Kalkwasser. Verhält sich gegen Tannin und Eisensalze wie Coriin. Isomer mit Fibroïn.

7. **Coriin** $(C_6H_{10}N_2O_3)_x$. *Vorkommen.* Findet sich in der frischen, thierischen Haut und ist die Substanz, welche das Zusammenkleben der Hautfasern bewirkt (REIMER, *J.* 1872, 1016). — *Darstellung.* Man behandelt reine Haut mit Kochsalzlösung oder Kalkwasser und fällt die Lösung durch Essigsäure. — Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar, löst sich aber in überschüssiger Säure. Wird aus der alkalischen Lösung durch Alaun gefällt, der Niederschlag ist in überschüssigem Alaun löslich. Wird nicht gefällt durch Eisenchlorid, wohl aber vollständig durch basisches Eisenoxydsulfat. Wird von Tannin oder Eichengerbsäure nur in saurer Lösung gefällt. Giebt nicht die Reaktionen der Proteïnkörper.

8. **Spongin** (Schwammsubstanz). *Vorkommen.* Bildet die organische Substanz der Badeschwämme (POSSELT, *A.* 45, 192; CROOCKEWIT, *A.* 48, 43). Durch verdünnte Salzsäure entzieht man den Schwämmen Kalksalze; das Ungelöste hält, nach dem Behandeln mit Wasser, Alkohol und Aether:

	POSSELT	CROOCKEWIT
C	48,4	46,5
H	6,3	6,3
N	16,2	16,2
S	—	0,5

Löst sich sehr langsam in kalter Natronlauge (von 5%), leicht aber beim Kochen. Liefert beim Kochen mit Wasser keinen Leim. Leicht löslich in warmem Vitriolöl und in kochender koncentrirter Salzsäure oder Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (STÄDELER, *A.* 111, 20). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) entstehen Glycin und Leucin, aber kein Tyrosin (ST.). Verhält sich, beim Erhitzen mit Barythydrat im Rohr, wie die collagenen Albuminate (ZALOCOSTAS, *Bl.* 51, 159). Wird von Kupferoxydammoniak langsam verändert.

9. **Conchiolin** $C_{30}H_{48}N_9O_{11}$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in einigen Muschelschalen und, wie es scheint, in der hornartigen Axe der Gorgonien (FRÉMY, *J.* 1854, 710). In den Eierschalen einiger Schnecken (Murex trunculus, Buccinum undatum). Man behandelt die Eierschalen nach einander mit verdünnter HCl, Alkohol, Aether, Pepsin (mit Salzsäure), Trypsin und dann 3—4 Tage lang mit Natronlauge (von 10—20%) (KRUKENBERG,

B. 18, 989). — Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, Alkohol, Aether u. s. w. Färbt sich nicht mit MILLON's Reagenz. Wird durch Kochen mit Wasser nicht in Leim umgewandelt. Sehr langsam löslich in Alkalien und koncentrirten Säuren. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Leucin (SCHLOSSBERGER, *J.* 1860, 570). Auch mit koncentrirter Salzsäure entsteht Leucin, aber kein Glykosamin (KR.).

10. Hyalin. *Vorkommen.* Bildet die derben, sehr elastischen, strukturlosen Häute der Mutterblasen der Echinococcen (LÜCKE, *J.* 1860, 595). Die mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigten Hüllen halten, nach Abzug (von 15,8 %) Asche.

	C	H	N
Junge Häute . .	44,1	6,7	4,5
Aeltere Häute . .	45,3	6,5	5,2

Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol; löst sich in Wasser bei 150°. Die wässerige Lösung wird durch Alkohol, Bleiessig und Quecksilberoxydnitrat gefällt, nicht aber durch Gerbsäure, $HgCl_2$, Blutlaugensalz. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Glykose.

11. Nucleïn $C_{29}H_{49}N_9P_3O_{22}$. *Vorkommen.* Ist der Hauptbestandtheil der Kerne in den Zellen des Eiters (MIESCHER, *J. Th.* 1871, 14). Findet sich in den Kernen der Blutkörperchen von Vögeln und Schlangen (PLOSZ, *J. Th.* 1871, 14). Im Menschengehirn (JACKSCH, *J. Th.* 1876, 215). An Albumin gebunden in den Leberzellen (PLOSZ, *J. Th.* 1873, 182). An Protamin gebunden in den Samenfäden des Lachses und überhaupt in den Spermatozoen (MIESCHER, *J. Th.* 1874, 337; SERTOLI, *J. Th.* 1872, 285). In den Hefezellen (HOPPE, siehe dessen Medicin.-chem. Untersuch., 4. Heft, S. 486). In den Schimmelpilzen (STUTZER, *H.* 6, 572). — *Bildung.* Bleibt bei der Pepsinverdauung des (Milch-)Caseïns unlöslich zurück (LIUBAWIN, *J. Th.* 1871, 14). — *Darstellung.* Aus Sperma. Das mit heifsem Alkohol erschöpfte Sperma wird mit 1 procentiger Salzsäure erschöpft, das Ungelöste mit $^1/_2$ procentiger Salzsäure gewaschen, in Natron gelöst, die Lösung mit HCl und Alkohol gefällt und der Niederschlag mit Alkohol gewaschen (MIESCHER, *J. Th.* 1874, 344). — Aus Eidotter, Caseïn. Die gehörig entfetteten Materialien werden mit, durch HCl angesäuerter, Pepsinlösung stehen gelassen, das Ungelöste in 1 procentiger Sodalösung aufgenommen, die Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag erst mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen (LIUBAWIN, *Ж.* 11, 223; vgl. MIESCHER, *J. Th.* 1871, 329).

Nach L. LIEBERMANN (*B.* 21, 599) ist Nucleïn metaphosphorsaures Albumin. Man erhält es durch Fällen einer wässerigen Lösung von Hühnereiweifs mit Metaphosphorsäure. Es enthält 2,6 % Phosphor, resp. 6,7 % HPO_3. Der Niederschlag ist ein Gemenge von Globulinnucleïn und Albuminnucleïn. Das Nucleïn aus Serumalbumin enthält 5,6 % Phosphor (POHL, *H.* 13, 293). — Frisch gefälltes Nucleïn (aus Sperma) ist farblos, amorph, etwas löslich in Wasser; die Lösung wird durch Säuren getrübt. Durch längeres Stehen, namentlich unter starkem Alkohol, wird Nucleïn ganz unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkalien, Erden, Soda und Na_2HPO_4. Unlöslich in Alkohol, Aether, Glycerin und in sehr verdünnten Säuren. Löst sich in koncentrirter Salpetersäure, in der Kälte, ohne Gelbfärbung; löst sich in koncentrirter Salzsäure, die Lösung wird durch Wasser sofort getrübt, nach einigen Minuten aber nicht mehr. Giebt weder mit MILLON's Reagenz, noch mit $CuSO_4$ und Alkali Proteïnreaktion. Wird durch Jod langsam und schwach gelb gefärbt. Die wässerige Nucleïnlösung wird durch $ZnCl_2$ und $CuSO_4$ gefällt. Der Kupferniederschlag ist grün, flockig, unlöslich in Wasser, löslich in NH_3. Nucleïn reagirt (auf Lackmuspapier) deutlich sauer, zerlegt Carbonate und bildet Salze. Ausgezeichnet ist Nucleïn durch seine Resistenz gegen Verdauungsfermente. In Wasser quillt Nucleïn nicht auf. Durch verdünnte Säuren wird Nucleïn, schon in der Kälte, allmählich zersetzt, rascher beim Kochen mit Wasser und besonders mit Alkalien oder Erden. Hierbei scheiden sich phosphorsaure Salze ab. — Analysen von Nucleïn: 1. Aus Caseïn (LIUBAWIN). — 2. Aus Lachssperma (MIESCHER). — 3. Aus Eiter (HOPPE). — 4. Aus Eidotter (WORM, *J. Th.* 1873, 33). — 5. Aus dem Sperma des Stieres (MIESCHER). — 6. Aus Hefe (H.). — 7. Aus Hefe (KOSSEL, *H.* 3, 287). — 8. Aus Menschengehirn (JACKSCH).

	$C_{29}H_{49}N_9P_3O_{22}$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	36,0	48,0	36,1	49,6	—	—	43,0	40,8	50,6
H . . .	5,0	6,6	5,2	7,1	—	—	6,1	5,3	7,6
N	13,0	14,4	13,1	15,0	—	16,4	15,3	16,0	13,2
P	9,6	2,9	9,6	2,3	7,9	7,2	2,6	3,3—6,3	1,9

Die Nucleïne aus Mohnkuchen, Erdnufskuchen, Rapskuchen, Baumwollsamen und Fleischfuttermehl haben einerlei Zusammensetzung. In denselben kommen auf 2 Thle. Phosphor 19 Thle. Stickstoff und 5 Thle. Schwefel. Im Nucleïn aus Palmkuchenmehl ist aber das Verhältniss von P : N : S = 1 : 18 : 3 und im Hefennucleïn = 1 : 7 : 0,9 (KLINKENBERG, *H.* 6, 566).

Durch Fällen einer ammoniakalischen Spermanucleïnlösung mit $BaCl_2$ und Alkohol erhielt MIESCHER einen Niederschlag mit 22 % Ba, so dass er das Nucleïn $C_{29}H_{49}N_9P_3O_{22}$ als eine vierbasische Säure betrachtet. Die aufserordentlichen Schwankungen in der Zusammensetzung der Nucleïne deuten darauf hin, dass dieser Körper ein Gemenge ist, oder dass es verschiedene Nucleïne giebt. Durch fraktionnirtes Lösen von Eidotternucleïn in 2 procentiger Sodalösung beobachtete WORM, dass der gelöste Antheil 7,9 %, der ungelöste Antheil blofs 2,7 % Phosphor enthielt. Durch fraktionnirtes Fällen einer Lösung von Caseïnnucleïn in Soda durch HCl fand LIUBAWIN, dass die ersten Niederschläge ärmer an Phosphor sind, wie die letzten. Lachsspermanucleïn ist etwas löslich in Wasser, das Caseïnnucleïn selbst in siedendem fast gar nicht. Letzteres zeigt nicht die MILLON'sche Proteïnreaktion, wohl aber Ersteres und auch das Eidotternucleïn. Spermanucleïn wird von Pepsin sehr schwer angegriffen, Caseïnnucleïn hingegen leicht, weshalb auch die Ausbeute an Caseïnnucleïn stets gering ist. Beim Kochen von Caseïnnucleïn mit Wasser gehen freie Phosphorsäure und ein Albuminat in Lösung. Je länger das Pepsin auf Caseïn einwirkt und je mehr Pepsin angewandt wird, um so phosphorreicher fällt das Nucleïn aus (LIUBAWIN). Aus der Lösung von Caseïnnucleïn in Natriumacetat werden durch Bleizucker Niederschläge (16—21 % Blei enthaltend) gefällt, die sich wenig in Essigsäure lösen, aber vollständig (zur trüben Flüssigkeit) in Ammoniak (LIUBAWIN, *Ж.* 11, 267). Beim Kochen von Hefenucleïn wird freie Phosphorsäure abgeschieden, aber weder NH_3, noch CO_2. Gleichzeitig scheidet sich ein phosphorfreier, albuminartiger Körper aus (KOSSEL). Frisch gefälltes Hefenucleïn löst sich, beim Kochen mit Wasser, vollständig; die Lösung hält Xanthin, ziemlich viel Hypoxanthin, ein Albuminat (das aus der Lösung durch Steinsalz gefällt wird) und einen peptonartigen Körper (KOSSEL, *H.* 4, 290). Beim Kochen von Caseïnnucleïn mit Wasser wird kein Hypoxanthin abgeschieden (LOEW, *J. Th.* 1880, 148). Beim Kochen von Nucleïn (aus Gänseblut) mit verdünnter H_2SO_4 entstehen daneben Guanin, Hypoxanthin und Xanthin (KOSSEL, *H.* 7, 17). Hefennucleïn liefert mit verdünnter H_2SO_4 Adenin $C_5H_5N_5$.

Nucleoalbumin s. S. 1283.

12. Invertin. Ist der Rohzucker invertirende Bestandtheil der Hefe (LIEBIG, *A.* 153, 8; HOPPE, *B.* 4, 810; GUNNING, *B.* 5, 821; DONATH, *B.* 8, 795). — *Darstellung.* Frische Presshefe wird bei höchstens 40° getrocknet, dann feingepulvert 6 Stunden lang auf 100 bis 105° erhitzt, hierauf mit Wasser zum Brei angerührt und 12 Stunden lang bei 40° digerirt. Man filtrirt und giefst das Filtrat in das 5—6fache Volumen Alkohol (von 95 %). Der mit Alkohol gewaschene Niederschlag giebt nun an Wasser nur Invertin ab, das man wieder durch Alkohol (5—6 Vol.) fällt und mit absolutem Alkohol wäscht (M. BARTH, *B.* 11, 476). Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol büfst das Invertin an fermentirender Kraft ein (A. MAYER, *J. Th.* 1881, 449, 450). — Weifses Pulver, löslich in Wasser. Die wässerige Lösung reagirt neutral und giebt, beim Kochen mit Essigsäure und NaCl, keinen Niederschlag. Giebt mit $CuSO_4$ und NaOH keine rothe Färbung. Wird durch Bleiessig und Quecksilberoxydulnitrat gefällt, nicht aber durch gelbes Blutlaugensalz. Der Bleiniederschlag ist in Essigsäure unlöslich. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, kein Leucin. 1 Thl. Invertin vermag bis zu 760 Thln. Rohrzucker zu invertiren (BARTH). Die fermentirende Wirkung des Invertins ist am gröfsten bei 52—53° (KJELDAHL, *J. Th.* 1881, 448), bei 31—48° (A. MAYER). Bei 51—55° verliert Invertin die Fähigkeit zu fermentiren, doch hängt diese Tödtungstemperatur von der Koncentration der Zuckerlösungen ab. Je höher die Koncentration ist, um so höher liegt die Tödtungstemperatur (A. MAYER). Trockenes Invertin verändert sich nicht bei 100°. Invertin wirkt auf Maltose, Dextrin, lösliche Stärke, Inulin und Gummi nicht ein. Es wird von Alkalien sehr leicht zersetzt. Hält nach Abzug von 22 % Asche (die MgO, CaO, KHO und H_3PO_4 enthält): C = 43,9; H = 8,4; N = 6,0; S = 0,6 % (BARTH).

13. Mykoproteïn $C_{25}H_{42}N_6O_9$. *Vorkommen.* In den Fäulnissbakterien, in der Bierhefe (NENCKI, SCHAFFER, *J. pr.* [2] 20, 454). Findet sich nicht in Schimmelpilzen (SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 419). — Durch verdünntes Alkali wird aus Bierhefe ein Albuminat $C_{12}H_{21}N_3O_3$ ausgezogen (SCHÜTZENBERGER, DESTREM, *J.* 1879, 1006). — *Darstellung.* Entfettete Bakterien (erhalten durch Versetzen von Gelatinelösung mit Pankreas) werden mit 50 Thln. Kalilösung (von ½ %) einige Stunden auf 100° erwärmt, die filtrirte Lösung

mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit festem Steinsalz gefällt. Der Niederschlag wird mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, bei 100° getrocknet und dann mit wenig Wasser übergossen, wodurch das beigemengte Kochsalz sich löst. — Ein Pfund Presshefe wird in 4—5 Thln. $2^1/_2$ procentiger Salzsäure einige Minuten lang gekocht, die filtrirte Lösung durch festes Steinsalz gefällt und der Niederschlag nacheinander mit Kochzsalzlösung, Alkohol, Aether und Wasser gewaschen. — Frisch gefälltes Mykoproteïn bildet amorphe Flocken und ist in Wasser, Säuren und Alkalien löslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Löst sich, nach dem Trocknen bei 100°, nicht mehr vollständig in Wasser. Die Lösung in Kali ist linksdrehend ($\alpha = -79°$). Unlöslich in Salzlösungen, leicht löslich in heifsen, verdünnten Säuren. Die wässerige Lösung wird nicht gefällt durch Alkohol, wohl aber durch Pikrinsäure, Tannin, $HgCl_2$, gelbes Blutlaugensalz. Giebt mit HNO_3 nicht die Xanthoproteïnreaktion, färbt sich aber mit MILLON's Reagenz roth und liefert mit $CuSO_4$ und NaOH eine violette Färbung. Wird von Säuren in Pepton verwandelt. Liefert beim Schmelzen mit (5 Thln.) Kali: NH_3, Amylamin, Phenol (0,15 % vom Gewicht des Mykoproteïns), Valeriansäure (38 %), Leucin, sowie Spuren von Indol und Skatol (SCHAFFER, *J. pr.* [2] 23, 302).

D. Umwandlungsprodukte der Albuminate.

1. Syntonin (Parapepton) $C_{144}H_{224}N_{36}SO_{42}$ (BOEDEKER). *Bildung.* Entsteht, beim Auflösen von Myosin in verdünnter Salzsäure (KÜHNE) oder von (nicht koagulirten) Albuminaten in koncentsirter Salzsäure, daher auch beim Behandeln von Fibrin (Fleisch) mit Salzsäure (LIEBIG, *A.* 73, 125). Die Bildungen von Syntonin aus Myosin erklärt sich durch eine Abspaltung von Kalk aus Myosin (DANILEWSKY, *H.* 5, 170). — *Darstellung.* Fein zerhacktes, mit Wasser gewaschenes und ausgepresstes Fleisch wird mit Salzäure (von 0,1 %) kalt ausgezogen und die filtrirte Lösung durch Alkali neutralisirt (LIEBIG). Man löst koagulirtes Eiweifs oder Fibrin in rauchender Salzsäure und fällt aus der Lösung, durch Wasser, salzsaures Syntonin. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst und durch Soda gefällt (HOPPE, *J.* 1864, 617). — Verhalten des Syntonins: DANILEWSKY, *H.* 5, 179. — Frisch gefälltes Syntonin ist flockig, gallertartig; unlöslich in Wasser, NaCl und Salmiaklösung (von 10—20 %), leicht löslich in sehr verdünnter Salzsäure, in kohlensauren Alkalien. Die salzsaure Lösung ist linksdrehend; $\alpha = -72°$. Die Lösung in Natron wird durch Säuren (HNO_3 und CO_2) gefällt, jene in NH_3 aber nicht (EICHWALD, *J.* 1869, 803). Verliert beim Liegen unter Wasser die Löslichkeit in Salzsäure und in Kalkwasser. Das in Kalkwasser unlösliche Syntonin wandelt sich, beim Erwärmen mit Natronlauge (von 0,1 %) auf 35—45°, in gewöhnliches Syntonin um (D.). Mit Kalk verbindet sich Syntonin zu Myosin. Wird aus essigsaurer Lösung durch gelbes Blutlaugensalz völlig gefällt; der Niederschlag ist kalifrei und hält auf 180 Thle. $4HCN.Fe(CN)_2$ 1580 Thle. Syntonin (BOEDEKER, *A.* 111, 201). Wird aus salzsaurer Lösung durch Kaliumplatincyanür gefällt; der Niederschlag hält 5,6 % (SCHWARZENBACH, *A.* 144, 68), 3,9—4,2 % Platin (DIAKONOW, *Z.* 1868, 237). Wird beim Erhitzen mit Alkalien, selbst sehr verdünnter Sodalösung, in Alkalialbuminat umgewandelt (MÖRNER, *J. Th.* 1877, 10). Syntonin wird von Taurocholsäure ebenso ausgefällt wie Albumin (MALY, *M.* 4, 105). Im Verhalten gegen Lösungsmittel zeigt das Syntonin aus Fibrin einige Unterschiede vom Syntonin aus Hühnereiweifs oder aus den Muskeln des Hechtes; das Fibrinsyntonin nähert sich den Alkalialbuminaten (MÖRNER).

2. Peptone. Als Peptone bezeichnet man die löslichen Umwandlungsprodukte durch Fermente: Pepsin (Magensaft, Magenverdauung) und Pankreasferment. Bei der Pepsinverdauung entsteht als erstes Umwandlungsprodukt Acidalbumin, bei der Trypsinverdauung (durch Pankreas) Serumglobulin. In kleiner Menge findet sich Pepton im Harn bei verschiedenen Krankheitsprocessen (HOFMEISTER, *H.* 4, 265; PÖHL, *B.* 16, 1152). Auch im Eiter scheint ein Eiweifspepton vorzukommen; jedenfalls besitzt die lebende Eiterzelle das Vermögen, grofse Mengen Pepton zu bilden (HOFMEISTER, *H.* 4, 268). Die Albuminate werden überhaupt durch Berührung mit pflanzlichen oder thierischen Geweben (z. B. Lungen- und Nierengewebe) in Pepton umgewandelt (PÖHL). — Die aus verschiedenem Material dargestellten Peptone besitzen sehr nahe dieselbe Zusammensetzung und zeigen meist auch ein übereinstimmendes Verhalten. Es ist aber zu bemerken, dass das Albuminpepton eine schwächere und das Caseïnpepton eine stärkere Linksdrehung zeigt, wie das Fibrinpepton (HENNIGER, *J. Th.* 1878, 26). Die in einer koncentrirten Fibrinpeptonlösung durch Essigsäure und NaCl oder durch HNO_3 bewirkte Fällung löst sich mit Leichtigkeit beim Erwärmen. Die Lösung trübt sich nicht beim Kochen, aber beim Erkalten

scheidet sich alles Pepton wieder aus (ADAMKIEWICZ, *J. Th.* 1878, 22). Diese Reaktion gelingt nicht mit Albuminpepton (MALY, *J. Th.* 1878, 22). Pepton wird durch Schwefelsäure und Phosphorwolframsäure völlig gefällt (HIRSCHLER, *H.* 11, 29). Pepton hat eine kleinere Verbrennungswärme (4900 Cal.) als Eiweifs (DANILEWSKY, *J. Th.* 1881, 9).

Obgleich die Zusammensetzung der Peptone sich nur wenig von derjenigen ihrer Stammsubstanzen entfernt (MALY, *J. pr.* [2] 11, 112) für Fibrin: C = 52,5; H = 7,0; N = 17,3 und für das daraus dargestellte Pepton: C = 51,4; H = 7,0; N = 17,1, so glaubt doch DANILEWSKY (*Ж.* 13, 19; *J.* 1880, 1043) die Peptonbildung auf eine Hydratation der Proteïnkörper zurückführen zu können. Derselbe wandelte gewogene Mengen Albumin durch (gewogene Mengen) Pankreatin um und beobachtete (durch Wägen der bei 100° getrockneten Produkte, unter Anwendung der erforderlichen Korrektionen), dass je 100 Thle. peptonisirtes Albumin im Mittel 6,2 % Wasser aufgenommen hatten. Bei der Peptonbildung (vermittelst Pepsin oder Trypsin) lassen sich drei Hydratationsvorgänge wahrnehmen (DANILEWSKY, *J. Th.* 1881, 32; 1883, 7). [Bei der Peptonbildung wird weder CO_2 (HOPPE, KISTIAKOWSKY, *J. Th.* 1876, 36), noch NH_3 (KOSSEL, *J. Th.* 1876, 36) abgeschieden.] Damit in Uebereinstimmung würde auch die Thatsache stehen, dass Pepton, durch Erhitzen für sich auf 160—170° (HOFMEISTER, *H.* 2, 206) oder mit Essigsäureanhydrid auf 80° (HENNINGER, *J. Th.* 1878, 25) in einen proteïnartigen Körper umgewandelt wird, der sich fast ganz wie Syntonin verhält. Das reine Propepton ist aber isomer mit Fibrin. — Nach PÖHL (*B.* 16, 1163) kann Pepton, schon durch Behandeln mit Alkohol und Alkalisalzen, in fällbares Eiweifs zurückverwandelt werden (?). Umwandlung von Pepton in Albumin: DANILEWSKY, *J. Th.* 1883, 10 (s. u.).

Nach J. OTTO (*H.* 8, 140) ist Pepton bedeutend ärmer an Kohlenstoff und Stickstoff als Fibrin (s. Analyse 5 S. 1306). — Nach LÖW (*B.* 17 [2] 50) ist Pepton isomer mit Albumin. Nach PALM (*Fr.* 27, 359) ist Pepton blos ein Gemenge von Albuminat mit einer Säure (z. B. Milchsäure). Durch NH_3 lässt sich aus Pepton genuines Eiweifs darstellen; ebenso durch schwefelsäurehaltigen Alkohol. Der Gehalt an Säure bewirkt, dass der Proteïnstoff im Pepton beim Erhitzen nicht gerinnt. Daher wird auch Pepton durch Kaliumxanthogenat direkt gefällt, Albuminate aber erst nach dem Zusatz von Säure. Die früher beobachtete Umwandlung von Pepton in Albumin erklärt sich durch eine einfache Säureentziehung aus dem Pepton. Peptone reduciren FEHLING'sche Lösung. WITTE'sches Pepton giebt, bei wiederholtem Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (von 10%), Benzoësäureester, die schwefelfrei sind, 45—61 % Benzoyl enthalten und die Biuretreaktion zeigen (SCHRÖTTER, *B.* 22, 1951).

1. **Propepton** (Hemialbumose). *Vorkommen.* Im osteomalacischen Harn (BENCE JONES, *J.* 1847/48, 930). Im Knochenmark (?) (FLEISCHER, *J. Th.* 1880, 32). — *Bildung.* Ist das erste Umwandlungsprodukt von Fibrin durch Verdauungsfermente (KÜHNE, *J. Th.* 1876, 180; SCHMIDT-MÜLHEIM, *J. Th.* 1880, 23; ADAMKIEWICZ, *J. Th.* 1880, 22). Entsteht in sehr geringer Menge bei der Pankreasverdauung von Fibrin (J. OTTO, *H.* 8, 133). — *Darstellung.* 50 g käufliches Peptonum siccum werden in 500 ccm einprocentiger Kochsalzlösung in der Wärme gelöst, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und aufgekocht. Zum Filtrate setzt man, nach dem Erkalten, festes Kochsalz (etwa 37,5 g pro 100 ccm), bis ein Theil des Salzes ungelöst bleibt. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Kochsalzlösung, löst ihn in 300 ccm warmen Wassers, fällt mit viel NaCl und etwas Essigsäure und bringt die wässerige Lösung des Niederschlages auf den Dialysator. Die filtrirte Flüssigkeit im Dialysator wird eingeengt und durch absoluten Alkohol gefällt (E. SALKOWSKI, *J. Th.* 1880, 26; vgl. PEKELHARING, *J. Th.* 1880, 28). Man löst 100 g Peptonum siccum in 1 l Wasser, säuert mit Essigsäure an und giebt 300 g NaCl hinzu. Das hierdurch gefällte Propepton wird wieder in 1 l Wasser gelöst, mit Essigsäure und NaCl gefällt und zum dritten Mal in 1 l Wasser gelöst, jetzt aber mit Essigsäure und blos 100 g NaCl versetzt. Man kocht auf und filtrirt heifs; das Ungelöste wird wiederholt mit dem erkalteten Filtrate ausgekocht. Das beim Erkalten sich ausscheidende Propepton wird mit kaltem Wasser gewaschen, in lauem Wasser gelöst und die Lösung, zur Entfernung des Kochsalzes, dialysirt, hierauf eingeengt und mit Alkohol gefällt. Im Filtrat von der ursprünglichen Propeptonfällung befindet sich das Pepton. Man neutralisirt das Filtrat, koncentrirt es im Wasserbade, entfernt das auskrystallisirte Kochsalz, dialysirt die erhaltene Lösung, bis alles Kochsalz entfernt ist, engt dann ein und fällt mit Alkohol (MALY, *M.* 4, 95). Darstellung von Hemialbumose aus Conglutin: SZYMANSKI, *B.* 18, 1371. — Pulver; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in warmem; daraus durch Alkohol fällbar. Fast aschefrei. Linksdrehend. Wird durch 14stündiges Erhitzen auf 140° unlöslich in Wasser. Durch wenig Alkali oder Säure bleibt eine heifs bereitete Propeptonlösung, auch in der Kälte, klar; durch Neutralisation fällt der gelöste Antheil aus. Wird aus den Lösungen durch Salpetersäure gefällt. Behandelt man diesen Niederschlag mit Alkohol, so wird er krystallinisch; beim Eintrocknen wandeln sich aber die Krystalle in

Kugeln um (SCH.). Der durch HNO_3 bewirkte Niederschlag löst sich beim Erwärmen unter intensiver Gelbfärbung und fällt beim Erkalten wieder aus. Propepton wird aus den Lösungen auch durch Essigsäure und NaCl oder Essigsäure und Blutlaugensalz gefällt; die Niederschläge lösen sich aber in der Wärme und fallen beim Erkalten wieder aus (Unterschied von Albumin). Durch NaCl ist die Fällung weniger vollständig, als durch Zusatz von Essigsäure. Wird von Eisenoxydacetat (SCHMIDT-M., *J. Th.* 1880, 173) und von Phosphorwolframsäure gefällt. Geht bei weiterer Behandlung mit Pepsin in Pepton über. Propeptonlösung (selbst mit einem Gehalt von 0,05% Propepton) wird durch Taurocholsäure gefällt. Der Niederschlag hält kein Propepton, sondern ist Taurocholsäure (Unterschied des Peptons vom Albumin) (MALY, *M.* 4, 96). Propepton wird von Glykocholsäure nicht gefällt. Propepton wird von Pyrogallol gefällt; der Niederschlag löst sich in der Wärme (AXENFELD, *J. Th.* 1887, 5). Propepton geht in wässeriger Lösung oder an feuchter Luft sehr leicht theilweise in Eiweifs über.

Nach KÜHNE und CHITTENDEN (*Am.* 6, 33) sind Hemialbumose und Pepton Gemenge von Protalbumose, Deuteroalbumose, Heteroalbumose und Dysalbumose. Zur Trennung dieser Körper zerreibt man 500 g Rohpepton (am besten Pepton von WITTE in Rostock) mit 1500 Thln. Kochsalz, giebt dann 5 l Wasser hinzu und ein grofses Stück Steinsalz. Hierdurch fällt Protalbumose aus, welche man durch wiederholtes Lösen in Wasser, Fällen mit NaCl und Dialysiren reinigt. Die wässerige Lösung der Protoalbumose wird schliefslich durch Alkohol gefällt.

2. **Protalbumose.** Langsam, aber sehr reichlich löslich in Wasser, mit sehr schwacher, alkalischer Reaktion. Die wässerige Lösung kann ohne Zersetzung im Wasserbade verdunstet werden. Wenig NaCl bewirkt einen Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten wieder ausfällt. Durch genügend NaCl tritt völlige Fällung ein. In der wässerigen Lösung wird durch einige Tropfen HNO_3 ein Niederschlag erzeugt, welcher beim Umschütteln verschwindet; erhitzt man, bei Gegenwart von genügend HNO_3, so wird die Lösung schwach roth. Durch Essigsäure und gelbes Blutlaugensalz entsteht eine Trübung. Wird durch $CuSO_4$, $HgCl_2$ und Bleiessig gefällt. Mit $CuSO_4$ entsteht eine violettrothe Färbung. Beim Kochen mit Bleizucker und Alkali fällt PbS aus. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -71,4$ bis 79°. Zusammensetzung: C = 50,55; H = 6,85; N = 17,0; S = 1,07%.

Darstellung und Verhalten der Protalbumose: NEUMEISTER, *J. Th.* 1887, 20.

3. **Deuteroalbumose.** *Darstellung.* Das ursprüngliche Filtrat vom Niederschlage der Protalbumose durch NaCl wird mit Essigsäure gefällt, der Niederschlag mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und durch Lösen in Wasser und Fällen mit NaCl + Essigsäure gereinigt. Man löst ihn dann in Wasser, dialysirt die Lösung und fällt die dialysirte und koncentrirte Lösung durch Alkohol (KÜHNE, CHITTENDEN, *Am.* 6, 46). Entsteht auch aus Protalbumose, Dys- und Heteroalbumose durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 oder Behandeln mit Verdauungsfermenten (NEUMEISTER, *J. Th.* 1886, 17.) — Löslich in Wasser; die wässerige Lösung wird durch Kochen nicht getrübt, auch nicht durch Zusatz von NaCl, Essigsäure oder Salpetersäure. Wird aus der wässerigen Lösung durch NaCl + und Essigsäure gefällt; überschüssige Essigsäure löst den Niederschlag. Verhält sich gegen $CuSO_4$, $HgCl_2$, $CuSO_4$ + NaOH, Bleiessig, Bleizucker + Natron wie Protalbumose. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -74$ bis 79°. Zusammensetzung: C = 50,84; H = 6,85; N = 17,14; S = 1,07%.

Darstellung und Verhalten der Deuteroalbumose: NEUMEISTER, *J. Th.* 1887, 20.

4. **Heteroalbumose.** *Darstellung.* Scheidet sich beim Dialysiren der Protalbumoselösungen ab. Man reinigt es durch Lösen in Kochsalzlösung (von 5—10%) und Dialysiren der Lösung oder durch Fällen mit Steinsalz, Lösen des Niederschlages in Wasser und Dialysiren (KÜHNE, CHITTENDEN, *Am.* 6, 101). — Glasige Masse. Unlöslich in Wasser; löslich in Kochsalzlösung, besonders von 5—10% Gehalt. Wird aus dieser Lösung durch Steinsalz, aber nicht vollständig, gefällt. Löst sich, in Gegenwart von Neutralsalzen, gut in verdünnten Säuren, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Die Lösung in nicht zu viel Kochsalzlösung gerinnt beim Kochen. Diese so geronnene Heteroalbumose entsteht auch beim Kochen der Heteroalbumose mit Wasser. Sie ist unlöslich in Kochsalzlösung, löst sich allmählich vollständig in Salzsäure (von 0,1—0,2%), aber nur sehr wenig in Sodalösung (von 0,25—3,0%). Beim Lösen in HCl erfolgt wesentlich Umwandlung in gewöhnliche Heteroalbumose und daneben in Dysalbumose. Wird durch $HgCl_2$, nur nach dem Zusatze von Essigsäure, gefällt. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -68,65°$. Zusammensetzung: C = 50,74; H = 6,72; N = 17,14; S = 1,16%.

Darstellung und Verhalten der Heteroalbumose: NEUMEISTEER, *J. Th.* 1887, 20.

5. **Dysalbumose.** *Darstellung.* Bleibt ungelöst zurück beim Behandeln von WITTE's Pepton mit Kochsalzlösung. Man wäscht diesen Rückstand erst mit gesättigter, hierauf

mit 10—15procentiger Kochsalzlösung und endlich mit Wasser, löst ihn dann in Salzsäure (von 0,2%) und neutralisirt die Lösung genau. Der erhaltene Niederschlag wird mit Kochsalzlösung (von 5%) und dann nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen (KÜHNE, CHITTENDEN, *Am.* 6, 107). — Ist offenbar nur eine in Salzlösung unlösliche Form von Heteroalbumose, denn durch Lösen in Sodalösung (von 1%) erfolgt Umwandlung in Heteroalbumose. Zusammensetzung: C = 50,88; H = 6,89; N = 17,08; S = 1,23%.

Nach HERTH (*M.* 5, 304) ist die Hemialbumose ein einheitlicher, in Wasser unlöslicher Körper, welcher eine hervorragende Neigung besitzt, sich mit Säuren und Alkalien zu verbinden. Bei der Fällung der Hemialbumose durch NaCl + Essigsäure resultirt demnach eine Essigsäureverbindung, welche beim Waschen mit Wasser keine Säure verliert. Um also reine Hemialbumose zu erhalten, muss man eine Säureverbindung derselben rein darstellen, diese, nach dem Lösen, stark einengen und dialysiren. HAMBURGER (*R.* 5, 217) findet ebenfalls, dass Hemialbumose ein einheitlicher Körper ist.

Hemialbumose hat die gleiche Zusammensetzung wie das Albuminat (Fibrin), aus welchem sie dargestellt wurde (C = 52,3; H = 6,8; N = 17,6; S = 1,23%). Einmal ausgeschieden, ist Hemialbumose in Kochsalzlösung unlöslich, wird dagegen von NaCl in Lösung gehalten. Die relative Löslichkeit in NaCl nimmt von einer gewissen Grenze an mit steigendem Gehalt der Lösung an NaCl ab, ebenso beim Herabsinken unter eine gewisse Grenze. Neutrale Lösungen der Hemialbumose werden durch Pb-, Cu- und Ag-Salze gefällt. Die Niederschläge lösen sich, beim Erwärmen, theilweise oder ganz; sie lösen sich in Alkalien und verdünnter Salzsäure, aber nicht in verdünnter Salpetersäure. Da Hemialbumose dieselbe Zusammensetzung und auch viele Eigenschaften (z. B. die Koagulirbarkeit der Lösungen) wie das Albumin besitzt, so kann sie kein Spaltungsprodukt des Albumins sein (HERTH).

Verhalten der Hemialbumose zu Ammoniumsulfat, NaCl u. s. w.: HAMBURGER, *J. Th.* 1886, 20.

Säureverbindungen: HERTH, *M.* 5, 276. Zur Darstellung derselben verwendet man 8—10% der Hemialbumose an Säure und eine Kochsalzlösung von 21 g NaCl auf 100 ccm Lösung. Die Niederschläge wäscht man erst mit gesättigter und dann mit 10procentiger Kochsalzlösung aus. Sie lösen sich jetzt völlig in Wasser und werden, ohne Säureverlust, durch NaCl wieder gefällt. Die wässerige Lösung der Säureverbindungen befreit man durch Dialyse vom Salz, dampft sie hierauf zum Syrup ein und fällt mit Alkohol von 96%. Die Säureverbindungen lösen sich in heifsem Wasser und fallen beim Erkalten wieder aus. Versetzt man 5 ccm mit einer Lösung von 32 g Hemialbumose in 100 ccm H_2O und 1,15 g HCl mit 0,9 ccm einer Kochsalzlösung (von 26,4 g NaCl in 100 ccm Wasser), so trübt sich dieselbe bei 40—50°, die Trübung verschwindet aber bei stärkerem Erwärmen, und beim Erkalten fällt nur die Salzsäureverbindung in Flocken aus. — Im Hydrochlorid fand HERTH 5,2—6,0% HCl, im Sulfat (dargestellt durch Fällen mit Na_2SO_4 und H_2SO_4) 4% H_2SO_4, im Acetat 5% Essigsäure.

Das im Harne enthaltene Propepton ist in einer löslichen Modifikation enthalten. Erwärmt man den Harn auf 52—60°, so fällt das Propepton in grofsen Flocken aus, die sich aber beim Aufkochen klar lösen. Beim Abkühlen scheidet sich das Propepton ab, welches nun schwer löslich in kaltem Wasser geworden ist, sich aber in kochendem völlig löst (KÜHNE, *Fr.* 23, 113), Das koagulirte Propepton ist in äufserst verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich. — Propepton giebt mit MILLON's Reagenz eine weifse Fällung, die sich beim Kochen in tiefrothe Flocken umwandelt. Mit $CuSO_4$ und Kali entsteht eine intensiv rothe Färbung, die bei viel Kupfer violett wird. Tannin und Pikrinsäure bewirken starke Fällungen.

Histon. *Vorkommen.* In den Zellkernen der Blutkörperchen (KOSSEL, *H.* 8, 511). — *Darstellung.* Die Blutkörperchen werden in Wasser, unter Zusatz von Aether, gelöst und das Ungelöste in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen. Die saure Lösung fällt man durch Steinsalz, wäscht den Niederschlag durch salzhaltige Salzsäure, vertheilt ihn in Wasser und dialysirt. Hat die Zusammensetzung des Propeptons und ist wohl mit diesem identisch.

6. **Pepton.** *Darstellung.* Siehe Darstellung von Propepton. — Man löst entfettetes Fibrin durch salzsaure Pepsinlösung, neutralisirt (nach 2—3 Tagen) mit Soda, kocht auf, filtrirt und bringt das eingedunstete Filtrat in einen Dialysator. Der Dialysatorinhalt wird mit Alkohol gefällt (MALY, *J. pr.* [2] 11, 107). — HERTH (*H.* 1, 282) reinigt das Weifse von Hühnereiern durch Behandeln mit einprocentiger Phosphorsäure, Waschen mit kochendem Wasser und löst es dann durch Digeriren mit phosphorsäurehaltiger Pepsinlösung (mit 0,65% H_3PO_4) bei 40°. Nach einigen Stunden wird die Lösung heifs mit $PbCO_3$ neutralisirt, das Filtrat durch H_2S entbleit, dann im Wasserbade koncentrirt und mit starkem Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in

Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und schliefslich durch Aether entfettet. — Nach HENNINGER (*J. Th.* 1878, 23) wird entfettetes Caseïn oder Albumin (beide durch Dialyse gereinigt) oder (mit einprocentiger Salzsäure behandeltes) Fibrin mit der fünffachen Menge Schwefelsäure (von 0,3 %) bei 44° digerirt, die Lösung mit Baryt neutralisirt, bei 60—90° verdunstet und durch wässerigen Alkohol zunächst Farbstoffe gefällt und dann durch Alkohol (von 98 %) Pepton. Blutfibrin wird mit einem wässerigen Auszug von Rindspankreas zu einem dicken Brei angerührt, wenig Aether hinzugegeben und nach erfolgter Lösung des Fibrins, durch Ansäuern mit Essigsäure, Zusatz von etwas Natriumacetat und Eisenchlorid und Aufkochen von Globulin und Propepton befreit. Man filtrirt, giebt zum Filtrate 1/5 des Volumens konc. H_2SO_4 und fällt mit Phosphorwolframsäure. Der mit Schwefelsäure (von 5 %) gewaschene Niederschlag wird durch Baryt zerlegt, die Lösung durch CO_2 vom Baryt befreit und etwas eingedampft. Man fällt jetzt den gelösten Baryt durch H_2SO_4 genau aus, engt stark ein und fällt mit viel absolutem Alkohol. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt, was aber nicht immer gelingt (J. OTTO, *H.* 8, 136). Man reinigt das Pepton durch Versetzen seiner wässerigen Lösung mit $(NH_4)_2SO_4$, wodurch Albumin u. s. w. gefällt werden (KÜHNE, *J. Th.* 1885, 32). — Darstellung von Pepton für Ernährungsversuche: LÖW, *J. Th.* 1883, 27.

Verbreitung des Peptons im Thierkörper: HOFMEISTER, *H.* 6, 51, 59. Analysen: 1. Eiweifspepton (HERTH); 2. Eiweifspepton (HENNINGER); 3. Fibrinpepton (MALY); 4. Fibrinpepton (HENNINGER); 5. Caseïnpepton (HENNINGER); 6. Leimpepton (TATARINOW, *J. Th.* 1883, 31).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C . . .	52,3	52,3	52,5	51,4	52,1	50,0
H . . .	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,3
N . . .	16,6	16,4	17,3	16,7	16,1	17,6

Der Schwefelgehalt des Peptons ist ebenso grofs wie in den Albuminaten: er beträgt 1,2 % (KOSSEL, *J. Th.* 1876, 36). Die durch fraktionnirtes Fällen erhaltenen Peptonniederschläge besitzen einerlei Zusammensetzung (HERTH; HENNINGER). Dem in Peptonlösung durch $AgNO_3$ bewirkten Niederschlage kommt die Formel $Ag_2.C_{72}H_{110}N_{18}SO_{22}$ zu (LÖW, *J. Th.* 1883, 24),

Pepton löst sich sehr leicht in Wasser und wird daraus, durch Alkohol, in farblosen Flocken gefällt, welche nach dem Trocknen eine gummiartige, rissige Masse bilden. Die Löslichkeit des Peptons in Wasser wird weder durch langes Verweilen unter Alkohol, noch durch Kochen mit Alkohol vermindert. Pepton ist unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird nicht gefällt durch Säuren, Alkalien oder Alkalisalze: auch nicht durch Essigsäure und Blutlaugensalz (Unterschied von Proteïnkörpern). Pepton wird gefällt durch ammoniakalische Bleizuckerlösung, durch $HgCl_2$, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure (BRÜCKE, *Z.* 1871, 60), Pikrinsäure, Tannin, $PtCl_4$, durch Jodquecksilber-Jodkalium, Bromwasser (TANRET, *J. Th.* 1881, 131). Pepton wird nicht gefällt durch Bleiacetat oder $CuSO_4$ (SCHULZE, BARBIERI, *J. Th.* 1881, 34), wohl aber durch Bleiessig (PÖHL, *B.* 16, 1153). Die Lösung von Pepton in Eisessig giebt mit Mineralsäuren schleimige, in Wasser lösliche Niederschläge, welche aus einer Verbindung des Peptons mit der angewandten Säure (HCl, HNO_3, H_2SO_4) bestehen (HENNINGER). Verhält sich gegen Taurocholsäure und Glykocholsäure wie Propepton. Giebt mit MILLON's Reagenz die Albuminreaktion. Wandelt sich, beim Abdampfen der wässerigen Lösung oder beim Trocknen, zum grofsen Theil in Propepton und Eiweifs um. — Verhalten des Peptons: ADAMKIEWICZ, *J. Th.* 1877, 28; 1878, 21.

Reaktionen auf Pepton. Die eisessigsaure Peptonlösung nimmt, auf Zusatz von Vitriolöl, dieselbe violette Färbung an und zeigt dasselbe Absorptionsspektrum, wie die gleiche Lösung der Albuminate (ADAMKIEWICZ, *B.* 8, 162). — Giebt mit p-Diazobenzolsulfonsäure dieselbe Reaktion wie die Albuminate. — Versetzt man eine reine Peptonlösung mit etwas Natronlauge und giebt 1—2 Tropfen einer höchst verdünnten, fast farblosen Kupfervitriollösung hinzu, so tritt eine deutliche, blassrosa Färbung ein; bei Gegenwart von Albuminaten ist die Lösung violett und bei Anwendung reiner Albuminate rein blau gefärbt. Bei dieser Reaktion ist jeder Ueberschuss an Kupferlösung zu vermeiden (GORUP, *B.* 8, 1512; vgl. BRÜCKE, *Z.* 1871, 61).

Quantitative Bestimmung. Pepton ist optisch-aktiv. Für eine wässerige Lösung, die 9 % Wasser enthält, ist $[\alpha]_D = -14,479-0,4929q$ (PÖHL, *B.* 16, 1165). Ist die Länge des Beobachtungsrohres = l, der beobachtete Ablenkungswinkel = a, so ist der Procentgehalt einer Lösung an Pepton: $p = 81,4638 \pm \sqrt{202,881 \frac{a}{l} + 6639,554}$.

Die Peptone bewirken eine erhebliche Verminderung der Kapillaritätskonstante des Wassers (Bestimmung der Peptone, neben Albuminaten, auf kapillarimetrischem Wege, durch Zählen der Tropfen beim Ausfliefsen eines bestimmten Volumens Lösung) (BODLÄNDER, TRAUBE, *B.* 19, 1871).

Analyse und Zusammensetzung der Handelspeptone: KÖNIG, *Fr.* 28, 193.

Verbindung mit $CaCl_2$ (KOSSEL, *J. Th.* 1876, 35). *Darstellung.* Man vermischt die koncentrirten wässerigen Lösungen von $CaCl_2$ und Pepton und fällt mit viel absolutem Alkohol (OTTO, *H.* 8, 142). — Leicht löslich in Wasser. Hält: C = 45,1; H = 6,7; S = 1,0; Ca = 5,6; Cl = 2,5 % (O.).

Als **Amphopepton** bezeichnen KÜHNE und CHITTENDEN (*J. Th.* 1886, 12) das Endprodukt der Umwandlung von Albuminaten durch Pepton und Säure. Eigenschaften von Pepton: K., CH., *J. Th.* 1886, 13.

Durch die Einwirkung von Magensaft und HCl auf Globulin entstehen: **Protoglobulose, Deuteroglobulose** und **Heteroglobulose** (KÜHNE, CHITTENDEN, *J. Th.* 1886, 15). In gleicher Weise liefert Vitellin: **Antivitellid** und verschiedene **Vitellosen**, welche sich nicht wesentlich von den analogen Spaltungsprodukten des Fibrins und Globulins unterscheiden (NEUMEISTER, *J. Th.* 1886, 18). — Peptone aus Eieralbumin: CHITTENDEN, BOLTON, *J. Th.* 1887, 13, aus Caseïn: THIERFELDER, *H.* 10, 577; CHITTENDEN, PAINTER, *J. Th.* 1887, 16. Beim Behandeln von Caseïn mit salzsäurehaltigem Pepsin entstehen Protocaseose, zweierlei Deuterocaseose und ein unlöslicher Rückstand, der aus Calciumphosphat besteht und einem Spaltungsprodukt des Caseïns, dessen Salzsäureverbindung in Wasser unlöslich ist (CHITTENDEN, *Am.* 11, 207).

Pepsin. Ist das lösliche, verdauende Ferment in der Magenschleimhaut. — *Darstellung.* Die abpräparirte und zerkleinerte Magenschleimhaut eines Schweines oder Kalbes wird mit verdünnter Phosphorsäure ausgezogen und die Lösung mit Kalk gefällt (BRÜCKE, *J.* 1861, 789). Den Niederschlag löst man in verdünnter Salzsäure und bringt die Lösung in einen Dialysator. Dadurch werden die Salze der Lösung entzogen, und man erhält eine sehr wirksame Verdauungsflüssigkeit, die trotzdem sehr arm an festen Stoffen ist (MALY, *J. pr.* [2] 11, 104). — Nach WITTICH (*J.* 1870, 894) bleibt die zerkleinerte Magenschleimhaut (8 Tage lang) mit Glycerin in Berührung. Dann wird die Lösung durch Alkohol gefällt und der Niederschlag in salzsäurehaltigem Wasser (4—8 ccm rauchender Salzsäure auf 1 l Wasser) gelöst. Eine sehr wirksame Verdauungsflüssigkeit erhält man durch 6—8stündiges Ausziehen der zerkleinerten Magenschleimhaut mit $^1/_2$—1 l salzsäurehaltigen Wassers (das Ausziehen der Schleimhaut kann 5—6 mal mit einer gleichen Menge salzsäurehaltigen Wassers wiederholt werden). — Für die Darstellung im gröfseren Mafsstabe wird der salzsaure Auszug der Magenschleimhaut durch NaCl gefällt und der abgepresste Niederschlag mit Milchzucker versetzt (behufs Anwendung in der Medicin) (SCHEFFER, *J. Th.* 1873, 150). Darstellung nach SUNDBERG: *H.* 9, 319. — Prüfung: PETIT, *J. Th.* 1880, 309. Pepsin vom Schwein ist zehnmal so wirksam als das vom Schaf (PETIT). Pepsin äufsert seine verdauende Kraft besonders in Gegenwart von etwas freier Salzsäure; bei Anwendung von 0,2—0,4 % Pepsin am meisten mit 0,03—0,07 % Salzsäure (PETIT). Alkalien verhindern die Wirkung des Pepsins.

Bestimmung der relativen Pepsinmenge: E. SCHÜTZ, *H.* 9, 577.

Pepsinogen. Nach EBSTEIN und GRÜTZNER (*J. Th.* 1873, 172) findet sich in den Hauptzellen des Fundus, resp. in den Drüsenzellen des Pylorus kein freies Pepsin, sondern Pepsinogen, eine Verbindung von Pepsin mit Albuminaten. Spaltet man aus dieser Verbindung, durch NaCl, das Pepsin ab, so bleibt das Albuminat intakt, verwendet man aber Salzsäure, so erfolgt mit der Bildung von freiem Pepsin zugleich die Lösung der Albuminate. Nach LANGLEY (*J. Th.* 1881, 275) enthält die Magenschleimhaut nur Pepsinogen und höchstens Spuren von Pepsin. Durch Sodalösung (von $^1/_2$—1 %) wird Pepsin sehr schnell zerstört, Pepsinogen aber nur langsam angegriffen.

Peptone durch Pankreasverdauung. In der frischen (lebenden) Bauchspeicheldrüse ist meist kein Eiweifs verdauendes Ferment (Pankreas) vorhanden, wohl aber Zymogen, das durch Erwärmen mit Wasser oder durch Behandeln mit Säuren (aber nicht mit Alkalien) Pankreatin abspaltet (HEIDENHAIN, *J. Th.* 1875, 176; vgl. dagegen WEISS, *J. Th.* 1876, 177). Bleibt das Pankreas 24 Stunden, liegen, so ist das Zymogen in Pankreatin übergegangen. Zymogen und Pankreatin können der Drüse durch Glycerin entzogen werden. Die Umwandlung von Zymogen in Pankreatin erfolgt durch 10 Minuten langes Einleiten von Sauerstoff in eine Zymogenlösung, ebenso durch Wasserstoffsuperoxyd, am raschesten aber durch Platinmoor. Die Pankreatinbildung ist daher wahrscheinlich auf eine Oxydation zurückzuführen (PODOLINSKI, *J. Th.* 1876, 175). In Gegenwart von Salzen, besonders von Soda, löst Pankreatin Albuminate (Fibrin u. s. w.) unter Bildung von Pepton, Leucin und Tyrosin.

KÜHNE (*J. Th.* 1876, 178) hat das fibrinverdauende Pankreasferment **Trypsin** genannt. Zu seiner Darstellung wird der Drüsenextrakt mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in Wasser bei 0° gelöst, mit absolutem Alkohol gefällt, der Niederschlag mit einprocentiger Essigsäure digerirt, die filtrirte Lösung mit Soda neutralisirt und die nochmals filtrirte Lösung bei 40° verdunstet. Das Trypsin kann, aus neutraler Lösung, durch $(NH_4)_2SO_4$ ausgefällt werden (KÜHNE, *J. Th.* 1886, 277). — Das Trypsin ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Glycerin. Löst beim Erwärmen Fibrin fast momentan und in sehr großer Menge. Wird von Alkalien nicht verändert. Wird aus der Lösung durch Salicylsäure gefällt (KÜHNE, *J. Th.* 1876, 272). Wirkt nicht auf Stärke. Bei der Einwirkung auf Collagen entsteht Leimpepton, aber weder Glycin noch Leucin. Beim Kochen mit Wasser zerfällt Trypsin in 20% koagulirtes Albumin und 80% Antipepton (KÜHNE, *J. Th.* 1876, 179). Bei der Trypsinverdauung wandeln sich die Albuminate zunächst in Peptone um, dann wird die Hälfte des Peptons („Hemipepton") weiter zersetzt in Antipepton, Leucin, Tyrosin u. s. w. (KÜHNE). Das Pankreasferment ist gegen Hitze viel resistenter als Pepsin (HÜFNER, *J. Th.* 1872, 360); es verliert seine verdauende Kraft selbst bei 160° nicht (SALKOWSKI, *J. Th.* 1877, 286). Während KÜHNE's Trypsin ohne Wirkung auf Stärke ist, wandelt Pankreasauszug Stärke in Dextrin, Maltose und Glykose um (MUSCULUS, MERING, *J. Th.* 1878, 51), was nach NASSE (*J. Th.* 1877, 62) nicht der Fall sein soll. — Die Peptone aus Blutfibrin und Pflanzencaseïn haben einerlei Zusammensetzung und Eigenschaften; sie sind sauerstoffreicher als die Pepsinpeptone (KISTIAKOWSKY, *J. Th.* 1874, 17; J. OTTO, *H.* 8, 135). (Der Sauerstoffüberschuss mag vielleicht davon herrühren, dass K. zur Reinigung der Peptonlösungen Silberoxyd anwandte, das oxydirend gewirkt zu haben scheint, — vgl. übrigens unten.) Das Pankreaspepton ist identisch mit dem Magenpepton (OTTO). — Bei der Einwirkung von reinem Pankreasferment auf Blutfibrin beobachtete SALOMON (*B.* 11, 574) nebenbei die Bildung von Xanthin und Hypoxanthin. Bei der Verdauung von Gelatine (Tischlerleim) durch Pankreas bilden sich (nach 18 Stunden) viel Valeriansäure und Leimpepton (NENCKI, *J. Th.* 1876, 31). Dieses ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol. Es giebt die Biuretreaktion; die Zusammensetzung ist eine ähnliche wie jene der Peptone aus Blutfibrin und Pflanzencaseïn Analysen 1—4: KISTIAKOWSKY; Analyse 5: OTTO.

Pepton aus:	Tischlerleim	Knochenleim	Blutfibrin	Pflanzencaseïn	Blutfibrin.
	1.	2.	3.	4.	5.
C	41,1	40,2	43,4	46,7	50,0
H	6,8	7,3	7,0	7,1	6,8
N	15,3	15,5	16,2	16,3	15,8
S	—	—	0,8	0,9	1,1.

Antipepton. *Bildung.* Bildet sich bei fortschreitender Verdauung der Albuminate durch Pankreas (KÜHNE, *J. Th.* 1876, 180; 1885, 34; 1886, 13; OTTO, *H.* 8, 146.) — Gelbliches Pulver. Völlig löslich in Wasser mit saurer Reaktion. Die Lösung wird durch Kochen nicht gefällt, auch nicht durch konc. HNO_3 oder Essigsäure und Blutlaugensalz. Zeigt die gewöhnlichen Peptonreaktionen. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt. Isomer mit Pepton. Hält C = 49,6; H = 6,9; N = 15,8% (O.).

Verbindung $C_{21}H_{26}N_2O_8$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Pankreasferment auf Pepton (DANILEWSKY, *B.* 13, 2132). — *Darstellung.* Man versetzt Albuminate (Eieralbumin, Caseïn, Blutfibrin, Syntonin) mit einer Glycerinpankreatinlösung (10—15 ccm auf 100 g trockenes Albuminat), erwärmt anfangs auf 35° und hält dann die Lösung 2—5 Tage lang bei 10—15°, bis alles Eiweiſs peptonisirt ist, aber durch HNO_3 noch kein Indol nachgewiesen werden kann. Dann verdampft man die filtrirte Lösung zum Syrup und giebt etwas Alkohol hinzu. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystallkörner werden mit Alkohol (von 80%), dann mit kaltem Wasser gewaschen und wiederholt mit Alkohol (von 30—50%) ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge werden heiſs filtrirt und bis zur beginnenden Ausscheidung eingedampft. — Kreideartige Masse, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Aeuſserst wenig löslich in kaltem Wasser, gar nicht in kaltem Alkohol und Aether; nicht sehr löslich in heiſsem Wasser und in heiſsem, wässerigem Alkohol. Zeigt die gewöhnlichen Tyrosinreaktionen, giebt aber auch mit NHO_3 und NH_3 die Inositreaktion. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Bei 20—30stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (von 5—20%) entsteht wenig einer

Verbinduug $C_{15}H_{21}NO_8$, die aus heiſsem Alkohol krystallisirt und ebenfalls die Tyrosin- und Inositreaktion giebt.

Elastinpepton s. S. 1295.

Umwandlungsprodukte des β-Eieralbumins durch Alkalien und Säuren (DANILEWSKY, *H.* 12, 106, 158). Beim Behandeln von Eieralbumin mit verdünnter Natron-

lauge (0,2—2%) entstehen Protalbinkörper und Peptone. Erstere bilden sich zuerst und bei Anwendung der schwächeren Lauge; letztere entstehen bei längerer Einwirkung der stärkeren Lauge. Die Protalbinkörper sind wenig löslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Sie reagiren sauer, zerlegen kohlensaure Salze und halten weder CaO, noch Phosphorsäure. Protalbinkörper finden sich in der Milch, dann im Blutserum, Eigelb, Gehirn, Sperma, in den Mandeln, Nüssen und Kartoffeln. Zu ihnen gehören:

1. **Protalbin.** Unlöslich in Wasser; löslich in kochendem Alkohol von mindestens 38%, die Lösung scheidet beim Erkalten alles Gelöste in Körnern ab.

2. **Protalbinin.** In heifsem Alkohol leichter löslich als Protalbin. Bildet ebenso wie dieses beim Kochen mit Natronlauge (von 20%) Na_2S.

3. **Protalborangin.** Löslich in kochendem Alkohol von 33—35%, am besten in Alkohol von 45%; scheidet sich beim Erkalten nicht völlig ab. Vertheilt sich in kaltem Wasser rasch zu einer milchigen Flüssigkeit.

4. **Protalbroseïn.** Löst sich bei 65° in Alkohol von 30—32% und scheidet sich beim Erkalten flockig ab. Sehr wenig löslich in Wasser.

Protalbin und Protalbroseïn enthalten Schwefel, bilden aber beim Kochen mit Natronlauge (von 20%) kein Na_2S. Werden diese Körper — bei Abwesenheit von Säuren oder Alkalien — wiederholt mit Alkohol (von 96—98%) eingekocht, so hinterbleibt beim Protalbroseïn ein intensiv rosenrother Rand, beim Protalborangin ein weniger intensiver orangefarbener Rand und beim Protalbinin ein noch weniger intensiver strohgelber Rand. Durch Behandeln mit Natron wird den Körpern Schwefel entzogen, und es geht das Protalbin in Protalbinin, dieses in Protalborangin und dann in Protalbroseïn über. Durch eine stärkere Natronlösung (2—3%) gehen die Protalbinkörper in Protalbogen über. Dieses entsteht auch durch Einwirkung von wenig Pankreasferment auf β-Eieralbumin, in Gegenwart von schwacher Natronlösung. Es löst sich in Alkohol von 10—15%, wenig in solchem von 20—25% und gar nicht in Alkohol von 35%. Durch eine stärkere Einwirkung des Pankreasfermentes entstehen nach einander

Pseudopepton, Pepton und Subpepton. Ersteres löst sich gut in Alkohol von 30—35%, wenig in Alkohol von 40—45% und nur spurenweise in Alkohol von 60% Pepton löst sich gut in kaltem Alkohol von 70—75%, wenig in Alkohol von 80—85%. Pepton und Subpepton finden sich in der Milch (DANILEWSKY, *Ж.* 13, 111). Subpepton löst sich in kaltem Alkohol von 85—90%. Protalbogen und die drei Peptonkörper lösen sich in Wasser, ihre Lösung reagirt sauer und zerlegt Carbonate.

Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure (von ½—2%) wird β-Eieralbumin zunächst in Syntonid umgewandelt. Dieses wird aus der sauren Lösung beim Neutralisiren gefällt, ist unlöslich in Wasser und in kochendem Alkohol (von 40—60%). Es geht durch weitere Einwirkung von Säure in Syntoprotalbinkörper (α, β, γ) und dann in Syntogen und Peptone über. Durch Kochen mit Wasser wandeln sich die in Wasser unlöslichen Syntoprotalbinkörper in eine wasserlösliche Modifikation um. Syntoprotalbinkörper finden sich in den Muskeln, der Milz, den rothen Blutkörperchen und ferner in Pflanzensamen, Getreide, Reis, Erbsen u. s. w. und in den Molken (DANILEWSKY, *Ж.* 13, 110). Die niederen Glieder der Protalbin- oder Peptonkörper können in die höheren zurückverwandelt werden. Vermischt man z. B. eine Barytlösung von Subpepton mit einer Lösung von Subpepton in Schwefelsäure, so wird Pepton gebildet. Ebenso kann dieses in Pseudopepton übergeführt werden u. s. w.

Pflanzenpepsin. *Vorkommen.* In den Wickensamen (GORUP, *B.* 7, 1478), in den Samen von Cannabis sativa und von Linum usitatissimum, sowie in gekeimter Gerste (gelbes Darrmalz) (GORUP, *B.* 8, 1510) findet sich ein Ferment, das energisch Stärke in Traubenzucker und Fibrin in Pepton verwandelt. Es kann aus den Samen durch Glycerin ausgezogen werden und wird daraus durch Alkohol gefällt. Es löst sich in Wasser und Glycerin. Bei der Fibrinverdauung durch Wickenferment wird nur Pepton gebildet, aber kein Leucin und Tyrosin.

Ein mit dem Pepsin der Magenschleimhaut identisches Pepsin findet sich nach GORUP und WILL (*B.* 9, 675) in den Drüsen im Innern des Schlauches von Nepenthes-Arten (N. phyllamphora *Willd.*, N. gracilis *Korth.*). Das Sekret der Kannen dieser Pflanzen ist neutral, aber bei den durch Insekten gereizten Pflanzen sauer. Das saure Sekret wirkt auf Albuminate (Fibrin, Fleisch . . .) lebhaft peptonisirend. Auch Knochenleim wird davon gelöst, auf Stärke ist das Sekret aber ohne Wirkung. Das neutrale Sekret ist wirkungslos, auf Zusatz von wenig Salzsäure wirkt es aber sofort peptonisirend.

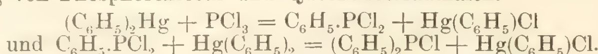
Die Pflanzen enthalten sehr kleine Mengen Pepton. Konstant scheint es in den Keimlingen aufzutreten. In 3tägigen Lupinenkeimlingen fanden SCHULZE und BARBIERI

(*J. Th.* 1881, 35) 0,2%, in 14—16tägigen aber nur 0,02% Pepton. Aus Conglutin (mit Pepsin) dargestelltes Pepton gab alle Reaktionen des Fibrinpeptons (SCH., B.).

Das aus Gerste dargestellte Pepton verhält sich ganz wie Fibrinpepton. Es löst sich fast in jedem Verhältniss in Wasser, ist unlöslich in Alkohol von 95%, wird durch Bleiessig nicht gefällt und giebt die Biuretreaktion (mit $CuSO_4$ und KHO), ist optisch-aktiv ($[\alpha]_D = -22,8^0$) und wird durch Glaubersalz + Essigsäure nicht gefällt. Es löst $Cu(OH)_2$ und kann dadurch von den Eiweißkörpern getrennt werden. Zusammensetzung: C = 53,6; H = 7,2; N = 16,9% (SZYMANSKI, *B.* 18, 492; vgl. GRIESSMAYER, *B.* 10, 619).

XXXIX. Aromatische Phosphorverbindungen.

Eine allgemeine Bildungsweise aromatischer Phosphorverbindungen beruht auf der Wechselwirkung von Phosphorchlorür und Quecksilberradikalen.



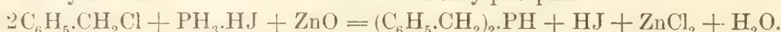
$$(C_6H_5)_2Hg + PCl_3 = C_6H_5.PCl_2 + Hg(C_6H_5)Cl$$
$$\text{und } C_6H_5.PCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2PCl + Hg(C_6H_5)Cl.$$

Einfacher erfolgt die Bildung von Phosphenylchlorid $C_6H_5.PCl_2$, wenn ein Gemenge von Benzol und Phosphorchlorür anhaltend durch eine erhitzte Röhre geleitet wird. $C_6H_6 + PCl_3 = C_6H_5.PCl_2 + HCl$. Bei den Homologen des Benzols geht letztere Reaktion nur zu einem kleinen Theil vor sich. Wie es scheint, tritt hierbei der Phosphor direkt in den aromatischen Kern ein: $C_6H_5.CH_3 + PCl_3 = CH_3.C_6H_4.PCl_2 + HCl$. Es gelingt aber, die Homologen des Phosphenylchlorids (und dieses selber) darzustellen durch längeres Kochen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Phosphorchlorür und Chloraluminium.

Eine Reihe isomerer Phosphine entsteht durch den Eintritt des Phosphors in die Seitenkette der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die Bildung dieser Phosphine erfolgt, ganz wie bei den Phosphinen der Fettreihe, durch Behandeln von PH_4J mit Zinkoxyd und dem Chlorid des aromatischen Alkohols.

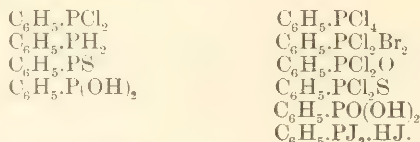


$$2C_6H_5.CH_2Cl + 2PH_3.HJ + ZnO = 2C_6H_5.CH_2.PH_2.HJ + ZnCl_2 + H_2O$$
Benzylchlorid — Benzylphosphin



$$2C_6H_5.CH_2Cl + PH_3.HJ + ZnO = (C_6H_5.CH_2)_2.PH + HJ + ZnCl_2 + H_2O.$$

Aus dem Phosphenylchlorid $C_6H_5.PCl_2$ lassen sich alle übrigen Phenylphosphorderivate darstellen. Dieselben zerfallen in zwei Reihen, je nachdem sie drei- oder fünfwerthigen Phosphor enthalten.



$C_6H_5.PCl_2$	$C_6H_5.PCl_4$
$C_6H_5.PH_2$	$C_6H_5.PCl_2Br_2$
$C_6H_5.PS$	$C_6H_5.PCl_2O$
$C_6H_5.P(OH)_2$	$C_6H_5.PCl_2S$
	$C_6H_5.PO(OH)_2$
	$C_6H_5.PJ_2.HJ.$

Es sind aber auch Verbindungen $C_6H_5.PCl_2Br_4$ und $C_6H_5.PBr_6$ bekannt. Phosphenylchlorid verbindet sich direkt mit Chlor, Brom, Sauerstoff und Schwefel. Die Chlorderivate tauschen, beim Behandeln mit Wasser, das Chlor gegen Hydroxyl aus. Die einbasische phosphenylige Säure $C_6H_5.P(OH)_2$ wird durch Oxydationsmittel leicht in die zweibasische Phosphenylsäure $C_6H_5.PO(OH)_2$ übergeführt. Bei der Einwirkung von Zinkalkylen auf Phenylphosphorchlorür entstehen Alkylderivate des Phenylphosphins.



$$C_6H_5.PCl_2 + Zn(CH_3)_2 = C_6H_5.P(CH_3)_2 + ZnCl_2.$$

Dieselben haben einen stärker basischen Charakter als das Phenylphosphin. Während Letzteres zwar ein Platindoppelsalz bildet, sich aber nur mit (1 Mol.) Jodwasserstoff verbindet, gehen Dimethyl- und Diäthylphenylphosphin Verbindungen mit 1 und 2 Mol. Salzsäure ein. Die tertiären Alkylphosphine gehen durch Alkyljodide sehr leicht in Jodüre von Phosphoniumbasen über, die nur an Silberoxyd — aber nicht an Kali — das Jod abgeben. Das Phenylphosphin und seine Alkylderivate verhalten sich wie sehr schwache Basen. Dafür vereinigen sie sich leicht mit elektronegativen Elementen (O, S, Cl . . .). Aehnlich verhält sich das Benzylphosphin. Ganz abweichende Eigenschaften zeigt aber das Dibenzylphosphin $(C_6H_5.CH_2)_2.PH$. Es verbindet sich nicht mit Säuren und absorbirt auch direkt keinen Sauerstoff.

Gleich wie die Aldehyde der Fettreihe verbinden sich auch die Aldehyde der aromatischen Reihe mit unterphosphoriger Säure zu einbasisch-dreiatomigen Phosphinsäuren (VILLE, *Bl.* [3] 2, 207). $2C_6H_5.CHO + H_3PO_2 = [C_6H_5.CH(OH)]_2.PO.OH.$

1. Phenylverbindungen. 1. **Phenylphosphorhydrür** $C_6H_6P_4 = C_6H_5.P_4.H$. *Bildung.* Entsteht, neben $(C_6H_5)_2P_5O_2H$, $(C_6H_5)OP(OH)_2$ und $(C_6H_5)_2PO_2H$, wenn man 1 Mol. Phosphenylchlorid mit 1 Mol. H_2O bei 100° zerlegt und das Produkt erst auf 200° und dann auf 260° erhitzt (MICHAELIS, GÖTTER, *B.* 11, 885). Dieselben Produkte werden bei der Reaktion von $C_6H_5.PCl_2$ auf $C_6H_5.P(OH)_2$ gebildet. $C_6H_5.PCl_2 + C_6H_5.P(OH)_2 = 2C_6H_5PO + 2HCl$. — $5C_6H_5.PO = (C_6H_5)_4P_2O_3 + P_2 + C_6H_5.PO_2$. — $5C_6H_5.PO + H_2O + P_6 = 2C_6H_5.P_4H + 3C_6H_5.PO_2 = 2(C_6H_5)_2P_5O_2H + C_6H_5.PO_2$.

Aus dem Produkte der Einwirkung zieht Wasser Phosphenylsäure $C_6H_5.PO(OH)_2$ aus, dann wird durch Alkohol Diphenylphosphinsäure $(C_6H_5)_2PO(OH)$ entfernt. Den Rückstand nimmt man in CS_2 auf und erhält dann, beim Stehen, gelbe Flocken von $C_6H_5.P_4H$, während die in kaltem CS_2 äufserst leicht lösliche Verbindung $(C_6H_5)_2P_5O_2H$ gelöst bleibt. Eine gröfsere Menge Phenylphosphorhydrür erhält man bei der langsamen Zersetzung von $PC_6H_5.Cl_2$ an feuchter Luft. — Dunkelgelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und kaltem CS_2. Entzündet sich beim Erwärmen an der Luft. Verbrennt im Chlorgase. Mit CO_2 verdünntes Chlorgas bildet PCl_3 (oder PCl_5), HCl und $C_6H_5.PCl_2$. Löst sich leicht in warmer Salpetersäure, dabei Phosphenylsäure und Phosphorsäure bildend.

2. **Verbindung** $C_{12}H_{11}P_5O_2 = (C_6H_5)_2P_5O_2H = C_6H_5.P_4H + C_6H_5.PO_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von H_2O oder $C_6H_5.P(OH)_2$ auf $C_6H_5.PCl_2$ (siehe Phenylphosphorhydrür) (MICHAELIS, GÖTTER). — Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether; äufserst leicht löslich in CS_2. Entzündet sich in reinem Chlorgase unter Abscheidung von Kohle; in verdünntem entstehen PCl_3 (oder PCl_5), HCl und $C_6H_5.POCl_2$. Salpetersäure erzeugt Phosphenylsäure und Phosphorsäure.

3. **Diphosphobenzol** $C_6H_6P_2O = C_6H_5.P:P.OH$. *Bildung.* Beim Durchleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff durch $C_6H_5.PCl_2$ (MICHAELIS, *B.* 8, 499). Das Produkt wird durch Zerreiben mit Alkohol gewaschen. $C_6H_5.PCl_2 + 2PH_2 = P_2C_6H_5.Cl + HCl + PH_3$ und $P_2C_6H_5.Cl + C_2H_5.OH = P_2C_6H_5.OH + C_2H_5.Cl$. — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, sehr leicht in CS_2. Entzündet sich beim Erwärmen an der Luft. Wird von warmer Salpetersäure zu Phosphenylsäure und Phosphorsäure oxydirt.

4 **Phosphobenzol** $C_{12}H_{10}P_2 = C_6H_5.P:P.C_6H_5$. *Bildung.* Man übergiefst Phenylphosphin tropfenweise mit Phosphenylchlorid, wobei durch das Gefäfs fortwährend Wasserstoff durchgeleitet wird. Zuletzt erwärmt man ganz gelinde und wäscht mit Wasser und dann mit alkoholfreiem Aether (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* 10, 812). $C_6H_5.PH_2 + C_6H_5.PCl_2 = (C_6H_5)_2P_2 + 2HCl$. — Schwachgelbes Pulver. Unlöslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether; leicht löslich in heifsem Benzol. Oxydirt sich allmählich an der Luft zu Diphosphenyloxyd $(C_6H_5)_2P_2O$. Schmelzp.: 149—150°. Zerfällt, wenn es längere Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt wird, in Phosphor und Tetraphenyldiphosphin (?). $2(C_6H_5)_2P_2 = P_2 + (C_6H_5)_4P_2$. Chlor wirkt unter Feuererscheinung ein; mit, durch CO_2 verdünntem, Chlor wird Phosphenylchlorid $C_6H_5.PCl_2$ erhalten. Verdünnte Salpetersäure oxydirt heftig zu phosphenyliger Säure. Beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure werden Phenylphosphin und phosphenylige Säure gebildet. $(C_6H_5)_2P_2 + 2HCl = C_6H_5.PH_2 + C_6H_5.PCl_2$ und $C_6H_5.PCl_2 + 2H_2O = C_6H_5.P(OH)_2 + 2HCl$.

5. **Phenylphosphin** $C_6H_7P = C_6H_5.PH_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von $C_6H_5.PJ_2$, HJ mit Alkohol. Bei der Destillation von phosphenyliger Säure. $3C_6H_5.P(OH)_2 = C_6H_5.PH_2 + 2C_6H_5.PO(OH)_2$. — *Darstellung.* Man trägt rohes Phosphenylchlorid $C_6H_5.PCl_2$ allmählich in überschüssigen Alkohol ein und destillirt die filtrirte Lösung im CO_2-Strome (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* 10, 808). — Höchst durchdringend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 160—161°. Spec. Gew. = 1,001 bei 15°. Oxydirt sich sehr schnell an der Luft, dabei in phosphenylige Säure übergehend. Entzündet sich beim Einleiten von Sauerstoff. Verbindet sich bei 100° leicht mit (1 At.) Schwefel zu $C_6H_5.PH_2S$. Bei überschüssigem Schwefel treten noch H_2S und $(C_6H_5.P)_3S$ (?) auf. Koncentrirte Mineralsäuren sind meist ohne Einwirkung (aufser HNO_3). $COCl_2$ wirkt leicht ein nach der Gleichung: $C_6H_5.PH_2 + 2COCl_2 = C_6H_5.PCl_2 + 2CO + 2HCl$. Beim Kochen von Phenylphosphin mit Chloroform und alkoholischem Kali entsteht phosphenylige Säure: $C_6H_5.PH_2 + CHCl_3 + 4KOH = C_6H_5.PHO_2K + 3KCl + CH_3(OH) + H_2O$. — CS_2 und Phenylphosphin verbinden sich bei 150° zu $C_{14}H_{12}P_2S_3$ (MICHAELIS, DITTLER, *B.* 12, 338). — $(C_6H_5.PH_2.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe, in Wasser fast unlösliche Krystalle. — $C_6H_5.PH_2.HJ$. Trockener Jodwasserstoff wird von Phenylphosphin begierig absorbirt. Nadeln. Schmelzp.: 138°. Wird von Wasser in seine Komponenten zerlegt.

6. **Phosphenylchlorid** $C_6H_5.PCl_2$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Phosphortrichlorid und Benzol durch ein glühendes Rohr; aus Quecksilberphenyl und PCl_3 bei 180°

(MICHAELIS, *A.* 181, 280). In hoher Temperatur zersetzen sich Benzol und PCl_3 auch zu Diphenyl, HCl und freiem Phosphor (KÖHLER, *B.* 13, 1624. — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch gleicher Vol. Benzol und Phosphortrichlorid zum Sieden und leitet die Dämpfe durch eine aufwärts gerichtete, zum Glühen erhitzte Porzellanröhre. (Apparat hierzu s. *A.* 181, 283.) Das Produkt wird destillirt und darauf über etwas Phosphenyltetrachlorid rektificirt. Um den beigemengten Phosphor zu entfernen, ist es besser, das rohe Phosphenylchlorid, im Rohr, auf 180—200° zu erhitzen. Der Phosphor scheidet sich dann amorph ab (BROGLIE, *B.* 10, 628). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Raucht an der Luft. Siedep.: 140—142° bei 57 mm (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* 18, 2109). Spec. Gew. = 1,319 bei 20° (MICHAELIS). Siedep.: 224,6° (kor.); spec. Gew. = 1,3428 bei 0°/4°; Ausdehnunskoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 347. Mischt sich in jedem Verhältniss mit Benzol und CS_2. Zerfällt mit Wasser lebhaft in HCl und phosphenylige Säure. Für sich im Rohr auf 280° erhitzt, spaltet es sich in PCl_3 und Diphenylphosphorchlorür (BROGLIE). $2C_6H_5.PCl_2 = PCl_3 + (C_6H_5)_2PCl$. Absorbirt leicht Chlor und Brom. Mit Chlorjod entsteht Phosphenyltetrachlorid. $C_6H_5.PCl_2 + 2ClJ = C_6H_5.PCl_4 + J_2$. Titanchlorid löst sich mit violetter Farbe in $C_6H_5.PCl_2$, offenbar infolge der Bildung von Ti_2Cl_6. Bei der Destillation der Lösung wird aber wieder $TiCl_4$ erhalten (KÖHLER, *B.* 13, 1626). $2TiCl_4 + C_6H_5.PCl_2 = Ti_2Cl_6 + C_6H_5.PCl_4$ und $Ti_2Cl_6 + C_6H_5.PCl_4 = 2TiCl_4 + C_6H_5.PCl_2$.

Dimethylamidophosphenylchlorid $C_8H_{10}NPCl_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.PCl_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 20 g sublimirtem $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 100 g PCl_3 und 70 g Dimethylanilin (SCHENK, MICHAELIS, *B.* 21, 1497). Man kocht 8 Stunden lang und schüttelt dann dreimal mit Ligroïn aus. — Dünne Tafeln. Schmelzp.: 66° Siedet nicht unzerzetzt bei 250° bei 120 mm. Sehr schwer löslich in Ligroïn, etwas leichter in Aether, leicht in Benzol und PCl_3.

7. **Phosphenyltetrachlorid** $C_6H_5.PCl_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Chlorgas in gekühltes Phosphenylchlorid (MICHAELIS, *A.* 181, 294). — Prismen. Schmelzp.: 73°. Beim Erhitzen sublimirt es zum Theil und zerfällt zum Theil in Cl_2 und $C_6H_5.PCl_2$. Für sich im Rohr auf 180° erhitzt, spaltet es sich in PCl_3 und Chlorbenzol. $C_6H_5.PCl_4 = PCl_3 + C_6H_5Cl$. Zerfällt mit Wasser heftig in HCl und Phosphenylsäure. Verhält sich in mancher Hinsicht dem PCl_5 ähnlich. So liefert es $SOCl_2$ beim Ueberleiten von SO_2. $C_6H_5.PCl_4 + SO_2 = SOCl_2 + C_6H_5.POCl_2$. Essigsäure wirkt heftig ein und erzeugt Acetylchlorid. $C_6H_5.PCl_4 + C_2H_3O.OH = C_2H_3O.Cl + C_6H_5.POCl_2 + HCl$.

Verbindung $C_6H_5.PCl_4.SbCl_5$. *Darstellung.* Durch Zusammenbringen von $C_6H_5.PCl_2$ und (2 Mol.) $SbCl_5$ in Gegenwart von $CHCl_3$ (KÖHLER, *B.* 13, 1627). — Sehr unbeständiges, gelbes Krystallpulver. Zerfällt beim Erhitzen in p-Dichlorbenzol, HCl, PCl_3 und $SbCl_3$. Raucht stark an der Luft; wird von Wasser unter Zischen zersetzt in Phosphenylsäure, HCl und Antimonsäure.

8. **Phosphenylbromid** $C_6H_5.PBr_2$. *Darstellung.* Man leitet trockenen Bromwasserstoff durch zum Sieden erhitztes Phosphenylchlorid. Aus PBr_3 und $Hg(C_6H_5)_2$ (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 9, 519). — Flüssig. Siedep.: 255—257°. Zersetzt sich mit Wasser heftig in HBr, phosphenylige Säure und wenig Phenylphosphin.

9. **Phosphenyltetrabromid** $C_6H_5.PBr_4$. *Bildung.* Aus dem Dibromid und Brom (M., K.). — Gelbrothe Masse, sublimirt in gelbrothen Nadeln. Schmelzp.: 207°.

10. **Phosphenylhexabromid** $C_6H_5.PBr_6$. *Bildung.* Aus dem Tetrabromid und Brom (M., K.). — Dem Tetrabromid ähnlich. Zerfällt mit Wasser in Brom, HBr und Phosphenylsäure.

11. **Phosphenylchlorobromid** $C_6H_5.PCl_2Br_2$. *Bildung.* Aus Phosphenylchlorid und Brom (MICHAELIS, *A.* 181, 298). — Sublimirt in gelbrothen, monoklinen Krystallen. Schmelzp.: 208°. Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr, auf 150° nach der Gleichung: $2C_6H_5.PCl_2Br_2 = C_6H_5.PCl_2 + p\text{-}C_6H_4Br_2 + PCl_2Br + HBr$ und $3PCl_2Br = 2PCl_3 + PBr_3$. Trockene, schwefelige Säure wirkt nach der Gleichung: $2C_6H_5.PCl_2Br_2 + SO_2 = 2C_6H_5.POCl_2 + SBr_4$.

12. **Phosphenylchlorotetrabromid** $C_6H_5.PCl_2Br_4$. *Bildung.* Aus dem Chlorobromid und Brom (M.). — Rothe Krystalle. Zerfällt mit Wasser in Phosphenylsäure, HCl, Br und HBr.

13. **Jodwasserstoffphosphenyljodid** $C_6H_5.PJ_2.HJ$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in Phosphenylchlorid (MICHAELIS, *A.* 181, 342). — Dunkelfarbige Masse. Destillirt unter starker Entwickelung von HJ. Giebt mit absolutem Alkohol Aethyljodid und Phenylphosphin (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* 10, 807). $3C_6H_5.PJ_2.HJ + 9C_2H_5.OH = C_6H_5.PH_2 + 2C_6H_5.PO(OH)_2 + 9C_2H_5J + 3H_2O$ und $C_6H_5.PJ_2.HJ + 3C_2H_5.OH = C_6H_5.P(OH)_2 + 3C_2H_5J + H_2O$.

14. **Phosphenylsulfid** $C_6H_5.PH_2S$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Phenylphosphin mit (1 Atom) Schwefel auf 100° (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* 10, 810). Durch Auflösen in Aether befreit man das Sulfid von beigemengten Krystallen $(C_6H_5.P)_3S$. — Dicke Flüssigkeit, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Wasser kaum verändert. Riecht unangenehm. Spaltet sich, bei längerem Erhitzen, in Phenylphosphin, H_2S und Isophosphenylsulfid. $2C_6H_5.PH_2S = C_6H_5.PH_2 + H_2S + C_6H_5.PS$.

15. **Sulfid** $C_{18}H_{15}P_3S = (C_6H_5P)_3S$. *Bildung.* Entsteht, neben Phosphenylsulfid, beim Erhitzen von Phenylphosphin mit Schwefel, namentlich bei Anwendung von mehr (als 1 At.) Schwefel (M., K.). — Schmelzp.: 138°. Unlöslich in Aether.

16. **Isophosphenylsulfid** $(C_6H_5PS)_2 = (C_6H_5)_2PS.PS$(?). *Bildung.* Man leitet trockenen Schwefelwasserstoff durch siedendes Phosphenylchlorid (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* 10, 815). Das Produkt wird mit heifsem Aether behandelt und die aus der ätherischen Lösung zunächst sich abscheidenden Krystalle $(C_6H_5)_4P_2S_3$ beseitigt. — Sehr dicke, unangenehm riechende Flüssigkeit. Giebt, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Diphenylphosphinsäure und Phosphorsäure.

17. **Sulfid** $C_{24}H_{20}P_2S_3 = (C_6H_5)_4P_2S_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Isophosphenylsulfid, bei der Einwirkung von H_2S auf $P(C_6H_5)Cl_2$ (M., K.). — Geruchlose Krystalle. Schmelzp.: 192—193°. Wird von Salpetersäure heftig oxydirt zu Diphenylphosphinsäure.

18. **Phosphenylsulfochlorid** $C_6H_5.PS.Cl_2$. *Bildung.* Phosphenylchlorid verbindet sich beim Erwärmen sehr heftig mit Schwefel (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 9, 1053). — *Darstellung.* Man übergiefst Phosphenylchlorid mit Chlorschwefel und entfernt das meiste Tetrachlorid durch Abkühlen (KÖHLER, *B.* 13, 464). $3PC_6H_5.Cl_2 + 2SCl = 2C_6H_5.PSCl_2 + P(C_6H_5)Cl_4$. — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 270°, destillirt aber bei 130 mm unzersetzt bei 205°. Spec. Gew. = 1,376 bei 13°. Wird von Wasser erst bei längerem Kochen zersetzt: $C_6H_5.PSCl_2 + 3H_2O = C_6H_5.PO(OH)_2 + 2HCl + H_2S$. Bei der Einwirkung von Kalilauge scheint ein Salz $C_6H_5.PS(OK)_2$ zu entstehen.

19. **Phenylphosphorthiocarbaminsäureanhydrid** $C_{14}H_{12}P_2S_3 = (C_6H_5.PH.CS)_2S$. *Bildung.* Aus Phenylphosphin und CS_2 bei 150° (MICHAELIS, DITTLER, *B.* 12, 339). $2C_6H_5.PH_2 + 2CS_2 = C_{14}H_{12}P_2S_3 + H_2S$. — Spröde, glasartige Masse. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in CS_2. Wird beim Kochen mit Alkohol nicht zersetzt. Löslich in Alkalien, daraus durch Säuren fällbar. Chlor wirkt nach der Gleichung: $C_{14}H_{12}P_2S_3 + 12Cl = C_6H_5.PCl_4 + C_6H_5.PSCl_2 + 2CSCl_2 + 2HCl$.

20. **Phosphenylige Säure** $C_6H_7PO_2 = PH(C_6H_5)O.OH$. *Bildung.* Man lässt Phosphenylchlorid langsam in Wasser eintropfen, erhitzt zuletzt zum Sieden und verdampft die filtrirte Lösung rasch im CO_2-Strome (MICHAELIS, *A.* 181, 303). — Blättchen. Schmelzp.: 70°. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 7,24 Thle. und bei 100° 211,44 Thle. Löslich in Alkohol und Aether. Wird durch oxydirende Substanzen (aber auch durch SO_2 und $HgCl_2$) zu Phosphenylsäure oxydirt. Beim Kochen mit $HgCl_2$ fällt Calomel nieder. Bei längerem Kochen mit SO_2 wird Schwefel ausgeschieden. Zerfällt bei der Destillation in Phenylphosphin und Phenylphosphinsäure, die ihrerseits in Benzol und Metaphosphorsäure sich spaltet. Chlor wirkt bei 100° sehr lebhaft ein nach der Gleichung: $5C_6H_5.PH_2O_2 + Cl_4 = 2(C_6H_5)_2P_2H_2O_5 + C_6H_5.PH_2 + 4HCl$ und $(C_6H_5)_2P_2H_2O_5 + H_2O = 2C_6H_5.PO(OH)_2$. PCl_5 wirkt nach der Gleichung: $OP(C_6H_5)H(OH) + 2PCl_5 = C_6H_5.POCl_2 + PCl_3 + POCl_3 + 2HCl$. Schreibt man phosphenylige Säure $C_6H_5.P(OH)_2$, so sollten bei der Einwirkung von PCl_5 Phosphenylchlorid und $POCl_3$ entstehen: $C_6H_5.P(OH)_2 + PCl_5 = C_6H_5.PCl_2 + POCl_3 + 2HCl$.

Durch eine ähnliche Reaktion lässt sich beweisen, dass die phosphorige Säure = $O.PH(OH)_2$ ist. Denn phosphorige Säure und Phosphenyltetrachlorid wirken nach der Gleichung ein: $O.PH(OH)_2 + 3C_6H_5.PCl_4 = 2C_6H_5.POCl_2 + C_6H_5.PCl_2 + 3HCl + POCl_3$. Während, wenn phosphorige Säure = $P(OH)_3$ geschrieben wird, folgende Produkte sich bilden müssten: $P(OH)_3 + 3C_6H_5.PCl_4 = 3C_6H_5.POCl_2 + PCl_3 + 3HCl$.

Reaktion auf phosphenylige Säure. Eisenchlorid, in eine Lösung von phosphenyliger Säure getropft, erzeugt einen weifsen Niederschlag, der in kalter, koncentrirter Salzsäure unlöslich ist. In heifser Säure löst sich der Niederschlag und scheidet sich beim Erkalten als zähes Harz ab.

Die Alkalisalze der phosphenyligen Säure sind zerfliefslich, jene der schweren Metalle meist unlöslich in Wasser. — $NH_4.(C_6H_5.PO_2H)$. Schiefrhombische Prismen (aus Alkohol). $K.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Nadeln, schwer löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 150°). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schiefrhombische Prismen. Nicht zerfliefslich; löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$ (im Vakuum getrocknet). Krystallisirt aus essigsaurer Lösung in Schuppen. — $Fe.\bar{A}_3$ Weifser, körniger Niederschlag (s. Reaktion auf phosphenylige Säure).

Monoäthylester $C_8H_{11}PO_2 = C_6H_5.PHO.OC_2H_5$. *Bildung.* Siehe den Diäthylester (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 10, 816). — Dicke Flüssigkeit, leicht löslich in Aether (Unterschied von phosphenyliger Säure). Bildet mit Wasser ein in Schuppen krystallisirendes Hydrat, das aber im Vakuum. über H_2SO_4, alles Wasser verliert. Durch überschüssiges Wasser geht der Monoäthylester in phosphenylige Säure über.

Diäthylester $C_{10}H_{15}PO_2 = C_6H_5.P(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf Phosphenylchlorid entsteht nur phosphenylige Säure. Den Diäthylester erhält man aus $C_6H_5.PCl_2$ und trockenem (auf 200° erhitztem) Natriumäthylat (MICHAELIS, KÖHLER). — Furchtbar riechende Flüssigkeit. Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,032 bei 16°. Unlöslich in Wasser, zersetzt sich aber damit allmählich unter Bildung von Monoäthylester.

Dimethylamidophosphenylige Säure $C_8H_{12}NPO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.P(OH)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln des Chlorids $N(CH_3)_2.C_6H_4.PCl_2$ mit Natronlauge oder Soda (SCHENK, MICHAELIS, *B.* 21, 1498). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, dampft dann die alkalische Lösung ein und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol um. Das so bereitete Natriumsalz wird mit Bleizucker gefällt und das bei 100° getrocknete Bleisalz, in Gegenwart von absolutem Alkohol, durch H_2S zerlegt. Der Rückstand von der Darstellung des Chlorids $N(CH_3)_2.C_6H_4.PCl_2$ liefert, beim Behandeln mit Natronlauge, Dimethylanilin und das Salz $C_8H_{11}NPO_2.Na$. — Nadeln. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol. Zerfällt, in der Hitze, in Dimethylanilin, PH_3 und Phosphor. Sehr beständig gegen Alkalien. Wird durch Erhitzen mit HCl leicht in H_3PO_3 und Dimethylanilin gespalten. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Grofse Krystalle.

21. Phosphenylsäure (Phenylphosphinsäure) $C_6H_7PO_3 = C_6H_5.PO(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Phosphenyltetrachlorid in Wasser (MICHAELIS, *A.* 181, 321). — Schiefrhombische Blättchen. Schmelzp.: 158°. Spec. Gew. = 1,475 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). 100 Thle. Wasser von 15° lösen 23,5 Thle. Säure. Löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, bei raschem Erhitzen auf 250°, in Benzol und Metaphosphorsäure. Beim Glühen mit Natronkalk entstehen Benzol und Phosphate. Erhitzt man Phosphenylsäure auf 200°, so verliert sie $\frac{1}{2}H_2O$ und bei 210° $\frac{2}{3}H_2O$. Die entstandenen Kondensationsprodukte $(C_6H_5.PO)_2O(OH)_2$ und $(C_6H_5.PO)_3O_2(OH)_2$ sind zähe Massen, die beim Auflösen in Wasser sofort wieder in Phosphenylsäure übergehen. Beim Erhitzen der Phosphenylsäure mit Wasser und (4 Atome) Brom im Rohr auf 100° werden p-Dibrombenzol und Phosphorsäure gebildet. — Die Phosphenylsäure ist eine starke zweibasische Säure. Sie giebt mit Molybdänsäurelösung keinen gelben Niederschlag. — $Na.(C_6H_5.PO_3H) + xH_2O$. — $Na_2.C_6H_5PO_3 + 12H_2O$. Spiefse. — $KH.\bar{A}$ (bei 100°). — $K_2.\bar{A}$ (bei 100°). Krystallisirt schwierig. — $Ca(H.\bar{A})_2$. Blättchen (aus verdünnter Essigsäure). — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Blättchen. Aus der Lösung in Essigsäure krystallisirt das saure Salz. — $Sr(H.\bar{A})_2 + H_2O$. Pulver, unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure. — $Fe_2.\bar{A}_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet). Schwefelgelbes Pulver, das durch Fällen der freien Säure mit Eisenchlorid erhalten wird. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Cu.\bar{A}$. Krystallpulver, unlöslich in verdünnter Essigsäure.

Dimethylester $C_8H_{11}PO_3 = C_6H_5.PO_3(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (MICHAELIS). — Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 247°.

Diäthylester $C_{10}H_{15}PO_3 = C_6H_5.PO_3(C_2H_5)_2$. Nach Senföl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 267° (M.). Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Wird von Wasser nicht zersetzt.

Aethylphosphenylsäure $C_8H_{11}PO_3 = C_6H_5.PO(OC_2H_5).OH$. *Bildung.* Aus dem Tetrachlorid $C_6H_5PCl_4$ und absolutem Alkohol (MICHAELIS). — Dicker Syrup. Nicht unzersetzt flüchtig. Sinkt in Wasser unter und löst sich dann unter Bildung von Phosphenylsäure und Alkohol. — $Ag.C_6H_5PO_3(C_2H_5)$. *Darstellung.* Die alkoholische Lösung von Aethylphosphenylsäure wird mit alkoholischer Silbernitratlösung und Zusatz von einem Tropfen NH_3 gefällt. — Weifser Niederschlag. Wird am Lichte rasch gelb und dann braun.

Phenylphosphenylsäure $C_{12}H_{11}PO_3 = C_6H_5.PO(OC_6H_5).OH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Phosphenyloxychlorid $C_6H_5.POCl_2$ auf (1 Mol.) Phenol (MICHAELIS, *A.* 181, 336). Das Produkt der Einwirkung ist das Chlorid $C_6H_5.PO(OC_6H_5)Cl$, das man durch Kochen mit Wasser in Phenylphosphenylsäure überführt. Bei Zusatz von NH_3 geht Letztere in Lösung, während der gleichzeitig gebildete Phenylphosphenylsäurephenylester ungelöst zurückbleibt. — Lange, haarfeine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 57°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sehr beständige, einbasische Säure. — $NH_4.C_{12}H_{10}PO_3$. Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Gelatinöser Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

Phenylester $C_{18}H_{15}PO_3 = C_6H_5.PO(OC_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf Phenol (M.). — Sehr dünne Nadeln. Schmelzp.: 63,5°. Siedet

unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Wässerige Natronlauge wirkt beim Kochen nicht ein; alkoholische Natronlauge spaltet in Phosphenylsäure und Phenol.

Phosphenylsäurechlorid (Phosphenyloxychlorid) $C_6H_5.PO.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Sauerstoff in erhitztes Phosphenylchlorid; aus $C_6H_5.PCl_4$ und (1 Mol.) Wasser. Man leitet SO_2 über $C_6H_5.PCl_4$ (Darstellung) (MICHAELIS). — Dickliche Flüssigkeit. Siedep.: 258°; spec. Gew. = 1,375 bei 20°. Zerfällt mit Wasser in Phosphenylsäure und HCl. Riecht nicht unangenehm nach Obst.

Substitutionsprodukte der Phosphenylsäure (MICHAELIS, BENZINGER, *A.* 188, 275). **Nitrophosphenylsäure** $C_6H_6NPO_5 = C_6H_4(NO_2).PO(OH)_2$. *Darstellung.* 1 Thl. Phosphenylsäure wird mit 7 Thln. rauchender Salpetersäure im Rohr 5—6 Stunden lang auf 100—110° erhitzt. Man verdunstet den Rohrinhalt im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in viel Wasser und schüttelt die Lösung kalt mit $BaCO_3$. Hierdurch wird unveränderte Phosphenylsäure ausgefällt, während die Nitrosäure in Lösung bleibt. — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 132°. Explodirt unter Feuererscheinung beim Erhitzen über 200°. 100 Thl. Wasser von 22° lösen 98 Thle. Säure und bei 98° 92 Thle. Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Die Alkalisalze der Säure sind nicht krystallisirbar. — $Ca(C_6H_4NO_2.PO_3) + \frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Amorphes Pulver. — $Ba(C_6H_4NO_2.PO_3H)_2 + 2H_2O$. Blättchen. In Wasser löslicher als das saure Salz. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Gelbe Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,844 Thle. und bei 100° nur 0,464 Thle. Salz. — Pb.A (bei 100°). Weifser Niederschlag, löslich in verdünnter HCl und in heifser Essigsäure. — $Ag_2.\bar{A}$. Gelblichweifser, pulveriger Niederschlag.

Amidophosphenylsäure $C_6H_8NPO_3 = (NH_2)C_6H_4.PO(OH)_2$. *Bildung.* Aus der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure (MICHAELIS, BENZINGER). — Feine Nadeln (aus Wasser). 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,43 Thle. und bei 100° 0,52 Thle. Säure. Leicht löslich in Salzsäure, unlöslich in Alkohol und Aether. Färbt sich bei 280° blaugrün und zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk, in Phosphorsäure und Anilin. Verbindet sich nicht mit HCl. Die salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlorkalk dunkelroth. Die Lösungen der Salze der Alkalien und Erden färben sich an der Luft roth. — $Na_2.C_6H_4(NH_2).PO_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung der Nitrosäure. — Prismen. — $Pb.\bar{A}$. Weifser Niederschlag. — $Cu.\bar{A}$. Grüner Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$ (bei 100°). Weifsgelber Niederschlag, leicht löslich in NH_3 und in HNO_3.

Dimethylamidophosphenylsäure $C_8H_{12}NPO_3 = N(CH_3)_2.C_6H_4.PO(OH)_2$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von dimethylamidophosphenyligsaurem Natrium mit (1 Mol.) $HgCl_2$ (SCHENK, MICHAELIS, *B.* 21, 1500). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

Salpetersaure Diazophosphenylsäure $C_6H_6N_3PO_6 + 2H_2O = NO_3.N_2.C_6H_4.PO(OH)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Man leitet salpetrige Säure durch eine zum Sieden erhitzte Lösung von Amidophosphenylsäure in Salpetersäure (MICHAELIS, BENZINGER). Die Lösung wird im Wasserbade verdunstet. — Prismen. Schmilzt bei 188° und explodirt heftig bei einigen Graden höher. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 57,82 Thle. und bei 80° 59,03 Thle. Säure. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether. Sehr beständig. Wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. — $Na_2.C_6H_4N_3PO_6 + 2H_2O$ (über H_2SO_4). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Rothgelbe Nadeln (aus Wasser). — $Pb.\bar{A}$. Gelber, pulveriger Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Rother, amorpher Niederschlag. Etwas löslich in Wasser.

Thiophosphenylsäure $C_6H_7PO_2S = C_6H_5.PS(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Kalilösung auf $C_6H_5.PSCl_2$ (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 9, 1053). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt sofort in Phosphenylsäure und phosphenylige Säure.

Diäthylester $C_{10}H_{15}PO_2S = C_6H_5.PS(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus $C_6H_5.PSCl_2$ und absolutem Alkohol (M., K.). — Schwach aromatisch riechendes Oel. Zersetzt sich beim Destilliren. Unlöslich in Wasser.

Diphenylester $C_{18}H_{15}PO_2S = C_6H_5.PS(OC_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus $C_6H_5.PSCl_2$ und Phenol (M., K.). — Dicke Flüssigkeit.

22. **Methylphosphenylchlorid** $C_7H_8PCl = C_6H_5.P(CH_3)Cl$. *Bildung.* Aus Phosphenylchlorid und Dimethylphenylphosphin (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* 10, 814). $C_6H_5.PCl_2 + C_6H_5.P(CH_3)_2 = 2C_6H_5.P(CH_3)Cl$. — Gelbe, krystallinische Masse. Schmelzp.: 160°. Zersetzt sich langsam mit Wasser unter Entwickelung von HCl.

Dimethylphenylphosphin $C_8H_{11}P = C_6H_5.P(CH_3)_2$. *Bildung.* Man lässt mit Benzol verdünntes Phosphenylchlorid in, mit Benzol verdünntes, Zinkmethyl fließen (MICHAELIS, *A.* 181, 359). Man destillirt das Benzol ab und übersättigt den Rückstand mit Natron-

lauge. — Penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 192° (kor.). Spec. Gew. = 0,9768 bei 11°. Oxydirt sich an der Luft rascher als Diäthylphenylphosphin. Unlöslich in Wasser, löslich in koncentrirter Salzsäure. Verbindet sich heftig mit CS_2. — Beim Durchleiten von Salzsäuregas durch Dimethylphenylphosphin entsteht unter lebhafter Einwirkung zunächst die krystallinische Verbindung $C_6H_5.P(CH_3)_2.HCl$, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht löst, schwer in Aether. Durch überschüssiges Salzsäuregas entsteht die flüssige Verbindung $C_6H_5.P(CH_3)_2.2HCl$, die in höherer Temperatur in HCl und $C_6H_5.P(CH_3)_2.HCl$ zerfällt. — $[C_6H_5.P(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen, schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_8H_{11}P.CS_2$. *Bildung.* Aus Dimethylphenylphosphin und CS_2, in Gegenwart von Aether (CZIMATIS, *B.* 15, 2017). — Rothe, flimmernde Blättchen. Verflüchtigt sich an der Luft. Schmilzt unter Zersetzung bei 97°. Löslich in CS_2 und Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. Löslich in verdünnten Säuren und daraus durch Natron fällbar. Verliert, beim Behandeln mit CH_3J oder Salzsäuregas, Schwefelkohlenstoff und liefert Additionsprodukte des Dimethylphenylphosphins mit CH_3J oder HCl. — $(C_8H_{11}P.CS_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag. Verliert an der Luft, nach einigen Tagen, allen Schwefelkohlenstoff.

Trimethylphenylphosphoniumjodid $C_9H_{14}PJ = C_6H_5.P(CH_3)_3J$. *Bildung.* Methyljodid wirkt äufserst heftig auf Dimethylphenylphosphin ein (M.). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Diäthylphenylphosphin $C_{10}H_{15}P = C_6H_5.P(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus $C_6H_5.PCl_2$ und $Zn(C_2H_5)_2$ in Gegenwart von Benzol (MICHAELIS, *A.* 181, 345). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 221,9° (kor.); spec. Gew. = 0,9571. Oxydirt sich an der Luft äufserst langsam, entzündet sich aber beim Erwärmen in Sauerstoff. Verbindet sich träge mit Methyljodid (CZIMATIS, *B.* 15, 2018). Absorbirt Salzsäuregas unter Bildung von zunächst von festem $C_6H_5.P(C_2H_5)_2.HCl$ und dann von flüssigem $C_6H_5.P(C_2H_5)_2.2HCl$. Die flüssige Verbindung geht beim Erhitzen in die feste über. Letztere, das Monohydrochlorid, zerfliefst an der Luft. — $[C_6H_5.P(C_2H_5)_2.HCl]_2.PtCl_4$. Gelblicher, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt, beim Kochen mit Wasser, ölig zusammen und erstarrt dann harzartig. — $C_6H_5.P(C_2H_5)_2.HJ$. Krystallinische Masse. Geht nur langsam in das Dihydrojodid über. Zersetzt sich beim Erhitzen in HJ und die freie Base. Das Monohydrojodid ist aber doch beständiger als das Monohydrochlorid.

Chlorid $C_{10}H_{15}PCl_2 = C_6H_5.P(C_2H_5)_2.Cl_2$. *Bildung.* Chlor wirkt unter Feuererscheinung auf Diäthylphenylphosphin ein. Das Chlorid entsteht nur, wenn dem Chlorstrome viel Luft beigemengt wird (M.). — Dicke, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann über 0°. Spec. Gew. = 1,216 bei 13°. Zersetzt sich beim Erhitzen vollständig. Schwer löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Benzol. Zerfällt durch Wasser in Salzsäure und das Oxyd $C_6H_5P(C_2H_5)_2O$.

Oxyd $C_{10}H_{15}PO = C_6H_5.P(C_2H_5)_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Diäthylphenylphosphin durch Sauerstoff oder aus $C_6H_5.P(C_2H_5)_2Cl_2$ und Wasser (Darstellung) (M.). — Nadeln. Riecht obstartig. Schmelzp.: 55—56°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. In Wasser äufserst löslich.

Sulfid $C_{10}H_{15}PS = C_6H_5.P(C_2H_5)_2S$. *Bildung.* Schwefel verbindet sich sehr heftig mit Diäthylphenylphosphin (M.). — Erstarrt im Kältegemisch zu langen Nadeln und schmilzt bei Blutwärme. Destillirt oberhalb 360°. Riecht widerlich.

Triäthylphenylphosphoniumhydrat $C_{12}H_{21}PO = C_6H_5.P(C_2H_5)_3.OH$. *Bildung.* Das Jodid $C_{12}H_{20}PJ = C_6H_5.P(C_2H_5)_3.J$ entsteht leicht aus $C_6H_5.P(C_2H_5)_2$ und Aethyljodid (M.). Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Schmilzt bei 115° und löst sich in Wasser und Alkohol. — Die freie Base $C_6H_5.P(C_2H_5)_3(OH)$ erhält man aus dem Jodid mit Silberoxyd. Sie ist krystallinisch, in Wasser äufserst leicht löslich und stark kaustisch. — $[C_6H_5.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Dimethyläthylphenylphosphoniumjodid $C_{10}H_{16}PJ = C_6H_5.P(CH_3)_2.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus Dimethylphenylphosphin und Aethyljodid (MICHAELIS, *A.* 181, 362). — Krystallinisch. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Dimethylbromäthylphenylphosphoniumbromid $C_{10}H_{15}PBr_2 = C_6H_5.P(CH_3)_2.C_2H_4Br.Br$. *Bildung.* Durch Mischen gleicher Moleküle Dimethylphenylphosphin und Aethylenbromid (GLEICHMANN, *B.* 15, 198). — Tafeln. Schmelzp.: 173°. 100 Thle. Alkohol lösen bei 18° 35,4 Thle. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Giebt an $AgNO_3$ nur 1 Atom Brom ab, an Ag_2O aber alle beide. — $(C_{10}H_{15}BrP.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbrothes Krystallpulver. Verliert an der Luft, beim Erwärmen, alles Brom.

Methyldiäthylphenylphosphoniumjodid $C_{11}H_{18}PJ = C_6H_5.P(C_2H_5)_2.CH_3J$. *Bildung.* Methyljodid wirkt äufserst heftig auf Diäthylphenylphosphin ein (MICHAELIS). — Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus dem Jodid kann durch

Silberoxyd die freie Base $C_6H_5.P(C_2H_5)_2.CH_3(OH)$ erhalten werden. Sie ist stark basisch. — $[C_6H_5.P(C_2H_5)_2.CH_3.Cl]_2.PtCl_4$.

Tetramethyläthylendiphenylphosphoniumbromid $C_{18}H_{26}P_2Br_2 = C_2H_4.P_2(C_6H_5)_2(CH_3)_4.Br_2$. *Bildung.* Durch Versetzen einer koncentrirten, alkoholischen Lösung von Dimethylbromäthylphenylphosphoniumbromid mit Dimethylphenylphosphin (GLEICHMANN, *B.* 15, 199). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. 100 Thle. Alkohol lösen bei 21° 2 Thle. Giebt an $AgNO_3$ alles Brom ab. Giebt mit $PtCl_4$ ein tiefrothes, in Wasser fast unlösliches Doppelsalz. — $C_{18}H_{26}P_2Br_2.Br_{10}$. Rothes Pulver. Entsteht beim Ueberleiten von Brom über das Bromid $C_{18}H_{26}P_2Br_2$. Löst sich in heifsem Eisessig; aus der Lösung krystallisirt die Verbindung $C_{18}H_{26}P_2Br_2.Br_4$ in gelben Nadeln, die bei 171° schmelzen, luftbeständig sind, aber in der Hitze (4 Atome) Brom verlieren.

Diacetonphenylphosphinsäure $C_{12}H_{17}PO_3 + H_2O = (CH_3)_2.CH.CH(CO.CH_3).P(C_6H_5)O.OH + H_2O$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 35 g P_2O_5 in ein Gemisch aus 20 g $C_6H_5.PCl_2$ und 30 g reinem Aceton (MICHAELIS, *B.* 19, 1010). $2C_3H_6O + C_6H_5.PCl_2 = C_6H_{10}P(C_6H_5)Cl_2O + H_2O$ und $C_6H_{10}P(C_6H_5)Cl_2O + 2H_2O = C_{12}H_{17}PO_3 + 2HCl$. Man zerlegt das Produkt vorsichtig durch Wasser, kocht dann noch einige Zeit mit Wasser und filtrirt heifs. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt Diacetonphenylphosphinsäure. Das gleichzeitig erhaltene dicke Oel löst man in NH_3, schüttelt die Lösung mit Aether, kocht die ammoniakalische Lösung ein und fällt durch HCl. Die hierbei gewonnene Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Lange, schmale Blätter (aus Wasser). Schmilzt bei 86° und wird bei 100° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol. — $Ag.C_{12}H_{16}PO_3$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

23. **Diphenylphosphin** $C_{12}H_{11}P = PH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylphosphinsäure, beim Eintröpfeln (in einer Wasserstoffatmosphäre) von Diphenylphosphorchlorür in verdünnte Natronlauge (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* 15, 801). $2(C_6H_5)_2PCl + 2H_2O = PH(C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_2PO.HO + 2HCl$. Bei längerem Erhitzen von $(C_6H_5)_2PCl$ mit Zink auf 230° entsteht eine Verbindung $(C_6H_5)_2P.ZnCl$, welche durch Wasser in Diphenylphosphin, ZnO und HCl zerfällt (DÖRKEN, *B.* 21, 1508). — Stark und unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 280°; spec. Gew. = 1,07 bei 16° (D.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; löst sich in koncentrirter Salzsäure und wird daraus durch Wasser gefällt. Setzt sich mit Methyljodid leicht um in $(C_6H_5)_2P(CH_3)_2J$ und HJ. Oxydirt sich allmählich an der Luft. Wird von HNO_3 oder Chlorwasser rasch in Diphenylphosphinsäure übergeführt. — $C_{12}H_{11}P.HCl$. Krystallinische Masse, erhalten aus Diphenylphosphin und Salzsäuregas (DÖRKEN, *B.* 21, 1509). Etwas löslich in Aether. Zersetzt sich rasch an der Luft. — $(C_{12}H_{11}P.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, pulveriger Niederschlag. — $C_{12}H_{11}P.HJ$. Krystallinisch. Unbeständig.

Verbindung $CS_2 + 2PH(C_6H_5)_2 = P(C_6H_5)_2.CS_2.PH_2(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylphosphin und CS_2 bei 138° (DÖRKEN, *B.* 21, 1510). — Kleine, glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in CS_2, Eisessig und in warmem Alkohol.

Diphenylphosphorchlorür $C_{12}H_{10}PCl = (C_6H_5)_2PCl$. *Bildung.* Man erhitzt Diphenylquecksilber mit überschüssigem Phosphenylchlorid, am Kühler, auf 220—230° (MICHAELIS, *B.* 10, 627; MICHAELIS, LA COSTE, *B.* 18, 18, 2109). $(C_6H_5)_2Hg + C_6H_5.PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + Hg(C_6H_5)Cl$. Dieselbe Reaktion findet auch in Gegenwart von überschüssigem Phosphenylchlorid statt (MICHAELIS, LINK, *A.* 207, 208). Phosphenylchlorid, im Rohr auf 280° erhitzt, spaltet sich nach der Gleichung: $2C_6H_5.PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + PCl_3$ (BROGLIE, *B.* 10, 628). — *Darstellung.* Man erhitzt $C_6H_5.PCl_2$ 4—5 Tage lang im Rohr auf 300° (DÖRKEN, *B.* 21, 1505). — Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 320°; spec. Gew. = 1,2293 bei 15° (MICHAELIS, LINK). Siedep.: 210—215° bei 57 mm (MICHAELIS, LA COSTE). Leicht löslich in Benzol; wird von Wasser, und noch leichter von Alkohol zersetzt. Mit Wasser oder verdünnter Natronlauge entstehen Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure. Geht an feuchter Luft in Diphenylphosphinsäure über. Absorbirt an der Luft Sauerstoff unter Bildung von $(C_6H_5)_2POCl$. Verbindet sich mit Benzylchlorid (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* 18, 2117). Liefert, beim Erhitzen mit Zink auf 230°, die Verbindung $(C_6H_5)_2P.ZnCl$. Absorbirt lebhaft Chlor und bildet

Diphenylphosphortrichlorid $C_{12}H_{10}PCl_3 = (C_6H_5)_2PCl_3$. Krystallinisch. Wird durch heifses Wasser völlig übergeführt in Diphenylphosphinsäure (MICHAELIS).

Phenoxyldiphenylphosphin $C_{18}H_{15}PO = (C_6H_5)_2P.OC_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von $(C_6H_5)_2PCl$ mit Phenol im Wasserstoffstrome (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* 18, 2109). Man entfernt das überschüssige Phenol durch Erwärmen auf 200° und destillirt den Rückstand unter stark vermindertem Drucke. — Dickes Oel. Siedep.: 265—270° bei 62 mm; spec. Gew. = 1,14 bei 24°/4°. Siedet an der Luft nicht ganz unzersetzt. Löslich in Alkohol und Aether. Absorbirt Sauerstoff unter Bildung des Diphenylphosphin-

säureesters $(C_6H_5)_2PO_2.C_6H_5$. Verbindet sich direkt mit Schwefel und Brom. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, schneller beim Kochen mit Natronlauge nach der Gleichung $2(C_6H_5)_2POC_6H_5 + 2H_2O = 2C_6H_5.OH + (C_6H_5)_2PO.OH + PH(C_6H_5)_2$.

Sulfid $C_{18}H_{15}POS = (C_6H_5)_2P(OC_6H_5)S$. *Bildung.* Beim Vermischen der Lösungen von $(C_6H_5)_2P.OC_6H_5$ und Schwefel in CS_2 (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* 18, 2114). — Kleine, durchsichtige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in CS_2.

Selenid $C_{18}H_{15}POSe = (C_6H_5)_2P(OC_6H_5)Se$. *Bildung.* Man erhitzt $(C_6H_5)_2POC_6H_5$ mit Selen, löst das Produkt in Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit Cyankaliumlösung, verdunstet dann den Aether, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus siedendem Alkohol um (MICHAELIS, LA COSTE). — Feine Nädelchen oder Körner. Schmelzp.: 114—115°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Jodmethylat $C_{19}H_{18}POJ = (C_6H_5)_2P(OC_6H_5).CH_3J$. *Bildung.* Bei längerem Erwärmen von Phenoxyldiphenylphosphin mit überschüssigem Methyljodid in einer Wasserstoffatmosphäre (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* 18, 2116). — Scheidet sich zunächst harzartig ab und wird allmählich krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 134—136°. Zerfliefslich. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HJ, Phenol und $(C_6H_5)_2(CH_3)PO$.

Chlorbenzylat $C_{25}H_{22}POCl = (C_6H_5)_2P(OC_6H_5)(C_6H_5.CH_2Cl)$. *Bildung.* Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 232—236° (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* 18, 2116). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HCl, Phenol und Diphenylbenzylphosphinoxyd.

Diphenylphosphinsäure $C_{12}H_{11}PO_2 = (C_6H_5)_2PO.OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Diphenylphosphin (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* 15, 802) oder von Diphenylphosphorchlorür mit verdünnter Salpetersäure (MICHAELIS, GRAEFF, *B.* 8, 1305). Aus $(C_6H_5)_2PCl_3$ und Wasser (MICHAELIS, *B.* 10, 627). — *Darstellung.* Man behandelt (1 Mol.) Phosphenylchlorid mit (1 Mol.) Wasser bei 100° und entzieht dem Produkt, zunächst durch Wasser, Phosphenylsäure und dann durch Alkohol Diphenylphosphinsäure (MICHAELIS, GÖTTER, *B.* 11, 885). — Krystallisirt aus Salpetersäure in Nadeln. Schmelzp.: 190° (MICHAELIS). Spec. Gew. = 1,339 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in heifser, koncentrirter Salpetersäure. Verliert bei 230° $^1/_2H_2O$, dabei ein Anhydrid $(C_6H_5)_4P_2O_3$ bildend. Die Säure zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in Benzol und Phosphorsäure. $(C_6H_5)_2PO_2H + 2H_2O = 2C_6H_6 + PH_3O_4$. — $Ca[(C_6H_5)_2PO_2]_2 + 3H_2O$. Trikline Krystalle. In kaltem Wasser bedeutend leichter löslich als in heifsem (M., GT., *B.* 11, 888). — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag. Löst sich in Wasser und krystallisirt daraus in seideglänzenden Nadeln (M., GR., *B.* 8, 1305).

Aethylester $C_{14}H_{15}PO_2 = (C_6H_5)_2PO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 165° (*B.* 11, 888).

Phenylester $C_{18}H_{15}PO_2 = (C_6H_5)_2PO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der Diphenylphosphinsäure (dargestellt aus Diphenylphosphinsäure und PCl_5) und Phenol; bei der Oxydation von Phenoxyldiphenylphosphin $(C_6H_5)_2P.OC_6H_5$, durch Uebergiefsen des Bromids $(C_6H_5)_2P.OC_6H_5.Br_2$ mit Wasser (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* 18, 2113). Kleine Nadeln oder kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—136°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Aether.

Dinitrodiphenylphosphinsäure $C_{12}H_9N_2PO_6 = (C_6H_4.NO_2)_2.PO.OH$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Diphenylphosphinsäure in ein abgekühltes Gemisch aus 3 Thln. Vitriolöl und 2 Thln. rauchender Salpetersäure (DÖRKEN, *B.* 21, 1513). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 268°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. — $NH_4.\bar{A}$. Kleine, gelbe Säulen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Krystallpulver, löslich in Wasser.

Diamidodiphenylphosphinsäure $C_{12}H_{13}N_2PO_2 = (C_6H_4.NH_2)_2.PO.OH$. *Bildung.* Aus Dinitrodiphenylphosphinsäure mit Sn und HCl (DÖRKEN, *B.* 21, 1514). — Kleine, braune, schwer lösliche Krystalle. Schmilzt gegen 276° unter Zersetzung. — $C_{12}H_{13}N_2PO_2.HCl$.

Methyldiphenylphosphin $C_{13}H_{13}P = P(CH_3)(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylphosphorchlorür und $Zn(CH_3)_2$, in Gegenwart von viel Benzol (MICHAELIS, LINK, *A.* 207, 210). — Stark lichtbrechende, durchdringend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 284°; spec. Gew. = 1,0784 bei 15°. Unlöslich in Aether, mit Alkohol und Benzol leicht mischbar.

Dimethyldiphenylphosphoniumjodid $C_{14}H_{16}PJ = P(CH_3)_2(C_6H_5)_2J$. *Darstellung.* Aus Methyldiphenylphosphin und CH_3J (MICHAELIS, LINK). — Nadeln. Schmelzp.: 241°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. — $(C_{14}H_{16}PCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 218°. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Methyldiphenylphosphinoxyd $C_{13}H_{13}PO = (C_6H_5)_2P(CH_3)O$. *Bildung.* Beim Kochen von Methyltriphenylphosphinjodid mit Ag_2O und Wasser oder mit koncentrirter

Natronlauge (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 316). $2(C_6H_5)_3P(CH_3J) + Ag_2O + H_2O = 2(C_6H_5)_3P(CH_3).OH + 2AgJ$ und $(C_6H_5)_3P(CH_3).OH = (C_6H_5)_2P(CH_3)O + C_6H_6$. Beim Kochen der Verbindung $(C_6H_5)_2P(OC_6H_5).CH_3J$ (S. 1318) mit Wasser (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* 18, 2117). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 110—111°. Siedet, im reinen Zustande, oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Aethyldiphenylphosphin $C_{14}H_{15}P = P(C_2H_5)(C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Aus $P(C_6H_5)_2Cl$ und Zinkäthyl (MICHAELIS, LINK). — Intensiv riechendes Oel. Siedep.: 293°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Oxydirt sich leicht unter Abscheidung von festem Aethyldiphenylphosphinoxyd.

Diäthyldiphenylphosphoniumjodid $C_{16}H_{20}PJ = P(C_2H_5)_2(C_6H_5)_2J$. *Darstellung.* Aus Aethyldiphenylphosphin und C_2H_5J (M., L.). — Krystalle. Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, schwer in kaltem. Schmeckt sehr bitter. — $(C_{16}H_{20}PCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethyldiphenylphosphinoxyd $C_{14}H_{15}PO = (C_6H_5)_2P(C_2H_5)O$. *Bildung.* Beim Kochen von $(C_6H_5)_3P(C_2H_5)J$ mit Silberoxyd und Wasser (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 317). — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 121°.

Methyläthyldiphenylphosphoniumjodid $C_{15}H_{18}PJ = P(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)_2J$. *Bildung.* Aus Methyldiphenylphosphin und C_2H_5J oder aus Aethyldiphenylphosphin und CH_3J (MICHAELIS, LINK). — Fächerartige Krystallblätter des rhombischen Systems (aus schwach alkalischer Lösung). Schmelzp.: 181°. 1 Thl. löst sich bei 22° in 67,7 Thln. und bei 100° in 2,05 Thln. Wasser; leicht löslich in Alkohol. Schmeckt sehr bitter. — Die freie Base, aus dem Jodid mit Ag_2O abgeschieden, ist eine stark alkalische, syrupdicke Flüssigkeit. — $(C_{15}H_{18}PCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°. 1 Thl. löst sich bei 19° in 4327,5 Thln. Wasser; unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{15}H_{18}PO.C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol; 1 Thl. löst sich bei 18° in 1033 Thln. Wasser; unlöslich in Aether.

Isoamyldiphenylphosphinoxyd $C_{17}H_{21}PO = (C_6H_5)_2P(C_5H_{11})O$. *Bildung.* Aus $(C_6H_5)_3P(C_5H_{11})J$ und Ag_2O (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 317). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 96—97°.

Tetraphenyldiphosphin $C_{24}H_{20}P_2 = (C_6H_5)_2P.P(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus $(C_6H_5)_2PCl$ und $(C_6H_5)_2PH$ (DÖRKEN, *B.* 21, 1509). — Schmelzp.: 67°. Siedet gegen 400°. Wird durch HgO und auch sehr leicht durch HNO_3 zu Diphenylphosphinsäure oxydirt.

24. **Triphenylphosphin** $C_{18}H_{15}P = P(C_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Phosphenylchlorid und Brombenzol (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* 15, 802). $C_6H_5.PCl_2 + 2C_6H_5Br + 4Na = P(C_6H_5)_3 + 2NaCl + 2NaBr$. Durch Eintragen von Natrium in ein, mit dem 3—4fachen Volumen Aether verdünntes, Gemisch von (1 Mol.) PCl_3 und (3 Mol.) Brombenzol (MICHAELIS, REESE, *B.* 15, 1610). $PCl_3 + 3C_6H_5Br + 6Na = P(C_6H_5)_3 + NaCl + 3NaBr$. — *Darstellung.* Man digerirt ein Gemisch aus 200 g C_6H_5Cl, 90 g PCl_3, vermischt mit dem vierfachen Vol. wasserfreien Aether und 50 g dünn geschnittenen Natriums 24 Stunden lang im Wasserbade, giebt dann 100 g Na hinzu und erwärmt wieder 24 Stunden lang. Dann wird die ätherische Lösung abgegossen, der Rückstand wiederholt mit wasserfreiem Aether ausgezogen und alle ätherischen Lösungen abdestillirt. Den Rückstand wäscht man mit kaltem Alkohol (wobei man eine Lösung a erhält) und krystallisirt das Ungelöste aus Aether und Alkohol um. Die Lösung a wird verdunstet und der Rückstand fraktionnirt. Was hierbei oberhalb 360° überdestillirt, wird aus Aether + Alkohol umkrystallisirt (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 299). — Grofse, durchsichtige, glasglänzende, monokline Tafeln oder Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 79° (M., S.). Siedet im Wasserstoffstrome fast unzersetzt oberhalb 360°. Spec. Gew. = 1,194. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, sehr leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Fast geruchlos. Verbindet sich mit HJ. Verbindet sich leicht mit Brom, Jod und Schwefel, aber selbst bei 310° nicht mit CS_2. Trockenes Chlor wirkt heftig ein unter Bildung eines Syrups $[P(C_6H_5)_3Cl_2]$(?), der bei der Destillation in C_6H_5Cl und $P(C_6H_5)_2Cl$ zerfällt. Wird von Chlorwasser zu Triphenylphosphoniumhydroxyd oxydirt. Dasselbe Hydroxyd entsteht, neben dem Nitrat $P(C_6H_5)_3(NO_3)_2$, beim Behandeln von Triphenylphosphin mit rauchender Salpetersäure. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Trinitrotriphenylphosphinoxyd. Verbindet sich leicht mit Alkyljodiden; die gebildeten Additionsprodukte liefern mit feuchtem Silberoxyd Oxyde von alkylirten Diphenylphosphinen [s. $(C_6H_5)_3P.CH_3$].

Verbindungen: MICHAELIS, SODEN, *A.* 219, 304. — $C_{18}H_{15}P.HgCl_2$. Niederschlag. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heifsem Alkohol, etwas leichter in siedendem Eisessig und daraus in breiten, glänzenden Nadeln krystallisirend.

— $(C_{18}H_{15}P.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $C_{18}H_{15}P.HJ$. Feine Nadeln. Schmilzt bei 215°, dabei theilweise in seine Komponenten zerfallend. Löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,56). Wird durch Wasser zerlegt.

Dimethylamidotriphenylphosphin $C_{20}H_{20}NP = N(CH_3)_2.C_6H_4.P(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von 1 Mol. Dimethylamidophosphenylchlorid $N(CH_3)_2.C_6H_4.PCl_2$ in Benzol mit 2 Mol. Chlorbenzol und fügt das $1^1/_2$ fache der theoretischen Menge Natrium hinzu (SCHENK, MICHAELIS, *B.* 21, 1502). Man kocht schliefslich, giefst dann ab, wäscht den Rückstand mit Benzol und schüttelt alle Benzollösungen mit halbverdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt und dann mit Natron übersättigt. — Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 152°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol. Wird aus der Lösung in konc. HCl durch Wasser ausgefällt.

Hexamethyltriamidotriphenylphosphin $C_{24}H_{30}N_3P = P[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$. *Bildung.* Aus Dimethylanilin und PCl_3 bei 160° (HANIMANN, *B.* 9, 845). Entsteht leichter aus Dimethylanilin, PCl_3 und $AlCl_3$ (SCHENK, MICHAELIS, *B.* 21, 1503). Der bei der Darstellung von Dimethylamidophosphenylchlorid erhaltene Rückstand wird mit Natronlauge behandelt und das hierbei Ungelöste aus Alkohol umkrystallisirt. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 273° (SCH., M.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$, leicht in verdünnter HCl. Spaltet, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160°, Methylchlorid ab.

Triphenylphosphoniumhydroxyd $C_{18}H_{17}PO_2 = (C_6H_5)_3P(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Triphenylphosphin mit Chlorwasser (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* 15, 803). — *Darstellung.* Man versetzt unter Wasser befindliches Triphenylphosphin (5 Thle.) mit (4 Thln.) Brom und kocht die entstandene Masse mit überschüssiger Natronlauge. Der erhaltene Niederschlag wird aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 306). — Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und Ligroïn. Leicht löslich in Vitriolöl und in rauchender Salpetersäure. Unlöslich in koncentrirter Salzsäure oder HJ. Verliert bei 100° Wasser, dabei in das Oxyd $[(C_6H_5)_3P]_2O$ übergehend, das bei 153,5° schmilzt und unzersetzt oberhalb 360° siedet. Dampfdichte des Oxyds = 9,95 (ber. = 9,68); spec. Gew. = 1,2124 bei 22,6°/4° (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* 18, 2120). — $(C_6H_5)_3P(NO_3)_2$. Entsteht beim Verdampfen einer Lösung von Triphenylphosphin in rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 307). — Gelbe krystallinische Masse. Schmelzp.: 75°. Verliert sehr leicht Salpetersäure; beim Liegen an der Luft hinterbleibt zuletzt das Hydroxyd $(C_6H_5)_3.P(OH)_2$.

Trinitrotriphenylphosphinoxyde $C_{18}H_{12}N_3PO_7 = (C_6H_4.NO_2)_3.PO$. *Bildung.* Man trägt 5 Thle. Triphenylphosphoniumhydroxyd in ein Gemisch von 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 25 Thln. Vitriolöl so ein, dass die Temperatur nicht über 15—20° steigt, giefst dann die klare Lösung in viel Wasser und kocht den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol aus, der das o-Derivat aufnimmt. Das Ungelöste wird hierauf in siedendem Eisessig gelöst und die etwas abgekühlte Lösung mit dem 4fachen Vol. Alkohol versetzt (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 324).

a. o-Derivat (?). Colophoniumartige Masse. Schmelzp.: 66—68°. Unlöslich in Aether und Ligroïn, ziemlich leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol.

b. p-Derivat. Krystalle. Schmelzp.: 242°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Schwer löslich in kaltem Eisessig.

p-Triamidotriphenylphosphinoxyd $C_{18}H_{18}N_3PO = (C_6H_4.NH_2)_3PO$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 10 Thln. p-Trinitrotriphenylphosphinoxyd in ein Gemisch aus 30 Thln. Zinn und 100—150 Thln. mäfsig konc. HCl (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 327). Man lässt 12 Stunden kalt stehen, verdünnt dann mit viel Wasser, entfernt das Zinn durch H_2S und fällt die zinnfreie Lösung, ohne einzudampfen, mit NaOH. — Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol, der bei 100—110° (aber nicht über H_2SO_4) entweicht, in Prismen. Schmelzp.: 258°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in stark natronhaltigem Wasser. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,824) lösen bei 15° 0,713 Thle. (alkoholfreie) Base. Leicht löslich in Aceton. Die Salze sind in H_2O sehr leicht löslich und trocknen gummiartig ein. — Das Platinsalz ist ein gelber Niederschlag, der sich leicht in Salzsäure löst.

Hexabromderivat $C_{18}H_{12}Br_6PN_3O = (C_6H_2Br_2.NH_2)_3PO$. *Bildung.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Triamidotriphenylphosphinoxyd mit Bromwasser (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 333). — Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 205 bis 206°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, wenig in Aether und Benzol.

Methylderivate. Beim Erhitzen von Triamidotriphenyloxyd mit überschüssigem Methyljodid, im Rohr, auf 100°, entsteht das Hydrojodid eines **Tetramethylderivates**

$[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2P(C_6H_4.NH_2).O$. Die freie Base krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei etwa 182—186°. Beim Erhitzen von Triamidotriphenyloxyd mit Methyljodid und Holzgeist auf 100° erhält man das **Hexamethylderivat** $[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3P$, das bei 149—152° schmilzt und krystallisirt (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 333).

Triacetylderivat $C_{24}H_{24}N_3PO_4 + H_2O = (C_6H_4.NH.C_2H_3O)_3.PO + H_2O$. *Darstellung.* Man löst Triamidotriphenylphosphinoxyd in Essigsäureanhydrid und fällt die Lösung mit Aether (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 330). — Kleine Krystalle (aus verdünnter Essigsäure). Wird bei 130—150° wasserfrei und schmilzt dann bei 186—187°. Unlöslich in H_2O und Aether, leicht löslich in Alkohol.

Tribenzoylderivat $C_{39}H_{30}N_3PO_4 + H_2O = (C_6H_4.NH.C_7H_5O)_3PO + H_2O$. *Bildung.* Aus $(C_6H_4.NH_2)_3.PO$ und Benzoylchlorid (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 331). — Krystallpulver (aus wässerigem Alkohol). Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 166 bis 168°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

Triphenylphosphinsulfid $C_{18}H_{15}PS = (C_6H_5)_3PS$. *Darstellung.* Durch Vermischen der Lösungen von Triphenylphosphin und Schwefel in CS_2 (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 307). — Seideglänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157,5°. Siedet unter geringer Zersetzung oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol.

Triphenylphosphinselenid $C_{18}H_{15}PSe = (C_6H_5)_3PSe$. *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. Selen mit 3 Thln. Triphenylphosphin, bis die gelbgrüne Flüssigkeit sich zu bräunen beginnt, dann wäscht man das Produkt mit Aether und krystallisirt es erst aus CS_2 und dann aus Alkohol um (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 308). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 184—186°. Leicht löslich in Benzol, CS_2 und $CHCl_3$, weniger in Aether, schwer in kaltem Alkohol, wenig in Ligroïn.

Methyltriphenylphosphoniumjodid $C_{19}H_{18}PJ = (C_6H_5)_3P.CH_3.J$. *Darstellung.* Triphenylphosphin verbindet sich heftig mit Methyljodid (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 310). — Glasglänzende Blättchen. Schmelzp.: 182—183°. Schmeckt bitter. Leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser, unlöslich in Aether. Zerfällt mit feuchtem Silberoxyd, besonders beim Kochen, völlig in AgJ, Benzol und Methyldiphenylphosphinoxyd. Dieselbe Zerlegung erfolgt beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge. — $C_{18}H_{15}P.CH_3Cl + H_2O$. Krystallinisch. Wird bei 100—110° wasserfrei und schmilzt dann bei 212—213°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether und Benzol. — $(C_{18}H_{15}P.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Lange, gelbrothe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.: 237—238°.

Aethyltriphenylphosphoniumjodid $C_{20}H_{20}PJ = (C_6H_5)_3.P(C_2H_5)J$. Breite Blättchen (aus wasserhaltigem Alkohol). Schmelzp.: 164—165° (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 311).

Propyltriphenylphosphoniumjodid $C_{21}H_{22}PJ = (C_6H_5)_3P(C_3H_7)J$. Monokline (ARZRUNI, *A.* 229, 311) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 201,5° (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 312).

Isopropyltriphenylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3P(C_3H_7)J + 2H_2O$. Trimetrische (?) Tafeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 191° (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 313).

Isobutyltriphenylphosphoniumjodid $C_{22}H_{24}PJ = (C_6H_5)_3P(C_4H_9)J$. Glänzende Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 176—177° (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 314).

Isoamyltriphenylphosphoniumjodid $C_{23}H_{26}PJ = (C_6H_5)_3P(C_5H_{11})J$. Prismen. Schmelzp.: 174° (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 315).

Methylenhexaphenylphosphoniumjodid $C_{37}H_{32}P_2J_2 = CH_2[P(C_6H_5)_3J]_2$. *Bildung.* Aus Methylenjodid und Triphenylphosphin (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* 15, 803; MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 318). — Kleine, glänzende Nädelchen. Wird bei 190° gelb und schmilzt bei 230—231° unter Schwärzung. Schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol.

Aethylenhexaphenylphosphoniumbromid $C_{38}H_{34}P_2Br_2 = C_2H_4[P(C_6H_5)_3Br]_2$. *Bildung.* Aus $P(C_6H_5)_3$ und $C_2H_4.Br_2$ (MICHAELIS, GLEICHMANN). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung $C_{12}H_{12}PN_3 = NP(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Digeriren von $PNCl_2$ mit Anilin bei 100° (HOFMANN, *B.* 17, 1910). $PNCl_2 + 4C_6H_5.NH_2 = PN(NH.C_6H_5)_2 + 2C_6H_5.NH_2.HCl$. Man wäscht das Produkt erst mit Wasser, dann mit Alkohol und krystallisirt das Ungelöste aus Eisessig um. — Breite Nadeln. Schmelzp.: 268°. Entwickelt, in der Hitze, Anilin.

2. Benzylverbindungen. 1. **Benzylphosphin** $C_7H_9P = C_6H_5.CH_2.PH_2$. *Bildung.* Ein Gemisch von 2 Mol. Benzylchlorid, 2 Mol. $PH_3.HJ$ und 1 Mol. ZnO wird 6 Stunden lang auf 160° erhitzt (HOFMANN, *B.* 5, 101). Hierbei entstehen Benzyl- und Dibenzylphosphin. Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen und rektificirt das Destillat

im Wasserstoffstrome. Das Benzylphosphin destillirt über, während Dibenzylphosphin zurückbleibt. — Charakteristisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 180°. Unlöslich in Wasser und darin untersinkend. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Oxydirt sich lebhaft an der Luft. — $C_7H_7.PH_2.HJ$. Schwer lösliche Tafeln. Zerfällt durch Wasser in HJ und Benzylphosphin.

Diäthylbenzylphosphin $C_{11}H_{17}P = C_6H_5.CH_2.P(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Triäthylbenzylphosphoniumchlorid (COLLIE, *Soc.* 53, 723). $C_7H_7.P(C_2H_5)_3Cl = C_7H_7.P(C_2H_5)_2.HCl + C_2H_4$. — Flüssig. Siedep.: 250—255°. Raucht stark an der Luft. Riecht durchdringend. Giebt mit CS_2 eine rothe Verbindung. — $C_{11}H_{17}P.HCl$. Krystalle. Löslich in Wasser. Siedet unzersetzt bei 325—330°.

Oxyd $C_{11}H_{17}PO = C_7H_7.P(C_2H_5)_2O$. *Bildung.* Bei der Destillation von $(C_6H_5.CH_2)_2.P(C_2H_5)_2.OH$ (COLLIE, *Soc.* 53, 724). — Lange Nadeln. Siedep.: 328—330°. Natrium erzeugt daraus Diäthylbenzylphosphin.

Triäthylbenzylphosphoniumchlorid $C_{13}H_{22}PCl + H_2O = C_7H_7.P(C_2H_5)_3.Cl + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylidenchlorid mit Triäthylphosphin und Alkohol auf 120—130° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 323). $3P(C_2H_5)_3 + C_6H_5.CHCl_2 + H_2O = C_7H_7.P(C_2H_5)_3Cl + P(C_2H_5)_3.HCl + P(C_2H_5)_3O$. Aus Triäthylphosphin und überschüssigem Benzylchlorid (COLLIE, *Soc.* 53, 723). — Krystallinisch. Schmelzp.: 178° (C.). Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt oberhalb 360° in Aethylen und salzsaures Diäthylbenzylphosphin. — Die freie Base, aus dem Chlorid und Ag_2O dargestellt, ist stark alkalisch und zerfällt, in der Hitze, in Toluol und Triäthylphosphinoxyd (C.).

Salze: COLLIE. — $[C_7H_7.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Schwer lösliche Blättchen. — $C_{13}H_{22}PBr$. Nadeln. — Das Sulfat zerfällt, bei der trockenen Destillation, in $(C_2H_5)_3PO$, SO_2 und Stilben. — Das Acetat liefert, bei der Destillation, wesentlich $(C_2H_5)_3PO$ und Methylbenzylketon. — $C_{13}H_{22}P.HCO_3$. Zerfällt, bei der Destillation, in CO_2, Toluol und $(C_2H_5)_3PO$. — Das Oxalat zerfällt, bei der Destillation, in CO, CO_2, Toluol und $(C_2H_5)_3PO$.

Diphenylbenzylphosphinchlorid $C_{19}H_{17}PCl_2 = C_6H_5.CH_2.P(C_6H_5)_2Cl_2$. *Bildung.* Aus $(C_6H_5)_2PCl$ und überschüssigem Benzylchlorid bei 180°, in mit CO_2 gefüllten Glasröhren (DÖRKEN, *B.* 21, 1506). — Säulen. Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Aether und Benzol. Wird von Wasser oder Alkohol rasch zerlegt.

Diphenylbenzylphosphinoxyd $C_{19}H_{17}PO = (C_6H_5)_2(C_7H_7)PO$. *Bildung.* Beim Kochen der Verbindung $(C_6H_5)_2P(OC_6H_5).C_7H_7Cl$ (S. 1318) mit Wasser (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* 18, 2116). $(C_6H_5)_2P(OC_6H_5).C_7H_7Cl + H_2O = C_{19}H_{17}PO + HCl + C_6H_5.OH$. Entsteht auch beim Kochen des Additionsproduktes von Benzylchlorid an Diphenylphosphorchlorür mit Wasser (M., L. C.) — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

Phenoxyldiphenylphosphinbenzylchlorid $(C_6H_5)_2(C_7H_7)P(OC_6H_5)Cl$ s. S. 1318).

Trinitrodiphenylbenzylphosphinoxyd $C_{19}H_{14}N_3PO_7 = (C_6H_4.NO_2)_2.P(C_7H_6.NO_2).O$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Diphenylbenzylphosphinoxyd in ein Gemisch aus 2 Thln. rauchender Salpetersäure und 5 Thln. Vitriolöl (DÖRKEN, *B.* 21, 1507). — Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 206°. Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig.

Triphenylbenzylphosphoniumchlorid $C_{25}H_{22}PCl + H_2O = (C_6H_5)_3P(CH_2.C_6H_5)Cl$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Triphenylphosphin mit Benzylchlorid (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 320). — Rhombische Krystalle (aus Wasser). Wird bei 100—130° wasserfrei und schmilzt dann bei raschem Erhitzen bei 287—288°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Toluol und Triphenylphosphinoxyd. $C_{25}H_{22}PCl + NaOH = C_7H_8 + (C_6H_5)_3PO + NaCl$.

Salze: MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 321. — $(C_6H_5)_3.P(C_7H_7).Br$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 274—275°. Leicht löslich in Alkohol. $(C_6H_5)_3P(C_7H_7)J$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 253°. Wenig löslich in Wasser. $C_{25}H_{22}P.NO_3$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 203°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 304,27 Thln. Wasser. — $(C_{25}H_{22}P)_2.Cr_2O_7$. Gelbrother Niederschlag, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Krystallisirt aus Eisessig in rothen Nadeln. — Rhodanid $C_{25}H_{22}P.SCN$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 189°. Schwierig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Pikrat $C_{25}H_{22}P.C_6H_2(NO_2)_3O$. Orangegelber Niederschlag; lange, goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 148°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol.

Benzylphosphinsäure $C_7H_9PO_3 = C_6H_5.CH_2.PO(OH)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzylphosphinsäure und Tribenzylphosphinoxyd, bei 4—5stündigem Erhitzen auf 100° von je 10 g PH_4J mit 13 g Benzaldehyd (LITTHAUER, *B.* 22, 2144). $2PH_4J + 4C_6H_5.CHO = C_7H_9PO_3 + C_{21}H_{21}PO + 2HJ$. Man behandelt das Produkt mit Wasser wodurch nur Benzylphosphinsäure ausgezogen wird. — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.:

166°. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$. Löslich in Alkalien. — $Ag_2.C_7H_7PO_3$. Krystallinischer Niederschlag.

Nitrobenzylphosphinsäure $C_7H_8NPO_5 = C_6H_4(NO_2).CH_2.PO(OH)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen bei 0° von 1 g Benzylphosphinsäure in 4 ccm rauchender HNO_3 (LITTHAUER, *B.* 22, 2145). Man fällt durch Eiswasser. — Gelbe Nadeln (aus konc. HNO_3). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 217°. Schwer löslich in Aether.

Oxybenzylphosphinsäure $C_7H_9PO_4 = C_6H_5.CH(OH).PO(OH)_2$. *Bildung.* Man vermischt gleiche Moleküle Benzaldehyd und PCl_3 und zerlegt das gebildete Produkt nach einigen Tagen durch die 20fache Menge Wasser (FOSSEK, *M.* 7, 34). Man verdunstet die wässerige Schicht; das gleichzeitig abgeschiedene Oel wird wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, um alle Oxybenzylphosphinsäure auszuziehen. — Krystalle (aus 1 Vol. Eisessig und 2 Vol. Benzol). Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in $CHCl_3$, unlöslich in Benzol und Ligroïn. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoff auf 100° entstehen H_3PO_4 und p-Brombenzoësäure. — $Ba(C_7H_8PO_4)_2$. Seideglänzende Blättchen. — $Ba.C_7H_7PO_4$. Wird durch Erhitzen der Säure mit NH_3 und $BaCl_2$ gefällt.

Dioxybenzylphosphinsäure $C_{14}H_{15}PO_4 = [C_6H_5.CH(OH)]_2.PO.OH$. *Bildung.* Aus Benzaldehyd und unterphosphoriger Säure (VILLE, *Bl.* 50, 604). — Blättchen. Schmilzt gegen 165°. Sehr schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Benzaldehyd und Phosphorsäure. — Ag. $C_{14}H_{14}PO_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{16}H_{19}PO_4 = C_{14}H_{14}PO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (VILLE). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in Aether und $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{20}H_{23}PO_6 = (C_7H_6O . C_2H_3O)_2PO_2 . C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und Acetylchlorid (VILLE). — Krystalle (aus Aether). Löslich in Alkohol und Aether.

2. **Dibenzylphosphin** $C_{14}H_{15}P = (C_6H_5.CH_2)_2PH$. *Bildung* und *Darstellung* s. Benzylphosphin (HOFMANN, *B.* 5, 103). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren. Absorbirt keinen Sauerstoff.

Aethyldibenzylphosphin $C_{16}H_{19}P = C_2H_5.P(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von $(C_2H_5)_2P(CH_2.C_6H_5)_2Cl$ (COLLIE, *Soc.* 53, 725). — Flüssig. Siedep.: 320—330°.

Diäthyldibenzylphosphoniumchlorid $C_{18}H_{24}PCl = (C_2H_5)_2.P(CH_2.C_6H_5)_2Cl$. *Bildung.* Aus Diäthylbenzylphosphin und Benzylchlorid (COLLIE, *Soc.* 53, 724). — Krystalle. — $(C_{18}H_{24}PCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

Dibenzylphosphinsäure $C_{14}H_{15}PO_2 = (C_6H_5.CH_2)_2.PO.OH$. *Bildung.* Siehe Benzylphosphinsäure (LITTHAUER, *B.* 22, 2145). $PH_4J + 2C_7H_6O = C_{14}H_{15}PO_2 + HJ$. Das in Wasser unlösliche Produkt wird mit Kalilauge behandelt, welche Dibenzylphosphinsäure aufnimmt. — Grofse, silberglänzende Schuppen (aus Alkohol), Schmelzp.: 191°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. — Schwache Säure. — K.Ā. Löslich in Alkohol. — Ag.Ā. Niederschlag.

Methylester $C_{15}H_{17}PO_2 = C_{14}H_{14}PO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (LITTHAUER). — Seideglänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75°.

Dinitrodibenzylphosphinsäure $C_{14}H_{13}N_2PO_6 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2.PO.OH$. *Bildung.* Beim Auflösen von Dibenzylphosphinsäure in eiskalter, rauchender Salpetersäure (L., *B.* 22, 2147). — Würfel (aus Eisessig). Schmelzp.: 210—212°.

3. **Tribenzylphosphin** $C_{21}H_{21}P = P(CH_2.C_6H_5)_3$. *Bildung.* Findet sich wahrscheinlich unter den Einwirkungsprodukten von Benzylchlorid auf PNa_3 (LETTS, COLLIE, *Trans. soc. Edinburgh*, 30 [1], 209). Entsteht auch bei der Einwirkung von PNa_3 auf Tetrabenzylphosphoniumchlorid (?) (L., C.).

Aethyltribenzylphosphoniumchlorid $C_{23}H_{26}PCl + H_2O = C_2H_5.P(C_7H_7)_3Cl + H_2O$. *Bildung.* Aus Aethyldibenzylphosphin und Benzylchlorid (COLLIE, *Soc.* 53, 725). — Krystalle. — $(C_{23}H_{26}PCl)_2.PtCl_4$. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

Tribenzylphosphinoxyd $C_{21}H_{21}PO = (C_6H_5.CH_2)_3PO$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von PH_4J in, auf 130° erhitztes, Benzylidenchlorid entsteht ein harziger, gelbrother Körper, vermuthlich eine tribenzylphosphinjodürhaltige Verbindung, die, beim Kochen mit Alkohol, Tribenzylphosphinoxyd liefert (FLEISSNER, *B.* 13, 1665). $C_6H_5.CHCl_2 + 2PH_4J = C_6H_5.CH_2Cl + 2PH_3 + HCl + 2J$ und $3C_7H_7Cl + PH_3 + 2J = (C_7H_7)_3PJ_2 + 3HCl$. Beim Behandeln von Tetrabenzylphosphoniumchlorid mit alkoholischer Kalilauge und bei der trockenen Destillation von Tetrabenzylphosphoniumhydrat (LETTS, COLLIE, *Trans. soc. Edinburgh* 30 [1], 197). $(C_7H_7)_4.P.OH = (C_7H_7)_3PO + C_7H_8$. Entsteht auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Tetrabenzylphosphoniumchlorid aus Benzyl-

chlorid und PNa_3 (L., C.). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit PH_4J auf 100° (s. Benzylphosphinsäure (LITTHAUER, *B.* 22, 2147). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 213°. Sublimirt nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Liefert mit rauchender Salpetersäure ein Trinitroderivat. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine Sulfonsäure. Absorbirt Salzsäuregas. Verbindet sich mit Acetylchlorid. Aus der alkoholischen Lösung fallen, auf Zusatz der alkoholischen Lösungen von Metallchloriden, Additionsprodukte $3(C_7H_7)_3PO.MeClx$ nieder, welche durch Wasser in ihre Komponenten zerlegt werden. — $ZnJ_2.2C_{21}H_{21}PO$. Dünne Tafeln (aus Alkohol) (LETTS, COLLIE). — $HgCl_2.3C_{21}H_{21}PO$. Prismen oder glatte Pyramiden. — $2FeCl_3.3C_{21}H_{21}PO$. Schwefelgelbe Prismen. — $CoCl_2.3C_{21}H_{21}PO$. Blaue Nadeln. — $PdCl_2.3C_{21}H_{21}PO$. Braunrothe, krystallinische Masse. — $PtCl_4.3C_{21}H_{21}PO$. Gelbe Nadeln (FLEISSNER); LETTS und COLLIE geben die Formel $4C_{21}H_{21}PO.2HCl.PtCl_4$. — Bromid $5C_{21}H_{21}PO + 8Br$. Gelbes Krystallpulver, erhalten durch Versetzen einer heifsen, eisessigsauren Lösung des Oxyds mit Brom. Wenig beständig. — $4C_{21}H_{21}PO.3HCl$. Entsteht beim Ueberleiten von Salzsäuregas über gepulvertes Tribenzylphosphinoxyd (COLLIE, *Soc.* 55, 227). Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt.

Verbindung mit Acetylchlorid $C_{21}H_{21}PO.C_2H_3OCl$. Krystallinisch (COLLIE, *Soc.* 55, 227). Zerfällt, beim Erhitzen, in seine Komponenten.

p-Trinitrotribenzylphosphinoxyd $C_{21}H_{18}N_3PO_7 = [CH_2.C_6H_4(NO_2)]_3PO$. *Bildung.* Beim Eintragen von rauchender Salpetersäure in eine Lösung von Tribenzylphosphinoxyd in Vitriolöl (COLLIE, *Soc.* 55, 225). — Amorph. Schmilzt gegen 100°. Wird von CrO_3 nicht angegriffen. Mit einer alkalischen Chamäleonlösung entsteht p-Nitrobenzoësäure.

Tribenzylphosphinoxydtrisulfonsäure $C_{21}H_{21}PS_3O_{10} = (CH_2.C_6H_4.SO_3H)_3PO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tribenzylphosphinoxyd mit Vitriolöl auf 150—170° (COLLIE, *Soc.* 55, 226). — $Ba.C_{21}H_{19}PS_3O_{10}$ (bei 120°). Amorph.

Tribenzylphosphinsulfid $C_{21}H_{21}PS = P(CH_2.C_6H_5)_3S$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetrabenzylphosphoniumdisulfat (LETTS, COLLIE, *Trans. soc. Edinb.* 30 [1], 214). — Sehr feine, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. Nicht sehr leicht löslich in Alkohol.

4. **Tetrabenzylphosphoniumchlorid** $C_{28}H_{28}PCl + 2H_2O = P(CH_2.C_6H_5)_4Cl + 2H_2O$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und PNa_3 (LETTS, COLLIE, Trans. Edinburgh. 30 [1], 190). Das entsprechende Jodid $P(C_7H_7)_4J$ entsteht durch Erhitzen von 2 Thln. Benzylalkohol mit PH_4J auf 100°, im Rohr (LEDERMANN, *B.* 21, 405). — *Darstellung.* In einen mit Steigerohr versehenen Kolben von $^1/_2$ l Inhalt bringt man 40 g blanke Natriumstücke und 200 g Xylol, erwärmt, bis das Natrium geschmolzen ist, und trägt dann allmählich 38 g unter Xylol zerschnittenen Phosphor ein. Man schüttelt wiederholt um, destillirt dann aus dem Oelbade 170 g Xylol ab und tröpfelt auf den Rückstand allmählich Benzylchlorid. Nach beendeter Einwirkung erhitzt man den Kolbeninhalt auf 180—200° und trägt dann vorsichtig die zurückgebliebene, feste Masse in salzsäurehaltiges Wasser ein. Entweicht kein PH_3 mehr, so filtrirt man und kocht das Ungelöste wiederholt mit Wasser aus. Alle wässerigen Lösungen werden vereinigt und mit $^1/_{10}$ des Volumens an koncentrirter Salzsäure versetzt. Hierdurch fällt Tetrabenzylphosphoniumchlorid aus, das man aus Wasser umkrystallisirt. — Tetrabenzylphosphoniumchlorid krystallisirt in Nadeln. Schmelzp.: 224°. Verflüchtigt sich beim Schmelzen, zersetzt sich aber bei stärkerem Erhitzen. 100 Thle. Wasser lösen 0,35 Thle. Chlorid. Unlöslich in verdünnten Mineralsäuren. Das wasserfreie Chlorid löst sich leicht in Alkohol und Chloroform und krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien, rhombischen Krystallen, aus Chloroform mit 1 Mol. $CHCl_3$. Zerfällt bei der Destillation in HCl, Toluol, Stilben u. s. w. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Toluol und Tribenzylphosphinoxyd. — Das freie Tetrabenzylphosphoniumhydrat $P(C_7H_7)_4.OH$, aus dem Sulfat durch $BaCO_3$ abgeschieden, krystallisirt in grofsen, rhomboëdrischen Tafeln, die Krystallwasser enthalten. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O. Reagirt alkalisch. Fängt bei 190° zu schmelzen an. Zerfällt bei der Destillation in Toluol und Tribenzylphosphinoxyd. Das Hydrat kann auch durch Behandeln einer verdünnten Lösung des Sulfates $[P(C_7H_7)_4]_2SO_4$ mit Baryt bereitet werden; wendet man aber koncentrirte Lösungen an, so erhält man nur Tribenzylphosphinoxyd.

Salze: LETTS, COLLIE. — $(C_7H_7)_4PCl.HgCl_2 + H_2O$. Unlöslich (LEDERMANN). — $[(C_7H_7)_4PCl]_2.SnCl_4$. Schwer löslich (LEDERMANN). — $[(C_7H_7)_4PCl]_2.PtCl_4$. Hellorangefarbener Niederschlag. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol. — $(C_7H_7)_4.PCl.AuCl_3$ (LEDERMANN). — $P(C_7H_7)_4.Br$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 216—217°. Wenig löslich in Wasser. — $P(C_7H_7)_4J$. Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 191° (LEDERMANN, *B.* 21, 405). Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Fast unlöslich in Wasser. — $(C_7H_7)_4P.NO_3$. Krystalle (LEDERMANN). — $[P(C_7H_7)_4]_2.SO_4 + 6H_2O$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Ag_2SO_4. — Rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

— $[P(C_7H_7)_4]H.SO_4$. Wird durch Uebergiefsen des Chlorids mit Vitriolöl dargestellt. — Rhomboëdrische Tafeln. In Wasser viel weniger löslich als das neutrale Sulfat, aber leichter als das Chlorid. Liefert, bei der trockenen Destillation, Tribenzylphosphinsulfid. — Oxalat $[P(C_7H_7)_4].H.C_2O_4 + H_2O$. Lange Nadeln. — Pikrat $(C_7H_7)_4P.C_6H_2(NO_2)_3O$. Gelbe Krystalle (LEDERMANN).

5. **Isophenylbenzylphosphin** $C_6H_5.PH(CH_2.C_6H_5)$ oder $C_{25}H_{24}P_2$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemisches aus 1 Thl. Phosphenylchlorid und 2 Thln. Benzylchlorid mit granulirtem Zink (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* 15, 1961). So wie die Entwickelung von HCl nachlässt, giefst man das überschüssige Benzylchlorid ab, vermischt den Rückstand mit Aether und fügt Natronlauge hinzu. Es scheidet sich eine teigige Masse aus, die man mit Wasser wäscht, in Alkohol löst und durch Wasser fällt. Der erhaltene Niederschlag wird aus heifser Essigsäure (von 50%) umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 169—171°. Sehr beständig. Verbindet sich nicht mit Alkyljodiden; auch Benzylchlorid ist bei 200° ohne Wirkung. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und Phosphorsäure oxydirt. Reduktionsmittel wirken nicht ein. Beim Glühen mit Natronkalk entstehen Benzol, Toluol und Phosphorsäure. Mit Chlor entsteht sehr leicht ein Additionsprodukt, das von Wasser nicht verändert wird, mit Natronlauge aber ein **Oxyd** $C_{13}H_{13}PO$ oder $C_{25}H_{22}P_2O_2$ liefert. Dieses Oxyd ist indifferent, unlöslich in Alkalien und krystallisirt aus Alkohol oder Essigsäure in langen, matten Nadeln, die bei 154—155° schmelzen.

3. Tolylverbindungen. 1. **p-Tolylphosphin** $C_7H_9P = CH_3.C_6H_4.PH_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von p-tolylphosphiniger Säure im Kohlensäurestrome (MICHAELIS, PANECK, *A.* 212, 233). $3C_7H_7.P(OH)_2 = C_7H_7.PH_2 + 2C_7H_7.PO(OH)_2$. Lässt man ein Gemenge der Dämpfe von Toluol und PCl_3 durch eine glühende Porzellanröhre streichen, so bilden sich vorzugsweise Stilben $C_{14}H_{12}$ und Dibenzyl $C_{14}H_{14}$, neben wenig Tolylphosphorchlorür (MICHAELIS, LANGE, *B.* 8, 502 u. 1303). — Heftig riechende Flüssigkeit, die Kopfschmerzen und Nasenbluten verursacht. Erstarrt bei —7° krystallinisch und schmilzt dann bei +4°. Siedep.: 178°. Oxydirt sich energisch an der Luft zu p-tolylphosphiniger Säure. Unlöslich in konc. HCl, giebt aber mit HCl und $PtCl_4$ einen gelben Niederschlag. — $C_7H_9P.HJ$. Tolylphosphin verbindet sich leicht mit HJ. Die Verbindung krystallisirt aus rauchender Jodwasserstoffsäure in breiten, glänzenden Nadeln. Sublimirt, im Kohlensäurestrome, bei 340° in Würfeln. Zerfliefst rasch an der Luft.

Tolylphosphorchlorüre $C_7H_7PCl_2 = CH_3.C_6H_4.PCl_2$ (MICHAELIS, PANECK, *A.* 212, 205). a. o-Tolylphosphorchlorür. *Bildung.* Aus o-Quecksilberditolyl und PCl_3 bei 180—190° (M., P.). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 244°.

b. p-Tolylphosphorchlorür. *Bildung.* Aus p-Quecksilberditolyl und PCl_3 bei 220—230°; aus PCl_3, Toluol und $AlCl_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 150 Thln. Toluol, 200 g Phosphorchlorür und 30 g Chloraluminium 36 Stunden lang am Kühler, setzt dann das doppelte Volumen Toluol und 1—1½ ccm Wasser hinzu und erwärmt kurze Zeit. Es entstehen zwei Schichten, von denen die obere alles Tolylphosphorchlorür enthält. In der unteren Schicht befinden sich Toluol, PCl_3 und eine Verbindung von $C_7H_7PCl_2$ mit $AlCl_3$. Man bringt die Flüssigkeit in einen offenen Scheidetrichter, hebt nach 24—36 Stunden die obere Schicht ab und destillirt dieselbe, bis die Temperatur auf 120° steigt. Der Rückstand wird mit so viel Toluol versetzt, dass Trübung eintritt, nach 12—18 Stunden die Flüssigkeit klar abgegossen und bis 130° abdestillirt. Das Höhersiedende fraktionnirt man im Kohlensäurestrome. Die zuerst erhaltene, schwerere, Schicht liefert, bei wiederholtem Schütteln mit Toluol, noch $C_7H_7.PCl_2$. Zuletzt destillirt man sie bis 130° ab, giebt dann Wasser hinzu und kocht das gefällte Harz mit NH_3. Die ammoniakalische Lösung wird mit HCl gefällt, der Niederschlag in NH_3 gelöst und die Lösung im Wasserbade verdunstet. Es hinterbleibt tolylphosphinigsaures Ammoniak, das man durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether reinigt (MICHAELIS, PANECK, *A.* 212, 206). — Das durch Auskrystallisiren im Kältegemisch gereinigte Tolylphosphorchlorür ist eine krystallinische Masse. Schmelzp.: 25°; Siedep.: 245°. Raucht schwach an der Luft. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und CS_2. Zersetzt sich mit Wasser oder Alkohol heftig in HCl und tolylphosphinige Säure.

Tolylphosphortetrachloride $C_7H_7PCl_4 = CH_3.C_6H_4.PCl_4$. a. o-Chlorid. *Bildung.* Aus o-Tolylphosphorchlorür und Chlor (M., P.). — Gelbe, feste Masse. Verhält sich wie das p-Derivat.

b. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Tolylphosphorchlorür und Chlor in der Kälte (M., P.). — Zugespitzte Säulchen (aus Benzol). Schmelzp.: 42°. Zerfliefst an der Luft unter Bildung von p-Tolylphosphoroxychlorid. Mit Wasser entsteht erst Tolylphosphoroxychlorid und dann Tolylphosphinsäure. Setzt sich mit SO_2 um in $SO.Cl_2$ und Tolylphosphoroxychlorid. Zerfällt, beim Erhitzen für sich, im Rohr, auf 200° in p-Tolylphos-

phorchlorür und p-Chlorbenzylchlorid. $2C_7H_7.PCl_4 = C_7H_7.PCl_2 + C_6H_4Cl.CH_2Cl + HCl + PCl_3$.

p-Tolylphosphoroxychlorid $C_7H_7POCl_2 = CH_3.C_6H_4.POCl_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von H_2O oder SO_2 auf p.Tolylphosphortetrachlorid (M., P.). $C_7H_7PCl_4 + SO_2 = C_7H_7PCl_2O + SOCl_2$. — *Darstellung.* Man leitet trocknes Schwefligsäureanhydrid über das Tetrachlorid. — Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 284—285°. Zerfällt mit Wasser lebhaft in HCl und Tolylphosphinsäure.

2. **Tolylphosphinige Säuren** $C_7H_9PO_2 = CH_3.C_6H_4.P(OH)_2$. a. o-Säure. *Bildung.* Aus o-Tolylphosphorchlorür und H_2O (MICHAELIS, PANECK, *A.* 212, 223). — Dickes Oel. — $Ca(C_7H_8PO_2)_2 + H_2O$. Blättchen; leicht löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein flockiger Niederschlag, der sich in verdünnter Essigsäure löst. — Das Kupfersalz ist ein schwachblauer, amorpher Niederschlag.

b. p-Säure. *Bildung.* Aus p-Tolylphosphorchlorür und Wasser (M., P., *A.* 212, 218). — Quadratische Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 104—105°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Tolylphosphin und p-Tolylphosphinsäure. — $NH_4.C_7H_8PO_2$. Seideglänzende Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol. — K.Ā. Feine, sehr zerfliefsliche, perlmutterglänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Niederschlag, aus glänzenden, bläulichen Blättchen bestehend. Zersetzt sich oberhalb 70°.

Diäthylester $C_{11}H_{17}PO_2 = C_7H_7P(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Tolylphosphorchlorür mit alkoholfreiem Natriumäthylat (M., P.). — Dickes Oel. Siedep.: 280°. Riecht unangenehm, äufserst haftend. Zerfällt durch Wasser in Alkohol und tolylphosphinige Säure.

3. **Tolylphosphinsäuren** $C_7H_9PO_3 = CH_3.C_6H_4.PO(OH)_2$. a. o-Säure. *Bildung.* Aus o-Tolylphosphortetrachlorid und Wasser (M., P., *A.* 212, 232). — Kleine Krystallkörner. Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ag_2.C_7H_7PO_3$. Flockiger Niederschlag.

b. p-Säure. *Darstellung.* Durch allmähliches Eintragen von p-Tolylphosphortetrachlorid in Wasser (M., P., *A.* 212, 224). — Verfilzte, wollige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in Toluol und Phosphorsäure. Wird von Bromwasser glatt in p-Bromtoluol und Phosphorsäure zerlegt. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Benzophosphinsäure oxydirt. — $K.C_7H_8PO_3 + C_7H_9PO_3$ (bei 100°). Versetzt man eine mit Kali neutralisirte Lösung der Säure mit freier Säure, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten in glänzenden Nadeln abscheidet. (Charakteristisch.) Unlöslich in Alkohol, löslich in viel Wasser. — $Ca(C_7H_8PO_3)_2$. Niederschlag. — $Ba(C_7H_8PO_3)_2$. Wird durch Fällen einer mit Kali neutralisirten Säurelösung durch $BaCl_2$ als glänzender, krystallinischer Niederschlag erhalten, der in Wasser sehr schwer und in Alkohol unlöslich ist. — $Ag.C_7H_8PO_3$. Fällt beim Versetzen der freien Säure mit $AgNO_3$ als aus glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag aus. Löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in Alkohol. — $Ag_2.C_7H_7PO_3$. Käsiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer mit NH_3 neutralisirten Lösung der Säure durch $AgNO_3$. Schwärzt sich rasch am Lichte. Schwer löslich in Wasser.

Trichlortolylphosphinsäure $C_7H_6Cl_3PO_3 = CH_3.C_6HCl_3.PO(OH)_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von tolylphosphiniger Säure (MICHAELIS, LANGE, *B.* 8, 1315). — Blättchen. Schmelzp.: 190,5°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. Sublimirt nicht unzersetzt. — $Ag_2.C_7H_4Cl_3PO_3$. Pulveriger Niederschlag.

4. **p-Dimethyltolylphosphin** $C_9H_{13}P = CH_3.C_6H_4.P(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus p-Tolylphosphorchlorür und Zinkmethyl, in Gegenwart von Benzol (CZIMATIS, *B.* 15, 2014). — Unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei —10° nicht erstarrt. Siedep.: 210°. Oxydirt sich nicht an der Luft, wird aber von HgO heftig in Dimethyltolylphosphinoxyd übergeführt. Löst sich in Säuren. Liefert ein Platindoppelsalz. Verbindet sich heftig mit CS_2. Verbindet sich heftig mit Methyljodid. Erzeugt mit Methylenjodid die Verbindung $C_7H_7.P(CH_3)_2(CH_2J).J$, ebenso entsteht mit Aethylenbromid die Verbindung $C_7H_7.P(C_2H_5)_2(C_2H_4Br).Br$.

Verbindung $C_9H_{13}P.CS_2$. *Bildung.* Durch Vermischen der Komponenten, in Gegenwart von Aether (CZIMATIS). — Hellrothe, perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 110°. Methyljodid wirkt heftig ein und scheidet CS_2 aus. — $(C_9H_{13}P.CS_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Oxyd $C_9H_{13}PO = C_7H_7.P(CH_3)_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von HgO in Dimethyltolylphosphin (CZIMATIS). Man schüttelt mit Wasser und verdampft die wässerige Lösung. — Dickes Oel. Wird von $KMnO_4$ in die Säure $CO_2.C_6H_4.P(CH_3)_2O$ übergeführt. Liefert

kein Platindoppelsalz. — $C_9H_{13}PO.HgCl_2 + H_2O$. Pulveriger Niederschlag. Löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in feinen, seideglänzenden Nädelchen. Schmelzp.: 156°.

p-Trimethyltolylphosphoniumjodid $C_{10}H_{16}PJ = CH_3.C_6H_4.P(CH_3)_3J$. *Darstellung.* Aus Dimethyltolylphosphin, in Aether gelöst, und CH_3J (Cz.). — Nadeln. Schmelzp.: 255°. Leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert mit Ag_2O eine zerfliefsliche, stark basische Masse. Das Chlorid $C_7H_7.P(CH_3)_3Cl$ wird von $KMnO_4$ zu Trimethylphosphorbenzbetaïn oxydirt. — $(C_{10}H_{16}PCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, ziemlich schwer lösliche Blättchen. Schmelzp.: 230°. — $C_{10}H_{16}PJ.J_2$. Stahlblaue Rauten (aus Alkohol). Schwer löslich in Benzol. Schmelzp.: 137° (Cz., *J.* 1883, 1305).

p-Jodtrimethyltolylphosphoniumjodid $C_{10}H_{15}PJ_2 = CH_3.C_6H_4.P(CH_3)_2(CH_2J).J$. *Bildung.* Aus p-Dimethyltolylphosphin und CH_2J_2 (Czimatis, *J.* 1883, 1307). — Krystallinisch. Schmelzp.: 158—159°. Leicht löslich in heifsem Wasser und in warmem Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{10}H_{15}JP.Cl)_2.PtCl_4$. Gelb, krystallinisch.

p-Dimethylbromäthyltolylphosphoniumbromid $C_{11}H_{17}PBr_2 = CH_3.C_6H_4.P(CH_3)_2(C_2H_4Br).Br$. *Bildung.* Aus p-Dimethyltolylphosphin und Aethylenbromid (Czimatis, *J.* 1883, 1307). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 194°. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 6,8 Thle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{17}Br.Br_3$. Gelbrother Niederschlag. Schmelzp.: 95°. — Kocht man das Bromid $C_7H_7.P(C_2H_3)_2(C_2H_4Br).Br$ mit Wasser und Ag_2O, so entsteht eine starke Base, welche ein Platinsalz $[C_7H_7.P(CH_3)_2(C_2H_4.OH).Cl]_2.PtCl_4$ liefert.

Dimethylbenzyltolylphosphoniumchlorid $C_{16}H_{20}PCl = CH_3.C_6H_4.P(CH_3)_2(C_6H_5.CH_2.Cl)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Dimethyltolylphosphin mit Benzylchlorid (Czimatis). — Unkrystallinische Masse. — $(C_{16}H_{20}PCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, körnig-krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 226°.

p-Diäthyltolylphosphin $C_{11}H_{17}P = CH_3.C_6H_4.P(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus p-Tolylphosphorchlorür und Zinkäthyl (Czimatis, *B.* 15, 2016). — Siedep.: 240°.

p-Methyldiäthyltolylphosphoniumjodid $C_{12}H_{20}PJ = CH_3.C_6H_4.P(C_2H_5)_2.CH_3J$. Nadeln. Schmelzp.: 137° (Cz.). — $(C_{12}H_{20}PCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen.

p-Triäthyltolylphosphoniumjodid $CH_3.C_6H_4.P(C_2H_5)_3J = [CH_3.C_6H_4.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. Schmelzp.: 217° (Czimatis, *J.* 1883, 1306).

p-Diphenyltolylphosphin $C_{19}H_{17}P = CH_3.C_6H_4.P(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei 12stündigem Kochen, unter Druck, von einer ätherischen Lösung von $(C_6H_5)_2PCl$ und p-Bromtoluol mit Natrium, in mit CO_2 gefüllten Gefäfsen (Dörken, *B.* 21, 1511). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 68°. Sehr leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol. Löst sich leicht in konc. HCl und wird daraus durch Wasser gefällt.

Oxyd $C_{19}H_{17}PO = CH_3.C_6H_4.P(C_6H_5)_2O$. *Bildung.* Man behandelt p-Diphenyltolylphosphin mit Brom und dann mit Kalilauge (Dörken, *B.* 21, 1511). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—130°. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol.

Sulfid $C_{19}H_{17}PS = CH_3.C_6H_4.P(C_6H_5)_2S$. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Diphenyltolylphosphin und Schwefel in CS_2 (Dörken, *B.* 21, 1512). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°. Sehr leicht löslich in CS_2, mäfsig in Alkohol, unlöslich in Aether.

p-Phenyldi-p-Tolylphosphin $C_{20}H_{19}P = (CH_3.C_6H_4)_2.P.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von $C_6H_5.PCl_2$ und (2 Mol.) p-Bromtoluol mit Natrium (Dörken, *B.* 21, 1512). — Kleine Krystalle (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol.

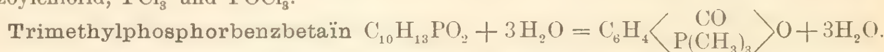
Isobenzyltolylphosphin $C_{14}H_{15}P$ oder $C_{27}H_{28}P_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemisches aus p-Tolylphosphorchlorür und Benzylchlorid mit granulirtem Zink (Michaelis, Gleichmann, *B.* 15, 1963). — Flockige Nadeln. Schmelzp.: 187°. Verbindet sich viel schwieriger mit Chlor wie Isophenylbenzylphosphin.

5. **p-Benzophosphinsäure** $C_7H_7PO_5 = CO_2H.C_6H_4.PO(OH)_2$. *Darstellung.* Die Lösung von 10 g Tolylphosphinsäure in 1 l Wasser wird bis zur schwach alkalischen Reaktion mit KOH versetzt, dann auf 50° erwärmt und allmählich die Lösung von 18,4 g $KMnO_4$ hinzugegeben. Nach 5—6 Tagen wird die Lösung filtrirt, mit Essigsäure übersättigt und zur Trockne verdunstet. Aus dem Rückstande entfernt man das Kaliumacetat durch Alkohol und zerlegt dann das zurückbleibende saure benzophosphinsaure Salz $K.C_7H_6PO_5$ durch Verdampfen mit koncentrirter Salzsäure bei 50° (Michaelis, Paneck, *B.* 14, 405). — Atlasglänzende Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus Salzsäure). Sehr beständig. Schmilzt oberhalb 300° und zerfällt bei wenig höherer Temperatur zum Theil in Benzoësäure und Metaphosphorsäure. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Salzsäure. Wird von wässerigem Brom bei 130° nicht angegriffen. — $K.C_7H_6PO_5 + H_2O$. Feine Nadeln; leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $K.C_7H_6PO_5 + C_7H_7PO_5$.

Scheidet sich, beim Versetzen einer 50° warmen Lösung des Monokaliumsalzes mit etwas Salzsäure, in kleinen Säulen aus. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_3.C_7H_4PO_5$. Weifser, amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in NH_3 und HNO_3.

Trimethylester $C_{10}H_{13}PO_5 = (CO_2.CH_3).C_6H_4.PO(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (M., P.). — Dicke, nicht ganz unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Chlorid $C_7H_4PCl_3O_2 = COCl.C_6H_4.POCl_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Säure mit 3 Thln. PCl_5 (M., P.). — Krystallmasse. Schmelzp.: 83°; Siedep.: 315°. Wird von kaltem Wasser kaum angegriffen; zerfällt mit heifsem leicht in HCl und Benzophosphinsäure. Mit Ammoniak entsteht ein Amid, mit Alkohol ein Gemisch von neutralem und saurem Ester. Zerfällt, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200°, in p-Chlorbenzoylchlorid, PCl_3 und $POCl_3$.



Trimethylphosphorbenzbetaïn $C_{10}H_{13}PO_2 + 3H_2O = C_6H_4\langle{CO \atop P(CH_3)_3}\rangle O + 3H_2O$. *Bildung.* Das Hydrochlorid dieser Säure entsteht beim Behandeln einer sehr verdünnten Lösung von Trimethyltolylphosphoniumchlorid $CH_3.C_6H_4.P(CH_3)_3Cl$ mit $KMnO_4$ bei 55° (MICHAELIS, CZIMATIS, *B.* 15, 2019). Man verfährt wie bei der Darstellung von p-Benzophosphinsäure. Das freie Betaïn erhält man durch Neutralisiren des Hydrochlorids mit Alkali und Ausziehen des freien Betaïns durch Alkohol. — Rhomboëder (aus Wasser), die an der Luft leicht verwittern. Löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Benzoësäure und Trimethylphosphinoxyd. $C_{10}H_{13}PO_2 + H_2O = C_7H_6O_2 + P(CH_3)_3O$. Verbindet sich nicht mit Basen; bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze.

$C_{10}H_{14}PO_2Cl = CO_2H.C_6H_4.P(CH_3)_3Cl$. Kurze, dicke, glänzende Prismen. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, sehr leicht in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $(C_{10}H_{14}PO_2Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Löslich in viel Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_{10}H_{14}PO_2.SO_4H$. Nadeln.

Dimethylphosphinoxydbenzoësäure $C_9H_{11}PO_3 = CO_2H.C_6H_4.P(CH_3)_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dimethyltolylphosphinoxyd $CH_3.C_6H_4.P(CH_3)_2O$ mit $KMnO_4$ (MICHAELIS, CZIMATIS). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 243°. Sublimirt fast unzersetzt. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert.

6. **p-Diacetontolylphosphinsäure** $C_{13}H_{19}PO_3 = (CH_3)_2.CH.CH(CO.CH_3)P(C_6H_4.CH_3).O.OH$. *Bildung.* Aus p-Tolylphosphorchlorür, Aceton und P_2O_5 wie bei Diacetonphenylphosphinsäure (S. 1317) (MICHAELIS, *B.* 19, 1012). — Schmale, glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag.C_{13}H_{18}PO_3$. Feine, glänzende Nadeln.

4. Dioxysalicylphosphinsäure $C_{14}H_{15}PO_6 = [OH.C_6H_4.CH(OH)]_2.PO.OH$. *Bildung.* Aus Salicylaldehyd, gelöst in Alkohol, mit unterphosphoriger Säure in der Wärme (VILLE, *Bl.* [3] 2, 207). — Krystallkörner. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — $Ba(C_{14}H_{14}PO_6)_2$.

5. Xylylverbindungen. **Xylylphosphin** $C_8H_{11}P = (CH_3)_2.C_6H_3.PH_2$. **Xylylphosphorchlorür** $C_8H_9Cl_2P = (CH_3)_2.C_6H_3.PCl_2$. a. m-Derivat $(CH_3:CH_3:PCl_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Aus m-Quecksilberxylyl und PCl_3 bei 230—240° (WELLER, *B.* 20, 1720). Entsteht, neben dem s-Derivat, bei 36stündigem Kochen von 150 g m-Xylol mit 200 g PCl_3 und 30 g $AlCl_3$ (WELLER, vgl. MICHAELIS, PANECK, *A.* 212, 236). — Flüssig. Siedep.: 256—258°. Raucht schwach an der Luft. Nimmt direkt Chlor auf.

b. p-Derivat $(CH_3:P:CH_3 = 1:3:4)$. *Bildung.* Aus p-Xylol, PCl_3 und $AlCl_3$ (WELLER, *B.* 21, 1494). — Erstarrt bei —30° zu Nadeln. Siedep.: 253—254°; spec. Gew. = 1,25 bei 18°.

Tetrachlorid $C_8H_9PCl_4 = (CH_3)_2.C_6H_3.PCl_4$. Krystallinisch. Schmelzp.: 60° (WELLER).

Oxychlorid $C_8H_9POCl_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.POCl_2$. *Bildung.* Aus dem Tetrachlorid und SO_2 (WELLER, *B.* 21, 1494). — Dickflüssig. Siedep.: 280—281°; spec. Gew. = 1,31 bei 18°.

Xylylphosphinige Säure $C_8H_{11}PO_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.P(OH)_2$. *Bildung.* Aus rohem m-Xylylphosphorchlorür und Wasser (MICHAELIS, PANECK, *A.* 212, 237). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97—98°.

Xylylphosphinsäuren $C_8H_{11}PO_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.PO(OH)_2$. a. a-Derivat $(CH_3:CH_3:P = 1:3:4)$. *Bildung.* Man leitet Chlor in a-Xylylphosphorchlorür und zerlegt das Produkt durch Wasser (WELLER, *B.* 20, 1721). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 194°. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 1,5 Thle. und bei 100° 6,9 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Bromwasser bewirkt Spaltung in Bromxylol und H_3PO_4. Beim Erhitzen mit Alkalien entstehen m-Xylol und H_3PO_4. Wird von alkalischer

Chamäleonlösung zu Toluphosphinsäure $CO_2H.C_6H_3(CH_3).PH_2O_3$ oxydirt. Beim Auflösen in rauchender Salpetersäure entstehen zwei **Nitroxylolphosphinsäuren** $(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).PH_2O_3$, von denen die eine schwer löslich ist, in Nadeln krystallisirt und bei 182° schmilzt. Die leicht lösliche Nitrosäure schmilzt bei 100°. — $Ba.C_8H_9PO_3 + H_2O$. Fällt beim Kochen der Säuren mit $BaCl_2$ in Blättchen nieder. — $Cd(C_8H_{10}PO_3)_2 + H_2O$. Blättchen; in kaltem Wasser löslicher als in heifsem. — $Ni(C_8H_{10}PO_3)_2 + H_2O$. Hellgrüne Krystalle. — $Ag_2.C_8H_9PO_3$. Niederschlag.

b. s-Derivat ($CH_3 : CH_3 : P = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Man leitet Chlor in rohes m-Xylylphosphorchlorür (aus m-Xylol, PCl_3 und $AlCl_3$), zerlegt das Produkt durch Wasser und dampft ein. Erst krystallisirt die schwerer lösliche und in gröfserer Menge entstehende a-Säure (WELLER, *B.* 20, 1723). — Schmale Blättchen. Schmelzp.: 161°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,8 Thle. und bei 100° 117,3 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol. Verhält sich gegen Brom und Alkalien wie die a-Säure. Mit HNO_3 entstehen eine Nitrosäure $C_8H_{10}(NO_2)PO_3$ (Schmelzp.: 107°) und s-Toluphosphinsäure. — Die Salze sind etwas löslicher als jene der a-Säure.

c. p-Derivat ($CH_3 : CH_3 : P = 1 : 4 : 3$). *Bildung.* Aus p-Xylylphosphortetrachlorid $(CH_3)_2.C_6H_3.PCl_4$ oder dem Oxychlorid $(CH_3)_2C_6H_3.POCl_2$ und Wasser (WELLER, *B.* 21, 1494). — Nadeln. Schmelzp.: 179—180°. Mäfsig leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether. — $K.C_8H_{10}PO_3$. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_8H_9PO_3$. Perlmutterglänzende Blättchen.

Nitroxylylphosphinsäure $C_8H_{10}NPO_5 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).PO(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Xylylphosphinsäure in rauchende Salpetersäure (WELLER, *B.* 21, 1495). Man verdunstet die Lösung. — Nadeln. Schmelzp.: 224°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Toluphosphinsäuren $C_8H_9PO_5 = CO_2H.C_6H_3(CH_3).PO(OH)_2$. a. a-Derivat ($CO_2H : CH_3 : P = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Man versetzt eine verdünnte wässerige Lösung von a-Xylylphosphinsäure mit Kalilauge, bis zur deutlich alkalischen Reaktion, giefst allmählich die theoretische Menge $KMnO_4$ hinzu und erwärmt auf 50—60°. Die filtrirte Lösung wird zur Trockne verdunstet der Rückstand mit konc. HCl zerrieben und dann absoluter Alkohol und hierauf Aether hinzugefügt. Man verdunstet die alkoholisch-ätherische Lösung an der Luft (WELLER, *B.* 20, 1724; 21, 1493). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 262°. Schwer löslich in Aether, mäfsig in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen, in m-Toluylsäure und Metaphosphorsäure. — $Pb.C_8H_7PO_5 + H_2O$. Käsiger Niederschlag. Krystallisirt aus heifser verdünnter Essigsäure in Nadeln. — $Ag_3.C_8H_6PO_5$. Amorpher Niederschlag.

Chlorid $C_8H_6Cl_3PO_2 = COCl.C_6H_3(CH_3).POCl_2$. *Bildung.* Aus a-Toluphosphinsäure und 3 Mol. PCl_5 (WELLER). — Dickflüssig. Siedep.: 310°.

b. s-Derivat ($CO_2H : CH_3 : P = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Bei der Oxydation von s-Xylylphosphinsäure durch alkalische Chamäleonlösung (WELLER, *B.* 20, 1725; 21, 1493). — Schmelzp.: 220°. Die wässerige Lösung wird nicht gefällt beim Kochen mit $CuSO_4$ (Unterschied von der a-Säure). — $Ag_3.\bar{A}$.

Chlorid $C_8H_6PO_2Cl_3 = COCl.C_6H_3(CH_3).POCl_2$. Dickflüssig. Siedep.: 249° bei 147 mm (WELLER, *B.* 21, 1493).

c. p-Derivat ($CO_2H : CH_3 : P = 1 : 4 : 3$). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Xylylphosphinsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.PH_2O_3$ mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (WELLER, *B.* 21, 1496). — Feine Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 278°. Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Chlorid $C_8H_6PO_2Cl_3 = COCl.C_6H_3(CH_3).POCl_2$. Krystalle. Schmelzp.: 62° (W., *B.* 21, 1496).

Dimethylxylylphosphin $C_{10}H_{15}P = (CH_3)_2.C_6H_3.P(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus Xylylphosphorchlorür und Zinkmethyl (CZIMATIS, *B.* 15, 2016). — Flüssig. Siedep.: 230°.

Verbindung $C_{10}H_{15}P.CS_2$. Hellrothe Blättchen. Schmelzp.: 115° (CZIMATIS).

Diäthylxylylphosphin $C_{12}H_{19}P = (CH_3)_2.C_6H_3.P(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Xylylphosphorchlorür und Zinkäthyl (CZIMATIS). — Dicke, schwach riechende Flüssigkeit. Siedep.: 260°.

Methyldiäthylxylylphosphoniumjodid $C_{13}H_{22}PJ = C_8H_9.P(C_2H_5)_2.CH_3J$. *Bildung.* Aus $C_8H_9.P(C_2H_5)_2$ und CH_3J (Cz.). — Schmelzp.: 90°. — $(C_{13}H_{22}PCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 202°.

Triäthylxylylphosphoniumjodid $C_{14}H_{24}PJ = C_8H_9.P(C_2H_5)_3J$. *Bildung.* Aus $C_8H_9.P(C_2H_5)_2$ und C_2H_5J (Cz.). — Schmelzp.: 136°.

Dichloracetophenonphosphorige Säure $C_8H_7Cl_2PO_4 = C_6H_5.CO.CCl_2.PO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Acetophenon und PCl_5 in der Kälte (BÉHAL, *Bl.* 50, 682). Man giefst das Produkt auf so viel Eis, dass das Phosphoroxychlorid zersetzt wird. — Sehr feine

Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 152—153°. Zerfällt bei der Destillation in Dichloracetophenon und Phosphorsäure. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von rauchender Salpetersäure bei 180° kaum angegriffen.

6. **Dioxycumylphosphinsäure** $C_{20}H_{27}PO_4 = (C_9H_{11}.CH.OH)_2.PO_2H$. *Bildung.* Aus Cuminaldehyd, gelöst in Alkohol, mit unterphosphoriger Säure in der Wärme (VILLE, *Bl.* 3] 2. 206). — Krystallkörner. Schmilzt gegen 140°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

7. **Naphtylverbindungen.** Naphtylphosphorchlorür $C_{10}H_7.PCl_2$. *Bildung.* Bei 3—5stündigem Erhitzen von Quecksilbernaphtyl mit überschüssigem PCl_3 auf 180—200° (KELBE, *B.* 9, 1051; 11, 1500). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 360°. Wird von Wasser lebhaft zersetzt in HCl und naphtylphosphorige Säure. Absorbirt Chlor unter Bildung eines festen Tetrachlorids.

Naphtylphosphorige Säure $C_{10}H_9PO_2 = C_{10}H_7.P(OH)_2$. *Bildung.* Aus $C_{10}H_7.PCl_2$ und Wasser (KELBE). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 125—126°. Spec. Gew. = 1,377 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, fast unlöslich in salzsäurehaltigem. Schwer löslich in Aether, äufserst leicht in Alkohol. Scheidet aus Silberlösung, beim Kochen, Silber ab (KELBE, *B.* 11, 1500).

Naphtylphosphinsäure $C_{10}H_9PO_3 = C_{10}H_7.PO(OH)_2$. *Bildung.* Durch Zersetzen des Tetrachlorids $C_{10}H_7PCl_4$ mit Wasser (KELBE, *B.* 9, 1052). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 190°. Spec. Gew. = 1,440 (SCHRÖDER). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Zerfällt, bei starkem Erhitzen, in Naphtalin und Metaphosphorsäure. — $Ag_2.C_{10}H_7PO_3$. Farbloser Niederschlag.

Dinaphtylphosphinsäure $C_{20}H_{15}PO_2 = (C_{10}H_7)_2PO.OH$. *Bildung.* Scheidet sich als unlösliches Oel ab beim Zerlegen des rohen Naphtylphosphorchlorürs mit Wasser (KELBE, *B.* 11, 1502). — Nadeln. Schmelzp.: 202—204°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol. Zerlegt Carbonate.

Diäthylnaphtylphosphin $C_{14}H_{17}P = (C_2H_5)_2P(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Benzollösung von $C_{10}H_7.PCl_2$ mit Zinkäthyl (KELBE, *B.* 11, 1501). — Gelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Siedet oberhalb 360° unter theilweiser Zersetzung. Wird von Sauerstoff und Schwefel erst bei hoher Temperatur angegriffen. Absorbirt Salzsäuregas unter Bildung einer festen und dann einer flüssigen Verbindung.

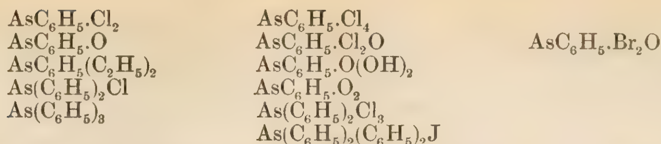
Triäthylnaphtylphosphoniumjodid $C_{16}H_{22}PJ = (C_2H_5)_3P(C_{10}H_7)J$. *Bildung.* Dinaphtylphosphin verbindet sich leicht mit Aethyljodid (KELBE). — Blättchen. Schmelzp.: 209°.

8. **Phenanthrenderivat.** Oxyphenanthrenchinonphosphinsäure $C_{14}H_{11}PO_5 = \begin{matrix} C_6H_4.CO \\ C_6H_4.C(OH).PO(OH)_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Man kocht Phenanthrenchinon mit überschüssigem PCl_3 einige Stunden am Kühler und fällt dann die Lösung durch Wasser (FOSSEK, *M.* 7, 36). Man krystallisirt das Produkt aus salzsäurehaltigem Wasser um. — Schmelzp.: 125—128°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig; hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lösungen als amorphe Haut. Wird aus der wässerigen Lösung, durch HCl in röthlichen Flocken gefällt. Die Lösung in Kali ist grün. Wird von $KMnO_4$ in Phenanthrenchinon und Phosphorsäure zerlegt. — $Ca.C_{14}H_9PO_5$. Tiefgrüner Niederschlag, unlöslich in Wasser.

XL. Aromatische Arsine.

Die aromatischen Arsine entsprechen im allgemeinen den Phosphinen. Auch hier giebt das Verhalten der Quecksilberradikale gegen Arsenchlorür ein Mittel ab zur Synthese der Arsine. $(C_6H_5)_2Hg + AsCl_3 = C_6H_5.AsCl_2 + C_6H_5.HgCl$. — $C_6H_5.AsCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2AsCl + C_6H_5.HgCl$.

Doch ist auch eine Wechselwirkung zwischen Benzol und Arsenchlorid, ähnlich der zwischen Benzol und Phosphorchlorür, beobachtet worden. Die Derivate, welche sich vom drei- oder fünfwerthigen Arsen ableiten, haben genau die gleichen Formeln wie die entsprechenden Phosphorverbindungen.



$AsC_6H_5.Cl_2$	$AsC_6H_5.Cl_4$	
$AsC_6H_5.O$	$AsC_6H_5.Cl_2O$	$AsC_6H_5.Br_2O$
$AsC_6H_5(C_2H_5)_2$	$AsC_6H_5.O(OH)_2$	
$As(C_6H_5)_2Cl$	$AsC_6H_5.O_2$	
$As(C_6H_5)_3$	$As(C_6H_5)_2Cl_3$	
	$As(C_6H_5)_2(C_6H_5)_2J$	

Der schwächer negative Charakter des Arsens, im Vergleich zum Phosphor, zeigt sich deutlich in dem Verhalten der Oxyde. Aus $C_6H_5.PCl_2$ entsteht die starke, einbasische Säure $C_6H_5.P(OH)_2$; aus $C_6H_5.AsCl_2$ entsteht das Oxyd $C_6H_5.AsO$.

Das Phenylarsenoxyd $C_6H_5.AsO$ verbindet sich direkt mit Bromwasserstoff, Chlor und Brom. Die Phenylarsinsäure $C_6H_5.AsO(OH)_2$ ist aber wieder ganz analog der Phenylphosphinsäure (MICHAELIS, LA COSTE, *A.* 201, 184).

1. Phenylverbindungen (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* 201, 191).

1. **Arsenobenzol** $C_{12}H_{10}As_2 = C_6H_5.As:As.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Phenylarsenoxyd $C_6H_5.AsO$ mit phosphoriger Säure (MICHAELIS, SCHULTE, *B.* 14, 912). Entsteht auch bei der Reduktion von Phenylarsinsäure mit H_3PO_3 (M., SCH., *B.* 15, 1952). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 196°. Zerfällt, beim Erhitzen, glatt in Triphenylarsin und Arsen. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol. Löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2; die Lösungen verharzen jedoch leicht. Nimmt direkt Chlor auf und bildet $As.C_6H_5.Cl_2$. Wird durch Oxydationsmittel in Phenylarsinsäure übergeführt. Verbindet sich direkt mit Schwefel; beim Zusammenschmelzen von Arsenobenzol mit überschüssigem Schwefel entstehen aber Phenylsulfid und Schwefelarsen. Wird von alkoholischem Schwefelammonium völlig zersetzt, nach der Gleichung: $3As_2(C_6H_5)_2 + 3H_2S = 6C_6H_6 + As_2S_3 + As_4$. Mit HJ entstehen: Benzol, Arsen und AsJ_3. Mit Quecksilberäthyl entsteht bei 150° Diäthylphenylarsin.

Jodarsenobenzol $C_{12}H_{10}As_2J_2 = JAs(C_6H_5).As(C_6H_5)J$. *Darstellung.* Durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von $C_6H_5.AsJ_2$ mit H_3PO_3 (MICHAELIS, SCHULTE, *B.* 14, 912; 15, 1954). — Gelbe Nadeln. Sehr unbeständig; zerfließt an der Luft unter Bildung von Phenylarsenjodid und Phenylarsinsäure. $As_2(C_6H_5)_2J_2 + O_2 + H_2O = C_6H_5.AsJ_2 + C_6H_5.AsH_2O_3$. Zerfällt beim Erhitzen nach der Gleichung: $3As_2(C_6H_5)_2J_2 = 2As(C_6H_5)_3 + 2AsJ_3 + 2As$. Wird von HNO_3 lebhaft zu Phenylarsinsäure oxydirt. Verbindet sich mit Jod zu $C_6H_5.AsJ_2$.

2. **Phenylarsenchlorür** $C_6H_5.AsCl_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Arsenchlorür durch ein glühendes Rohr entstehen Phenylarsenchlorür und Diphenyl $(C_6H_5)_2$, welche sich durch Destillation oder Krystallisation nicht trennen lassen (LA COSTE, MICHAELIS). Beim Kochen von Quecksilberphenyl mit überschüssigem Arsenchlorür am Kühler. — *Darstellung.* Man erhitzt Triphenylarsin mit überschüssigem $AsCl_3$ auf 250° (MICHAELIS, NEESE, *B.* 15, 2876). $As(C_6H_5)_3 + 2AsCl_3 = 3C_6H_5.AsCl_2$. — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Riecht in der Kälte schwach unangenehm. Siedep.: 252—255°. Raucht kaum an der Luft. Wirkt, auf die Haut gebracht, heftig ätzend. Wird von Wasser nicht angegriffen, wird aber durch Kali gelöst unter Bildung von $C_6H_5.As(OK)_2$ (?). Dieses Salz geht, beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure, wieder über in Phenylarsenchlorür. Verbindet sich direkt mit Chlor, aber nicht mit **Brom** (s. u.).

Phenylarsentetrachlorid $C_6H_5.AsCl_4$. *Bildung.* Phenylarsenchlorür absorbirt lebhaft Chlor (MICHAELIS, LA COSTE). — Erstarrt bei 0° zu gelben Nadeln und schmilzt dann bei 45°. Mit Wasser in Berührung entsteht erst das Oxychlorid $C_6H_5.AsOCl_2$ und dann Phenylarsinsäure $C_6H_5.AsO(OH)_2$. Auf SO_2 wirkt das Tetrachlorid nicht ein. Beim Erwärmen mit Essigsäure entstehen Chloressigsäure und Phenylarsenchlorür. $C_6H_5AsCl_4 + C_2H_3O.OH = C_2H_2ClO.OH + C_6H_5.AsCl_2 + HCl$. Leitet man CO_2 durch erwärmtes Tetrachlorid, so wird es fast quantitativ in Chlor und Dichlorid gespalten. Beim Erhitzen für sich, im Rohr auf 150°, zerfällt es glatt in Chlorbenzol und Arsenchlorür. $C_6H_5.AsCl_4 = C_6H_5Cl + AsCl_3$.

Phenylarsenbromür $C_6H_5.AsBr_2$. *Bildung.* Aus Phenylarsenoxyd und konc. HBr (LA COSTE, MICHAELIS). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 285°. Spec. Gew. = 2,0983 bei 15°. Wird von Wasser nicht verändert. Brom wirkt sofort lebhaft ein, nach der Gleichung: $C_6H_5.AsBr_2 + Br_2 = C_6H_5Br + AsBr_3$. Auch ein Chlorobromid $C_6H_5.AsCl_2Br_2$ existirt nicht. Phenylarsenchlorür giebt mit Brom p-Dibrombenzol. $C_6H_5.AsCl_2 + Br_4 = C_6H_4Br_2 + AsCl_2Br + HBr$.

Phenylarsenjodür $C_6H_5.AsJ_2$. *Darstellung.* Aus $C_6H_5.AsO$ und Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) (MICHAELIS, SCHULTE, *B.* 14, 913). — Rothes Oel. Wird von H_3PO_3 zu $(C_6H_5.AsJ)_2$ reducirt.

Phenylarsenoxyd $C_6H_5.AsO$. *Bildung.* Beim Zerlegen von Phenylarsenchlorür mit Sodalösung (LA C., M.). — Krystallinische Krusten (aus Alkohol). Riecht anisartig; beim Erwärmen reizt es die Schleimhäute heftig. Schmelzp.: 119—120°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in kaltem Benzol. Verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen. Geht, beim Erwärmen mit Salzsäure, in Phenylarsenchlorür über. Kaum löslich in NH_3, leicht in Natronlauge, dabei ein Salz $C_6H_5.As(NaO)_2$ (?) bildend. Beim Erhitzen zerfällt das Oxyd unter Bildung von As_2O_3. $3C_6H_5.AsO = (C_6H_5)_3As + As_2O_3$. Reduktionsmittel ($H_3PO_3$, Zn und HCl, Natriumamalgam) erzeugen Arsenobenzol $(C_6H_5.As)_2$.

Phenylarsensulfid $C_6H_5.AsS$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von Phenylarsenoxyd oder von Phenylarsenchlorür (SCHULTE, *B.* 15, 1955). Der erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol, dann mit NH_3 gewaschen, hierauf wieder mit Alkohol gewaschen und endlich aus Benzol umkrystallisirt. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und kaltem Benzol, leicht löslich in heifsem Benzol und in CS_2. Wird von HCl nicht angegriffen, von HNO_3 aber zu Phenylarsinsäure oxydirt. Schwer löslich in NH_3 und $(NH_4)_2S$. Löst sich leicht in gelbem Schwefelammonium; Säuren fällen aus dieser Lösung Phenylarsensesquisulfid. Zerfällt, bei der trocknen Destillation, in Triphenylarsen und Schwefelarsen. Liefert, beim Erhitzen mit Quecksilberäthyl auf 120°, Diäthylphenylarsen und HgS.

3. **Phenylarsinsäure** $C_6H_7AsO_3 = C_6H_5.AsO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Phenylarsentetrachlorid und Wasser (LA C., M., *A.* 201, 203). — Lange Säulen (aus Wasser). Spec. Gew. = 1,840 (gepulvert). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, löslich in absolutem Alkohol. Beginnt bei 158° zu erweichen und geht, unter Wasserverlust, in Anhydrid über. Liefert, beim Schmelzen mit KHO, Phenol (LA COSTE, *A.* 208, 9). Sehr beständig gegen Oxydations- und Reduktionsmittel. Liefert aber doch bei mehrstündigem Erhitzen mit phosphoriger Säure auf 180° Arsenobenzol. Beim Kochen mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht das Jodid $C_6H_5.AsJ_2$ (?) (LA COSTE). Sehr giftig. — Durch Alkalien oder Erden wird nur ein Wasserstoffatom in der Säure vertreten, durch schwere Metalle aber beide Wasserstoffatome. — $K.C_6H_6AsO_3$ (bei 100°). Amorph. — $Ca.C_6H_5AsO_3 + 2H_2O$. Sehr feine Nadeln. — $Ca(C_6H_6AsO_3)_2$. Feine Blättchen; schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ba(C_6H_6AsO_3)_2$. Feine Nadeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser, etwas schwerer in heifsem. — $Pb.C_6H_5AsO_3$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure. — $Cu.C_6H_5AsO_3$. Blaugrüner Niederschlag, wird nach dem Trocknen hellgrün.

Anhydrid $C_6H_5.AsO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Phenylarsinsäure auf 140° (LA C., M.). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Geht beim Lösen in Phenylarsinsäure über.

Chlorid $C_6H_5.AsOCl_2$. *Bildung.* Aus Phenylarsentetrachlorid und (1 Mol.) Wasser oder (bequemer) beim Einleiten von Chlor in das Oxyd $C_6H_5.AsO$ (LA C., M.). — Krystallinisch. Raucht schwach an der Luft, dabei allmählich in Phenylarsinsäure übergehend. Schmilzt gegen 100°. Im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt, spaltet es sich in Chlorbenzol und Arsenoxychlorür. $C_6H_5AsOCl_2 = C_6H_5Cl + AsOCl$. Leicht löslich in Wasser, aus der Lösung krystallisirt Phenylarsinsäure.

Bromid $C_6H_5.AsOBr_2$. Brom wirkt sehr lebhaft auf Phenylarsenoxyd ein. Es entsteht Oxybromid, aber auch zugleich Brombenzol.

Trithiophenylarsinsäure $C_6H_7AsS_3 = C_6H_5.AsS(HS)_2$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz entsteht beim Einleiten von H_2S in eine ammoniakalische Lösung von Phenylarsinsäure (SCHULTE, *B.* 15, 1959). — Die freie Säure existirt nicht. Versetzt man die Lösung der Salze mit Säuren, so werden Phenylarsensesquisulfid und Schwefel gefällt.

$C_6H_5.AsS(SNa)_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Man löst $C_6H_5.AsS$ oder $(C_6H_5)_2As_2S_3$ in schwefelhaltigem Natriumsulfhydrat, verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade und fällt mit absolutem Alkohol. — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Phenylarsensesquisulfid $C_{12}H_{10}As_2S_3 = (C_6H_5)_2As_2S_3$. *Bildung.* Scheidet sich, neben Schwefel, aus beim Versetzen einer mit H_2S gesättigten Lösung von Phenylarsinsäure in überschüssigem Ammoniak mit HCl (SCHULTE). $(NH_4)_2AsC_6H_5O_3 + 3H_2S = (NH_4)_2AsC_6H_5S_3 + 3H_2O$ und $2(NH_4)_2AsC_6H_5S_3 + 4HCl = (C_6H_5)_2As_2S_3 + S + 2H_2S + 4NH_4Cl$. Der erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und aus wenig Benzol umkrystallisirt. — Kleine, gelbliche Säulen (aus Benzol); lange, schmale Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in CS_2 und Benzol, etwas schwerer in siedendem Eisessig; schwer in heifsem Alkohol und Aether. Wird von HNO_3 zu Phenylarsinäure oxydirt. Fast unlöslich in NH_3, etwas löslich in Natronlauge; sehr leicht löslich in Mehrfach-Schwefelnatrium, dabei das Salz $C_6H_5.AsS_3.Na_2$ liefernd.

p-Anisylarsenchlorür $C_7H_7Cl_2AsO = CH_3O.C_6H_4.AsCl_2$. *Bildung.* Bei 24stündigem Erhitzen von p-Trianisylarsin $(CH_3O.C_6H_4)_3As$ mit stark überschüssigem $AsCl_3$ auf

200° (MICHAELIS, WEITZ, *B.* 20, 51). Man destillirt das $AsCl_3$ ab und fraktionnirt den Rückstand im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 230° bei 117 mm. Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. Nimmt direkt 2 Atome Chlor auf, unter Bildung des dickflüssigen Tetrachlorids $CH_3O.C_6H_4.AsCl_4$. Wird von Soda in **p-Anisylarsenoxyd** $CH_3O.C_6H_4.AsO$, eine krystallinische Masse, übergeführt.

p-Anisylarsensäure $C_7H_9AsO_4 = CH_3O.C_6H_4.AsO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Anisylarsentetrachlorid und Wasser (MICHAELIS, WEITZ). — Krusten. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 159—160°. Geht, bei langsamem Erhitzen, ohne zu schmelzen, in das Anhydrid $C_7H_7AsO_3$ über. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Anhydrid $C_7H_7AsO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anisylarsensäure auf 190—200° (MICHAELIS, WEITZ). — Geht, beim Erhitzen mit Wasser, wieder in die Säure über.

4. **Dimethylphenylarsin** $C_8H_{11}As = As(CH_3)_2(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus $As(C_6H_5)Cl_2$ und Zinkmethyl (MICHAELIS, LINK, *A.* 207, 205). — Lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 200°. Riecht scharf, widerlich. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Benzol.

Trimethylphenylarsoniumjodid $C_9H_{14}AsJ = As(CH_3)_3(C_6H_5)J$. *Darstellung.* Aus Dimethylphenylarsin und CH_3J (MICHAELIS, LINK). — Nadeln (aus schwach alkalisch-alkoholischer Lösung). Schmelzp.: 244°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_9H_{14}AsCl)_2.PtCl_4$. Gelber, käsiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in rothen Lamellen. Schmelzp.: 219°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

5. **Diäthylphenylarsin** $C_{10}H_{15}As = C_6H_5.As(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Zinkäthyl und mit Aether oder Benzol verdünntem Phenylarsenchlorür (MICHAELIS, LA COSTE, *A.* 201, 212). Man destillirt den Aether ab und übersättigt den Rückstand mit Kali. — Schwach, aber unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 240°. Stark lichtbrechend. Löst sich nicht in koncentrirter Salzsäure, absorbirt jedoch begierig Chlor, das schön krystallisirende Chlorid $C_6H_5.As(C_2H_5)_2Cl_2$ bildend.

Triäthylphenylarsoniumjodid $C_{12}H_{20}.AsJ = C_6H_5As(C_2H_5)_3J$. *Bildung.* Aethyljodid verbindet sich nicht in der Kälte, aber beim Erhitzen, im Rohr auf 100°, mit Diäthylphenylarsin (MICHAELIS, LA COSTE, *A.* 201, 212). — Prismatische Krystalle (aus Wasser), von intensiv bitterem Geschmack. Schmelzp.: 112—113°. In Wasser und Alkohol leicht löslich, nicht in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen im CO_2-Strome, in C_2H_5J und $C_6H_5.As(C_2H_5)_2$. Silberoxyd entzieht erst beim Erhitzen, im Rohr auf 110°, alles Jod und scheidet die freie, syrupartige, stark alkalische Base $C_6H_5.As(C_2H_5)_3.OH$ ab. Das daraus dargestellte Chlorid $C_6H_5.As(C_2H_5)_3Cl$ ist ebenfalls ein Syrup. — $[C_6H_5.As(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Goldgelbe Krystallblättchen.

6. **Phenylkakodyl** $C_{24}H_{20}As_2 = (C_6H_5)_2As.As(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Diphenylarsenoxyd $[(C_6H_5)_2As]_2O$ mit überschüssiger phosphoriger Säure (MICHAELIS, SCHULTE, *B.* 15, 1954). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 135°. Etwas löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in Triphenylarsin und Arsen. Oxydirt sich an der Luft schnell zu Diphenylarsinsäureanhydrid $(C_6H_5)_4As_2O_3$. Verbindet sich mit Chlor zu $(C_6H_5)_2AsCl_3$.

7. **Diphenylarsenchlorür** $C_{12}H_{10}AsCl = (C_6H_5)_2AsCl$. *Bildung.* Entsteht, in geringer Menge, als Nebenprodukt bei der Bereitung von Phenylarsenchlorür aus $AsCl_3$ und $Hg(C_6H_5)_2$. In gröfserer Menge erhält man es, wenn man $Hg(C_6H_5)_2$ mit überschüssigem $C_6H_5.AsCl_2$ mehrere Stunden über 320° erhitzt (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* 201, 215). $2C_6H_5.AsCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = 2As(C_6H_5)_2Cl + HgCl_2$. — *Darstellung.* Man erhitzt 230 g Phenylarsenchlorür zum Sieden, trägt 50 g $Hg(C_6H_5)_2$ ein und kocht einige Zeit. Nach dem Erkalten und längerem Absetzen, giefst man das Flüssige ab, destillirt und behandelt das wiedergewonnene Phenylarsenchlorür nochmals in derselben Weise mit 50 g $Hg(C_6H_5)_2$ (MICHAELIS, LINK, *A.* 207, 115). — Gelbes, schwach riechendes Oel. Siedet im CO_2-Strome unzersetzt bei 333°. Spec. Gew. = 1,4223 bei 15°. Wird von Wasser nicht verändert und nicht gelöst. Leicht löslich in Alkohol (abs.), Aether, Benzol; unlöslich in Ammoniak, wenig löslich in heifser Natronlauge. Wird von koncentrirter Salpetersäure langsam zu Diphenylarsinsäure oxydirt. Verbindet sich mit Chlor zu

Diphenylarsentrichlorid $C_{12}H_{10}AsCl_3$. Grofse Tafeln (aus Benzol) (MICHAELIS, LINK). Schmelzp.: 174°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HCl und Diphenylarsinsäure. Zerfällt beim Erhitzen für sich, auf 200°, in $As(C_6H_5)Cl_2$ und Chlorbenzol C_6H_5Cl. Bei vorsichtigem Erhitzen im Kohlensäurestrome tritt Spaltung in Chlor und $As(C_6H_5)_2Cl$ ein.

Diphenylarsenchlorobromid $C_{12}H_{10}AsClBr_2 = (C_6H_5)_2AsClBr_2$. Zähe, fleischroth.

Diphenylarsenbromid $C_{12}H_{10}AsBr = (C_6H_5)_2AsBr$. *Bildung.* Aus Diphenylarsenoxyd und konc. HBr (M., LA C., *A.* 201, 230). — Dicke, gelbe Flüssigkeit. Siedet im CO_2-Strome nicht ganz unzersetzt bei 356°.

Diphenylarsenoxyd $C_{24}H_{20}As_2O = [(C_6H_5)_2As]_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenylarsenchlorür mit alkoholischer Kalilauge (M., LA C.). — Krystallwarzen (aus Aether). Schmelzp.: 91—92°. Verbindet sich mit Chlor und mit konc. HBr. Wird von H_3PO_3 zu Phenylkakodyl reducirt.

8. **Diphenylarsinsäure** $C_{12}H_{11}AsO_2 = (C_6H_5)_2AsO.OH$. *Bildung.* Aus Diphenylarsentrichlorid und Wasser (M., LA C., *A.* 201, 231). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 174°. Spec. Gew. = 1,545 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol; kaum löslich in Aether und Benzol. Wird von kochender, koncentrirter Salpetersäure nicht angegriffen. Schwache Säure. Das Ammoniaksalz verliert, über Schwefelsäure, alles Ammoniak. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — $Na.C_{12}H_{10}AsO_2$ (bei 100°). Pulver. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kaum krystallinische, etwas schmierige Masse. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag; schwer löslich in siedendem Wasser und daraus in glänzenden, kleinen Krystallen krystallisirend. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellblauer, unlöslicher Niederschlag. — $C_{12}H_{10}O_2.As.Cu(OH)$. — $Ag.\bar{A}$. Weifser Niederschlag (*B.* 9, 1569).

Phenyl- und Diphenylarsinsäure sind giftig.

Diphenylarsenoxychlorid $C_{24}H_{20}As_2Cl_4O = [(C_6H_5)_2As_2Cl_2]_2O$. *Bildung.* Diphenylarsenoxyd absorbirt direkt Chlor (M., LA C.). — Weifses Pulver. Schmelzp.: 117°. Setzt sich mit Wasser, unter schwacher Erwärmung, um in HCl und Diphenylarsinsäure. Leicht löslich in heifsem Benzol.

9. **Methyldiphenylarsin** $C_{13}H_{13}As = As(CH_3)(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der Benzollösungen von Zinkmethyl und Diphenylarsenchlorür (MICHAELIS, LINK, *A.* 207, 199). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 306°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Verbindet sich lebhaft mit Methyljodid, aber nicht mit Isobutyljodid.

Dimethyldiphenylarsoniumjodid $C_{14}H_{16}AsJ = As(CH_3)_2(C_6H_5)_2J$. *Darstellung.* Aus Methyldiphenylarsin und CH_3J (MICHAELIS, LINK). — Spiefsige Krystalle (aus schwach alkalischer Lösung). Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Methyldiphenylarsin und CH_3J. — $(C_{14}H_{16}AsCl)_2.PtCl_4$. Flache, rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 219°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

10. **Aethyldiphenylarsin** $C_{14}H_{15}As = (C_6H_5)_2As(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Diphenylarsenchlorür und Zinkäthyl in Gegenwart von viel Benzol (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* 201, 235). — Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedet im CO_2-Strome bei 320° (MICHAELIS, LINK, *A.* 207, 196). Verbindet sich nicht mit Säuren, aber mit Chlor zu

Aethyldiphenylarsindichlorid $C_{14}H_{15}AsCl_2 = (C_6H_5)_2As(C_2H_5)Cl_2$. Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 137° (LA C., M.). Wird von Wasser leicht zersetzt unter Abscheidung von HCl und Bildung von $(C_6H_5)_2As(C_2H_5)O$ (?).

Diäthyldiphenylarsoniumjodid $C_{16}H_{20}AsJ = (C_6H_5)_2As(C_2H_5)_2J$. *Bildung.* Aus $(C_6H_5)_2As(C_2H_5)$ und Aethyljodid bei 100° (M., LA C). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 184°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Leicht löslich in Alkohol. — Das entsprechende Chlorid krystallisirt nicht. — $[(C_6H_5)_2As(C_2H_5)_2Cl]_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen, schwer löslich in Wasser.

Methyläthyldiphenylarsoniumjodid $C_{15}H_{18}AsJ = As(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)_2J$. *Bildung.* Aus Aethyldiphenylarsin und CH_3J bei 100° oder aus Methyldiphenylarsin und C_2H_5J (MICHAELIS, LINK, *A.* 207, 196). — Blätter des rhombischen Systems (aus schwach alkalischer, alkoholischer Lösung). Schmelzp.: 170°. 1 Thl. löst sich in 91 Thln. Wasser bei 15°; in 78,9 Thln. bei 19°; in 1,3 Thln. bei 100°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen im Kohlensäurestrome, in C_2H_5J und Methyldiphenylarsin. Die freie Base, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, ist stark alkalisch. — $(C_{15}H_{18}AsCl)_2.PtCl_4$. Flockiger, kanariengelber Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in gelbrothen bis rothen Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 214°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 3052 Thln. Wasser; unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{15}H_{18}AsO.C_6H_2(NO_2)_3$. Dünne, gelbe Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 95°. 1 Thl. löst sich in 1327 Thln. Wasser bei 18°; leicht löslich in Alkohol.

11. **p-Dianisylarsenchlorür** $C_{14}H_{14}ClAsO_2 = (CH_3O.C_6H_4)_2.AsCl$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Trianisylarsin $(CH_3O.C_6H_4)_3As$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,56) (MICHAELIS, WEITZ, *B.* 20, 50). Sowie das auf der Säure schwimmende Oel untersinkt, übersättigt man mit Natronlauge, erwärmt bis zur Farblosigkeit und schüttelt dann mit

Benzol aus. Die Benzollösung wird verdunstet und der Rückstand mit konc. HCl übergossen. — Lange, dünne Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 79—80°. Sehr leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol. Geht, durch Erwärmen mit Natronlauge, in **p-Dianisylarsenoxyd** $[(CH_3O.C_6H_4)_2As]_2O$ über, das (aus Alkohol) krystallisirt, bei 130° schmilzt und von konc. HCl in Dianisylarsenchlorür umgewandelt wird.

12. **Triphenylarsin** $C_{18}H_{15}As = (C_6H_5)_3As$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Darstellung von Diphenylarsenchlorür aus $Hg(C_6H_5)_2$ und $C_6H_5AsCl_2$. Durch längeres Erhitzen von Phenylarsenoxyd auf 180—200° (La Coste, Michaelis, *A.* 201, 237). $3C_6H_5.AsO = (C_6H_5)_3As + As_2O_3$. — *Darstellung.* Durch Eintragen von 50 g Natrium in ein Gemisch von 101 g Chlorbenzol, 54 g $AsCl_3$ und Aether (4 Vol.) (Michaelis, Reese, *B.* 15, 2876; Philips, *B.* 19, 1031). — Sehr dünne, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59°; spec. Gew. = 1,306. Siedet im CO_2-Strome unzersetzt oberhalb 360°. Aeuſserst löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in HCl und in Wasser. Verbindet sich selbst bei 100° nicht mit Aethyljodid. Verbindet sich bei 250° mit $AsCl_3$ zu $AsC_6H_5Cl_2$. Verbindet sich unter schwacher Erwärmung mit Chlor zu

Triphenylarsinchlorid $C_{18}H_{15}AsCl_2 = (C_6H_5)_3As.Cl_2$. Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 171° (M., La C.). Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr, auf 280° in Chlorbenzol und Diphenylarsenchlorür. — $(C_6H_5)_3As.HgCl_2$. Fällt als krystallinischer Niederschlag aus, wenn eine Lösung von Triphenylarsin in verdünntem Alkohol mit wässeriger Sublimatlösung versetzt wird. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heiſsem, absolutem Alkohol. Wässerige Kalilauge wirkt nur beim Kochen ein und liefert Quecksilber und das Oxyd $(C_6H_5)_3As(OH)_2$. Alkoholisches Kali spaltet, in der Kälte, in HgO und $(C_6H_5)_3As$. H_2S erzeugt HgS, HCl und $(C_6H_5)_3As$.

Triphenylarsinhydroxyd $C_{18}H_{17}AsO_2 = (C_6H_5)_3As(OH)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Triphenylarsinchlorid mit verdünntem Ammoniak (M., La C.). — *Darstellung*: Philips, *B.* 19, 1032. — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 108°. Löslich in Alkohol. Verliert bei 105—110° 1 Mol. Wasser. Wird durch Sn und alkoholische Salzsäure zu Triphenylarsin reducirt. — $C_{18}H_{15}As(OH).NO_3$. *Bildung.* Aus dem Hydroxyd und verdünnter HNO_3 (Philips). — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Alkohol.

Trinitrotriphenylarsinoxyd $C_{18}H_{12}N_3AsO_7 = (C_6H_4.NO_2)_3AsO$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 10 g reinem Triphenylarsinhydroxyd in ein eiskaltes Gemisch aus 20 g rauchender Salpetersäure und 50 g reinem Vitriolöl (Philips, *B* 19, 1033). Man gieſst das Produkt in Schnee, kocht den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol aus, löst ihn dann in wenig heiſsem Eisessig und fällt mit Alkohol. — Krystalle. Schmelzp.: 254°. Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Eisessig.

Triamidotriphenylarsin $C_{18}H_{18}N_3As = (C_6H_4.NH_2)_3As$. *Bildung.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Trinitrotriphenylarsinoxyd mit Sn und HCl (Philips, *B.* 19, 1034). — Krystallinisch. Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $C_{18}H_{18}N_3As.3HCl$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{18}H_{18}N_3As.3HCl)_2.3PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Triacetylderivat $C_{24}H_{24}N_3AsO_3 = [C_6H_4.NH(C_2H_3O)]_3As$. *Bildung.* Aus Triamidotriphenylarsin und Essigsäureanhydrid (Philips, *B.* 19, 1035). — Schmelzp.: 230°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Triphenylarsinsulfid $C_{18}H_{15}AsS = (C_6H_5)_3AsS$. *Bildung.* Durch Zusammenschmelzen von $(C_6H_5)_3As$ mit Schwefel; durch Kochen von $(C_6H_5)_3AsCl_2$ mit gelbem Schwefelammonium (M., La C.). Durch Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von Triphenylarsinhydroxyd (Ph., *B.* 19, 1032). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Wasser, Aether, Alkalisulfiden, Säuren; schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem.

13. **p-Trianisylarsin** $C_{21}H_{21}AsO_3 = (CH_3O.C_6H_4)_3As$. *Bildung.* Beim Eintragen von 20 g Natrium in ein Gemisch aus 50 g p-Bromanisol, 30 g $AsCl_3$ und etwas Essigäther, vermischt mit dem vierfachen Volumen Aether (Michaelis, Weitz, *B*, 20, 49). Man filtrirt, wäscht den Rückstand mit etwas Aether und zerreibt ihn dann auf einem Siebe, wobei das Natrium zurückbleibt. Das durchgesiebte Pulver trägt man allmählich in Wasser ein, wäscht das Ungelöste nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt es aus Benzol um. — Würfelartige, durchsichtige Krystalle (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Nimmt schwer Chlor und Brom auf. Zerfällt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, zunächst in Dianisylarsenjodür $(CH_3O.C_6H_4)_2AsJ$ und dann in AsJ_3 und Anisol.

Triphenetylarsin $C_{24}H_{27}AsO_3$. *Bildung.* Aus p-Bromphenetol $C_6H_4Br.OC_2H_5$. $AsCl_3$ und Natrium (Michaelis, Weitz, *B.* 20, 52). — Schmelzp.: 88—89°. Leicht löslich in Aether.

2. Derivate des Toluols C_7H_8.

1. Benzylverbindungen. Auf ein Gemisch von 2 Mol. Benzylchlorid und 1 Mol. $AsCl_3$ wirkt Natrium ein, unter Bildung von Dibenzylarsintrichlorid $(C_7H_7)_2AsCl_3$ und Tribenzylarsindichlorid $(C_7H_7)_3AsCl_2$. Versetzt man das mit Aether vermischte Gemisch noch mit etwas absolutem Essigäther, so ist die Einwirkung eine sehr lebhafte, und es resultirt, aufser $(C_7H_7)_2AsCl_3$ und $(C_7H_7)_3AsCl_2$, auch noch $(C_7H_7)_3As$.

Benzylarsenchlorür $C_7H_7AsCl_2 = C_6H_5.CH_2.AsCl_2$. *Bildung.* Bei 10—12stündigem Erhitzen von 10 g Tribenzylarsin mit 30 g $AsCl_3$ auf 160—180° (MICHAELIS, PAETOW, *A.* 233, 91). – Flüssig. Siedep.: 175° bei 50 mm. Zersetzt sich schon beim Stehen an der Luft: $C_6H_5.CH_2.AsCl_2 + O = C_6H_5.CH_2Cl + AsOCl$. Mit Wasser entstehen arsenige Säure und Benzaldehyd oder Benzoësäure. Chlor erzeugt Benzylchlorid. $C_6H_5.Cl_2.AsCl_2 + Cl_2 = C_6H_5.CH_2Cl + AsCl_3$. Bewirkt auf der Haut schmerzhafte Blasen.

Dibenzylarsinsäure $C_{14}H_{15}AsO_2 = (C_6H_5.CH_2)_2AsO.OH$. *Bildung.* Aus Dibenzylarsinchlorid und Natronlauge (MICHAELIS, PAETOW, *A.* 233, 82). — *Darstellung.* Siehe Tribenzylarsin und Tribenzylarsinoxyd. Man krystallisirt die gefällte Dibenzylarsinsäure aus Alkohol um. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 210°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, leicht in heifsem Alkohol. Verbindet sich mit HCl, HBr, HJ, HNO_3 und mit Basen. Wird von koncentrirter Salzsäure zersetzt unter Bildung von Benzylchlorid. $(C_6H_5.CH_2)_2AsO(OH) + 4HCl = AsCl_3 + C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_5.CH_3 + 2H_2O$. Zerfällt in höherer Temperatur nach der Gleichung: $2C_{14}H_{15}AsO_2 = (C_6H_5.CH_2)_2$ (Dibenzyl) $+ 2C_6H_5.CHO + As_2 + 2H_2O$. Wird von verdünnter HNO_3 nicht angegriffen; beim Kochen mit koncentrirter Salpetersäure entstehen Benzoësäure und H_3SO_4. Wird durch Zn und alkoholische Salzsäure zu $(C_6H_5.CH_2.As)_2$ reducirt (?). Mit H_2S entsteht $(C_7H_7)_2AsO.SH$. — $Ca(C_{14}H_{14}AsO_2)_2 + 6H_2O$. Blätter (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Grofse Tafeln (aus Alkohol). — $Ag.\bar{A}$. Amorphes Pulver; unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{15}AsO_2.HCl$. Scheidet sich beim Auflösen der Dibenzylarsinsäure in heifser, verdünnter Salzsäure in feinen Nadeln aus. Schmelzp.: 128°. Giebt an Wasser alle Salzsäure ab. — $C_{14}H_{15}AsO_2.HBr$. Lange Prismen. — $C_{14}H_{15}AsO_2.HNO_3$. Lange, feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 128—129°. Wird durch Wasser zersetzt.

Thiodibenzylarsinsäure $C_{14}H_{15}AsOS = (C_6H_5.CH_2)_2AsO.SH$. *Bildung.* Bei anhaltendem Einleiten von H_2S in eine alkalische Lösung von Dibenzylarsinsäure (MICHAELIS, PAETOW, *A.* 233, 90). Man fällt die Lösung mit HCl. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 197—199°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Tribenzylarsin $C_{21}H_{21}As = As(CH_2.C_6H_5)_3$. *Darstellung.* Man mischt 72 g $AsCl_3$ mit 100 g Benzylchlorid und mit 500 ccm absolutem Aether, setzt 50 g Natrium und dann 5 ccm absoluten Essigäther hinzu. Man verhindert den Eintritt einer stürmischen Reaktion durch Abkühlen. Nach 5—6 Stunden wird wieder 3 ccm Essigäther hinzugesetzt. Man filtrirt nach 18—20 Stunden ab, kocht den Niederschlag mit absolutem Aether, verdunstet die ätherische Lösung und behandelt den Rückstand mit Alkohol, wobei Tribenzylarsin und ein Theil des Dibenzylarsintrichlorids sich ausscheiden. Man wäscht den Niederschlag mit Alkohol und löst ihn dann in kochendem, ammoniakhaltigem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt Tribenzylarsin aus, während dibenzylarsinsaures Ammoniak gelöst bleibt (MICHAELIS, PAETOW, *A.* 233, 62). — Lange, klare, monokline Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Destillirt nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Eisessig. Verbindet sich leicht mit Cl, Br, J zu Verbindungen, die schon durch Wasser in Oxychloride u. s. w. zerlegt werden. Verbindet sich mit Schwefel und mit Alkyljodiden. Wird durch HCl nicht verändert. Wird beim Kochen mit verdünnter HNO_3 zu Arsensäure und Benzoësäure oxydirt. — $C_{21}H_{21}As.HgCl_2$. Niederschlag, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmelzp.: 159°. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

Tribenzylarsinoxyd $C_{21}H_{21}AsO = (C_6H_5.CH_2)_3AsO$. *Bildung.* Durch Behandeln des Chlorids $(C_7H_7)_3AsCl_2$ mit Alkalien (MICHAELIS, PAETOW, *A.* 233, 69). — *Darstellung.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Tribenzylarsins (s. oben) wird verdunstet und der Rückstand mit Aether versetzt, wodurch Dibenzylarsinoxychlorid und Tribenzylarsinoxychlorid gefällt werden. Man kocht den Niederschlag mit Natronlauge und lässt dann erkalten; es fällt hierbei Tribenzylarsinoxyd aus. Aus der alkalischen Lösung wird durch HCl Dibenzylarsinsäure gefällt. Das Oxyd krystallisirt man aus viel Wasser um. — Krystallpulver oder Prismen (aus kaltem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 219—220°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Eisessig. Wird durch Zink und salzsäurehaltigen Eisessig zu Tribenzylarsin reducirt. Mit HJ (und Phosphor) entsteht Tetrabenzylarsoniumjodid. Verbindet sich mit Säuren zu in Wasser unlöslichen Salzen. — $C_{21}H_{21}AsO.HCl$. Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163°. — $C_{21}H_{21}AsO.HBr$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:

128—129°. — $C_{21}H_{21}AsO.HJ + 1 (?) H_2O$. Flache Tafeln. Schmelzp.: 78°. — $(C_7H_7)_3AsJ_2$. *Bildung.* Aus dem Oxyd $C_{21}H_{21}AsO$ und überschüssigem HJ (M., P.). — Flockiger Niederschlag. Schmilzt unter Rothfärbung bei 95°. Geht, beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in $C_{21}H_{21}AsO.HJ$ über. — $C_{21}H_{21}AsO.HNO_3$. Niederschlag. Krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 170° unter Zersetzung schmelzen.

Sulfid $C_{21}H_{21}AsS = (C_6H_5.CH_2)_3AsS$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung des Oxyds $C_{21}H_{21}AsO$ oder durch längeres Erhitzen von Tribenzylarsin mit Eisessig und Schwefel (MICHAELIS, PAETOW, *A.* 233, 73). — Trimetrische Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 212—214°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 und Aceton, schwer löslich in heifsem $CHCl_3$ und Eisessig.

Verbindungen des Tribenzylarsins mit Alkyljodiden (MICHAELIS, PAETOW, *A.* 233, 74). Man erhält dieselben durch Erhitzen von Tribenzylarsin mit überschüssigem Alkyljodid auf 100°. Man fällt die gebildete Lösung durch Aether. Diese Verbindungen lösen sich in heifsem Wasser und sind in Alkohol leicht löslich. Sie schmecken intensiv bitter.

Jodmethylat $C_{21}H_{21}As.CH_3J$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Durch Ag_2O erhält man daraus die freie, stark alkalische Base $(C_7H_7)_3(CH_3).As.OH$, welche bei der Destillation Toluol abgiebt. — $C_{21}H_{21}As.CH_3Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $(C_{21}H_{21}As.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Schmelzp.: 173°.

Jodäthylat $C_{21}H_{21}As.C_2H_5J$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 148° (M., P., *A.* 233, 77).

Jodpropylat $C_{21}H_{21}As.C_3H_7J$. Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 145—146° (M., P.).

Jodisopropylat $C_{21}H_{21}As.C_3H_7J$. Grofse, flache Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 143° (M., P.).

Jodisoamylat $C_{21}H_{21}As.C_5H_{11}J$. Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 146° (M., P.). Ziemlich löslich in Aether.

Tetrabenzylarsoniumchlorid $C_{28}H_{28}AsCl + H_2O = (C_6H_5.CH_2)_4AsCl + H_2O$. *Bildung.* Aus Tribenzylarsin und Benzylchlorid bei 175° (MICHAELIS, PAETOW, *A.* 233, 78). — Kleine, trikline Krystalle. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser. — Die freie Base $(C_6H_5.CH_2)_4.As.OH$ gewinnt man aus dem Jodid mit Ag_2O. Sie bildet einen alkalischen Syrup, der, beim Erhitzen mit Alkalien, zerfällt: $(C_6H_5.CH_2)_4As.OH = (C_6H_5.CH_2)_3.AsO + C_6H_5.CH_3$. — $(C_{28}H_{28}AsCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $(C_7H_7)_4AsBr + H_2O$. Feine, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 173°. — $(C_7H_7)_4AsJ$. Fällt beim Vermischen des Chlorids $(C_7H_7)_4AsCl$ mit KJ nieder; entsteht auch beim Kochen des Oxyds $(C_7H_7)_3AsO$ mit HJ und Phosphor (M., P., *A.* 233, 80). — Seideglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heifsem Wasser. — $(C_7H_7)_4AsJ_3$. Rothe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 149—150° (M., P.).

2. Tolylarsine $C_7H_9As = CH_3.C_6H_4.AsH_2$. a. o-Derivate. **Tolylarsendichlorid** $C_7H_7.AsCl_2$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Quecksilberditolyl mit überschüssigem Arsenchlorür (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* 201, 246). — Schwach riechende Flüssigkeit. Siedet im CO_2-Strome unzersetzt bei 264—265°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; unlöslich in Wasser. Verbindet sich (nicht mit Brom, aber) mit Chlor zu

Tolylarsentetrachlorid $C_7H_7AsCl_4$. Honigdicke, gelbe Flüssigkeit. Zersetzt sich mit Wasser unter Zischen in HCl und Tolylarsinsäure.

Tolylarsenoxyd $CH_3.C_6H_4.AsO$. *Bildung.* Beim Kochen des Dichlorids mit Sodalösung (M., LA C.). — Pulver. Schmelzp.: 145—146°. Zersetzt sich in höherer Temperatur unter Abscheidung von As_2O_3. Leicht löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in Aether. Schwer löslich in Alkalien. Liefert beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure $(C_7H_7)AsCl_2$.

Oxychlorid $CH_3.C_6H_4.AsOCl_2$. Trocknes Tolylarsenoxyd absorbirt Chlor (M., LA C.). — Ebenso kann das weniger beständige **Oxybromid** $C_7H_7AsOBr_2$ dargestellt werden.

Tolylarsinsäure $C_7H_9AsO_3 = CH_3.C_6H_4.AsO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Tolylarsentetrachlorid und Wasser (M., LA C., *A.* 201, 255). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 159—160°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Geht bei längerem Schmelzen in das krystallinische **Anhydrid** $C_7H_7AsO_2$ über. Liefert mit $KMnO_4$ Benzarsinsäure $C_7H_7AsO_5$. — $Ca.C_7H_7AsO_3$. Krystallinischer Niederschlag, in kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. — $Ba(C_7H_8AsO_3)_2$. Krystallinisch. In kaltem Wasser etwas leichter löslich als in heifsem. — $Ag_2.C_7H_7AsO_3$. Amorpher Niederschlag.

b. p-Derivate. **Tolylarsenchlorid** $CH_3.C_6H_4.AsCl_2$. *Bildung.* Aus p-Quecksilberditolyl und $AsCl_3$ (LA COSTE, MICHAELIS). — Tafeln. Schmelzp.: 31°. Siedet im CO_2-Strome unzersetzt bei 267°. Zerfällt, beim Erwärmen mit Brom, unter Bildung von Dibromtoluol. $C_7H_7AsCl_2 + Br_4 = C_7H_6Br_2 + HBr + AsCl_2Br$.

Tolylarsentetrachlorid $C_7H_7AsCl_4$. Halbflüssig. Krystallinisch (LA C., M.).

Tolylarsenoxyd $CH_3.C_6H_4.AsO$. Pulver. Schmelzp.: 156° (LA C., M.). Löslichkeit wie bei der o-Verbindung. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von Tritolylarsin.

Oxychlorid $C_7H_7AsOCl_2$. Schmelzp.: 69° (?).

Tolylarsensäure $C_7H_9AsO_3 = CH_3.C_6H_4.AsO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Tolylarsentetrachlorid und Wasser (LA C., M.). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Löslichkeit wie bei der o-Verbindung. Bräunt sich bei 300°, ohne zu schmelzen, und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen; eine stärkere Säure wirkt nitrirend. $KMnO_4$ oxydirt zu Benzarsinsäure; mit CrO_3 und Essigsäure entsteht Arsensäure. — $K.C_7H_8AsO_3$ (bei 100°). Gummiartig. — $Ca(C_7H_8AsO_3)_2$ (bei 100°). Feine Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_8AsO_3)_2$ (bei 100°). Nadeln. — $Pb.C_7H_7AsO_3$ (bei 100°). Niederschlag; unlöslich in Wasser. — $Cu.C_7H_7AsO_3$. Blaugrüner Niederschlag. — $Ag_2.C_7H_7AsO_3$. Niederschlag; wird beim Kochen mit verdünntem Alkohol krystallinisch.

p-Ditolylarsenchlorid $C_{14}H_{14}AsCl = (CH_3.C_6H_4)_2.AsCl$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von 1 Thl. Quecksilberditolyl mit 3—4 Thln. Tolylarsenchlorid (LA COSTE, *A.* 208, 18). Das Produkt wird fraktionnirt; bei 340—345° geht Ditolylarsenchlorid über. Die niedriger siedenden Antheile kocht man, zur Zerstörung von $C_7H_7.AsCl_2$, anhaltend mit Sodalösung, löst das ausgeschiedene Harz in Alkohol, verdunstet die filtrirte, alkoholische Lösung und behandelt den Rückstand mit Aether. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich bald etwas C_7H_7AsO ab, und die Lösung hält dann nur $(C_7H_7)_2AsCl$. — Gelbliches Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Zerfällt bei wiederholtem Destilliren nach der Gleichung: $2(C_7H_7)_2AsCl = C_7H_7AsCl_2 + (C_7H_7)_3As$. Wird von wässeriger Sodalösung nicht verändert, liefert aber, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, leicht Ditolylarsenoxyd.

Ditolylarsentrichlorid $C_{14}H_{14}AsCl_3$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in $(C_7H_7)_2AsCl$ (LA C.). — Gelbliches Pulver; zerfällt mit Wasser sofort in HCl und Ditolylarsinsäure.

Ditolylarsenoxyd $C_{28}H_{28}As_2O = [(C_7H_7)_2As]_2O$. Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 98° (La C.). Liefert beim Erhitzen Tritolylarsin.

p-Ditolylarsinsäure $C_{14}H_{15}AsO_2 = (CH_3.C_6H_4)_2.AsO(OH)$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Ditolylarsentrichlorid mit Wasser (LA COSTE, *A.* 208, 20). — Kleine Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu Dibenzarsinsäure oxydirt. — Die Salze sind meist in Wasser löslich. — $Ag.C_{14}H_{14}AsO_2$. Weifser Niederschlag.

Tritolylarsin $C_{21}H_{21}As = (CH_3.C_6H_4)_3As$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylarsenoxyd (MICHAELIS, LA COSTE, *A.* 201, 252). $3(C_7H_7)AsO = (C_7H_7)_3As + As_2O_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt C_7H_7AsO im zugeschmolzenen Rohr allmählich auf 360°, giefst das Tritolylarsin von der arsenigen Säure ab und entzieht dieser, durch Aether, den Rest von Tritolylarsin. Dasselbe wird aus Aether, $CHCl_3$ oder C_6H_6 umkrystallisirt (LA COSTE, *A.* 208, 26). — Ziemlich grofse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 145° (LA COSTE); verflüchtet sich oberhalb 360°. In Alkohol schwerer löslich als in Aether u. s. w. Absorbirt sehr langsam Chlor. Wird von alkalischer Permanganatlösung zu Tribenzarsinsäure oxydirt.

Tritolylarsindichlorid $C_{21}H_{21}AsCl_2 = (CH_3.C_6H_4)_3AsCl_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Tritolylarsin (LA COSTE). — Krystallinisch. Schmelzp.: 214°. Wird von Wasser nicht angegriffen. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, harziges **Tritolylarsenoxyd**.

3. Benzoylverbindungen. **Benzarsenige Säure** $C_7H_7AsO_4 = CO_2H.C_6H_4.As(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzarsenjodür mit Sodalösung (LA COSTE, *A.* 208, 14). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Geht beim Erhitzen auf 145—146°, ohne zu schmelzen, in das Anhydrid $C_7H_5AsO_3$ über. Benzarsenige Säure löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser oder Alkohol. Wird von koncentrirter Salzsäure nicht verändert. — $Ca(C_7H_6AsO_4)_2 + xH_2O$. Blättchen; löst sich, einmal ausgeschieden, sehr langsam in Wasser. Verliert bei 100° Krystallwasser; geht bei 200° in $Ca(C_7H_4AsO_3)_2$ über. — $Ag.C_7H_4AsO_3$ (bei 70—80°). Weifser Niederschlag, spurenweise löslich in Wasser.

Benzarsenchlorür $C_7H_5Cl_2AsO_2 = CO_2H.C_6H_4.AsCl_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen einer ätherischen Lösung von Benzarsenjodür mit AgCl auf 100° oder einfacher aus Benzarsinsäure und PCl_3 und Behandeln des gebildeten Chlorids ($COCl.C_6H_4.AsCl_2$?) mit Wasser (LA COSTE). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 157—158°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Benzarsenjodür $C_7H_5J_2AsO_2 = CO_2H.C_6H_4.AsJ_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzarsinsäure mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor

Glänzende Tafeln (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 153° (M., R.). Unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht löslich in Benzol. — $(C_6H_5)_3Sb(NO_3)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von $(C_6H_5)_3Sb$ in rauchender HNO_3 (M., R.). — Blättchen. Schmelzp.: 156°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in heifser, koncentrirter Salpetersäure.

2. Tritolylstibin $C_{21}H_{21}Sb = Sb(C_6H_4.CH_3)_3$. a. o-Derivat. *Bildung.* Aus 36 g $SbBr_3$, 51 g reinem o-Bromtoluol (gelöst und in dem vierfachen Volumen Benzol) und 50 g Natrium (MICHAELIS, GENZKEN, *A.* 242, 176). Man lässt 4—5 Tage stehen, filtrirt dann ab, wäscht den Rückstand mit Benzol und verdunstet alle Benzolauszüge. Der Rückstand wird aus Ligroïn umkrystallisirt. Enthielt das angewandte o-Bromtoluol p-Bromtoluol beigemengt, so ist der Rückstand ein Gemenge aus o- und op-Tritolylstibin. Man bindet ihn dann an Brom und krystallisirt die Bromide aus benzolhaltigem Aether um. Hierbei scheidet sich zunächst das o-Bromid aus, das man durch H_2S zu Tritolylstibin reducirt. — Kleine, glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 79—80°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Aether, Benzol und Ligroïn, schwieriger in Alkohol. — $C_{21}H_{21}Sb.HgCl_2$. Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Erweicht gegen 125° und schmilzt unter Zersetzung gegen 135°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$. Wird von Alkohol selbst bei 250° nicht verändert.

Chlorid $(C_7H_7)_3Sb.Cl_2$. Nadeln (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 178—179° (M., G.).

Bromid $(C_7H_7)_3SbBr_2$. Kleine, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 209—210° (M., G.). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Jodid $(C_7H_7)_3Sb.J_2$. Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 174—175° (M., G.).

Oxyd $(C_7H_7)_3SbO$. *Bildung.* Wie das isomere p-Derivat (M., G.). — Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 220°. Leicht löslich in Essigsäure.

b. m-Derivat. *Bildung.* Aus $SbBr_3$, m-Bromtoluol und Natrium, wie das o-Derivat (MICHAELIS, GENZKEN, *A.* 242, 184). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67—68°; spec. Gew. = 1,3957 bei 15,7°/4°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Alkohol und Ligroïn. — $C_{21}H_{21}Sb.HgCl_2$. Krystallinisch. Erweicht gegen 100° und schmilzt unter Zersetzung gegen 140°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$. Zersetzt sich, beim Kochen mit Alkohol, unter Bildung von m-Quecksilbertolylchlorid $C_7H_7.HgCl$.

Chlorid $(C_7H_7)_3Sb.Cl_2$. Dicke Nadeln (aus alkoholhaltigem Aether). Schmelzp.: 137—138° (M., G.). Zerfliefst in Aether, $CHCl_3$ und Benzol; weniger löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Ligroïn.

Bromid $(C_7H_7)_3Sb.Br_2$. Glänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 113° (M., G.). Zerfliefst in $CHCl_3$; sehr schwer löslich in Ligroïn.

Jodid $(C_7H_7)_3SbJ_2$. Krystalle (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmilzt unter Zersetzung bei 138—139° (M., G.). Zerfliefst in $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroïn.

Oxyd $(C_7H_7)_3SbO$. Amorphes Pulver, erhalten durch Behandeln des Bromids mit alkoholischer Kalilauge (M., G.). Erweicht gegen 185°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Kalilauge. — Acetat $(C_7H_7)_3Sb(OH).C_2H_3O_2$. Wird durch Verdunsten der Lösung des Oxydes in Eisessig in glänzenden Krystallen erhalten, die bei 142—143° schmelzen (M., G.). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwieriger in Alkohol, Aether oder Eisessig, fast unlöslich in Ligroïn.

Sulfid $(C_7H_7)_3SbS$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung des Chlorids in alkoholischem NH_3 (M., G.). — Diamantglänzende Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 162—163°. Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, sehr schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn. Chlor, Brom oder Jod scheiden Schwefel ab und erzeugen $(C_7H_7)_3SbCl_2$ u. s. w.

c. p-Derivat. *Bildung.* Aus $SbBr_3$, p-Bromtoluol und Natrium (MICHAELIS, GENZKEN, *A.* 242, 167). — *Darstellung.* Wie beim o-Derivat. Man krystallisirt das Produkt aus Aether um. — Grofse, wasserklare, hexagonale (ARZRUNI, *A.* 242, 169) Krystalle (Rhomboëder) (aus Aether). Schmelzp.: 127—128°; spec. Gew. = 1,35448 bei 15,6°/4°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, weniger leicht in Aether und Benzol, schwierig in Alkohol und Ligroïn. Reducirt eine alkoholische Lösung von $CuCl_2$ zu Cu_2Cl_2. Verbindet sich direkt mit $HgCl_2$; beim Erhitzen mit $HgCl_2$ entsteht p-Tolylquecksilberchlorid $C_7H_7.HgCl$. Wird von konc. HCl bei 100° und von CH_3J bei 100° nicht angegriffen. — $(C_7H_7)_3Sb.HgCl_2$. Amorpher Niederschlag. Krystallisirt aus viel kaltem Aether in glänzenden Nadeln oder Blättchen, die gegen 165° erweichen und gegen 175° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in $CHCl_3$. Scheidet, beim Kochen mit Alkohol, die Verbindung $CH_3.C_6H_4.HgCl$ ab.

Chlorid $(C_7H_7)_3SbCl_2$. Grofse, glänzende Krystalle (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 156—157° (M., G.). Aeufserst löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Aether, schwerer

in Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Tritolylstibin reducirt.

Bromid $(C_7H_7)_3Sb.Br_2$. Kleine, glänzende Krystalle (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 233—234° (M., G.). Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Jodid $(C_7H_7)_3SbJ_2$. Kleine, glänzende Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 182—183° (M., G.). Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn. — $(C_7H_7)_3SbJ.OH$. Pulver. Schmelzp.: 218—219° (M., G.). Unlöslich in $CHCl_3$.

Oxyd $(C_7H_7)_3SbO$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung des Bromids mit alkoholischem Kali bis zu alkalischer Reaktion und verdunstet die vom KBr abfiltrirte Lösung (M., G.). — Pulver. Schmilzt gegen 220°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, schwer in Aether und Ligroïn, kaum löslich in Wasser. — Acetat $(C_7H_7)_3Sb(OH).C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Verdunsten der Lösung des Oxydes in Eisessig (M., G.). — Krystalle. Schmelzp.: 168—169°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

d. op-Derivat. *Bildung.* Entsteht, neben dem o-Derivat, beim Behandeln eines Gemisches aus o-Bromtoluol und wenig p-Bromtoluol mit $SbBr_3$ und Natrium (MICHAELIS, GENZKEN, *A.* 242, 177). — *Darstellung.* Siehe das o-Derivat. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—113°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, weniger leicht in Alkohol. — $(C_7H_7)_3Sb.HgCl_2$. Kleine, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 164—165° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkohol.

Bromid $(C_7H_7)_3Sb.Br_2$. Kleine, glänzende Krystalle (aus benzolhaltigem Aether). Schmelzp.: 185—186° (M., G.).

XLII. Aromatische Wismuthverbindungen.

1. **Phenylverbindungen.** **Diphenylwismuthbromid** $C_{12}H_{10}BrBi = (C_6H_5)_2BiBr$. *Bildung.* Beim Vermischen von Wismuthtriphenyl und Wismuthbromid, beide gelöst in Aether (MICHAELIS, MARQUARDT, *A.* 251, 327). — Gelbe Warzen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 157—158°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in $CHCl_3$. Wird durch Alkohol zersetzt. Wird durch NH_3 rasch zerlegt in Wismuthoxydhydrat und Triphenylwismuth. Beim Erwärmen mit Schwefelammonium entstehen Benzol und Bi_2S_3.

Wismuthtriphenyl $C_{18}H_{15}Bi = Bi(C_6H_5)_3$. *Bildung.* Bei 50stündigem Erhitzen auf 160° von 500 g Brombenzol mit 500 g Wismuthnatrium (1 Thl. Na, 10 Thle. Bi) und etwas Essigäther (MICHAELIS, POLIS, *B.* 20, 55; MICHAELIS, MARQUARDT, *A.* 251, 324). Man gießt Wasser hinzu und destillirt das Benzol im Dampfstrome ab. Der Rückstand wird mit $CHCl_3$ geschüttelt, die Chloroformlösung abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol versetzt. — Krystallisirt (aus Alkohol) in monoklinen, langen, dünnen Säulen; Schmelzp.: 78°. Scheidet sich seltener in monoklinen Blättchen ab, die bei 75° schmelzen. Spec. Gew. = 1,5851 bei 20°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und Ligroïn. Aeußerst löslich in $CHCl_3$, leicht in Benzol, CS_2 und Aceton. Nimmt direkt Chlor und Brom, aber kein Jod auf. Wird durch Erwärmen mit konc. HCl glatt zerlegt in Benzol und $BiCl_3$. Verbindet sich mit $BiBr_3$ zu Diphenylwismuthbromid.

Chlorid $C_{18}H_{15}BiCl_2 = (C_6H_5)_3BiCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor auf eine Lösung von Wismuthtriphenyl in Ligroïn (MICHAELIS, POLIS, *B.* 20, 56). — Lange, glänzende Prismen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 141.5° (MICHAELIS, MARQUARDT, *A.* 251, 329). Schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol, sehr leicht in Benzol. Wird von konc. HCl nicht zersetzt. Beim Einleiten von H_2S in die Lösung des Chlorids in alkoholischem NH_3 entstehen Wismuthtriphenyl, NH_4Cl und Schwefel.

Bromid $(C_6H_5)_3Bi.Br_2$. Lange Nadeln (aus Benzol + Alkohol) (M., P.). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 122° (M., M.). Schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol.

Nitrat $(C_6H_5)_3Bi(NO_3)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Bromides mit $AgNO_3$ (MICHAELIS, MARQUARDT, *A.* 251, 330). — Nadeln. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Salzsäure regenerirt das Chlorid $(C_6H_5)_3BiCl_2$.

2. **Tolylverbindungen.** **p-Wismuthtritolyl** $C_{21}H_{21}Bi = (CH_3.C_6H_4)_3.Bi$. *Bildung.* Bei 50stündigem Erhitzen auf 180° von p-Bromtoluol mit Wismuthnatrium und etwas Essigäther (MICHAELIS, MARQUARDT, *A.* 251, 331). — Lange, flache Prismen (aus $CHCl_3$ +

Alkohol). Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol. — Chlorid $(C_7H_7)_3BiCl_2$. Nadeln (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn.

Bromid $C_{21}H_{21}BiBr_2$. Gelbe, glänzende Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 111—112° (M., M.).

Nitrat $C_{21}H_{21}Bi(NO_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Bromid und $AgNO_3$ (M., M.). — Glänzende Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

3. m-Xylylverbindungen. Wismuthtrixylyl $C_{24}H_{27}Bi = [(CH_3)_2.C_6H_3]_3Bi$. *Bildung.* Aus Brom-m-Xylol und Wismuthnatrium (MICHAELIS, MARQUARDT, *A.* 251, 333). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. — $C_{24}H_{27}Bi.Cl_2$. Kleine, glänzende Prismen. Schmelzp.: 161°. — $C_{24}H_{27}Bi.Br_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 117°.

XLIII. Aromatische Bor- und Siliciumverbindungen.

A. Aromatische Borverbindungen.

1. Phenylverbindungen. Phenylborchlorid $C_6H_5.B.Cl_2$. *Bildung.* Aus Quecksilberphenyl und Borchlorid bei 180—200° (MICHAELIS, BECKER, *B.* 13, 59). — *Darstellung.* Man erhitzt je 20 g Quecksilberphenyl mit 20 g BCl_3 auf 180—200°, gieſst vom gebildeten $C_6H_5.HgCl$ ab und zieht den Rückstand mit Benzol aus. Die abgegossene Flüssigkeit liefert bei der Destillation erst etwas BCl_3, dann reines Phenylborchlorid und zuletzt etwas Phenylboroxyd (MICHAELIS, BECKER, *B.* 15, 180). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann gegen 0°. Siedep.: 175°. Raucht an der Luft. Zersetzt sich mit Wasser unter Zischen und Bildung von Phenylborsäure. Absorbirt bei — 18° etwa zwei Atome Chlor; die entstandene Verbindung $C_6H_5BCl_4$(?) zersetzt sich aber sofort bei gewöhnlicher Temperatur: Chlor entweicht, und es entstehen Chlorbor, Chlorbenzol und Phenylborchlorid. 1. $C_6H_5BCl_4 = Cl_2 + C_6H_5BCl_2$. — 2. $C_6H_5BCl_4 = C_6H_5Cl + BCl_3$.

Phenylborsäure $C_6H_7BO_2 = C_6H_5.B(OH)_2$. *Bildung.* Man tröpfelt Phenylborchlorid in Wasser und löst die ausgefällte Säure durch Erwärmen der Flüssigkeit (MICHAELIS, BECKER, *B.* 15, 181). — Büschelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 204°. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Phenylboroxyd. Wandelt sich auch bei längerem Stehen im Exsiccator in das Anhydrid um. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem; löslich in Alkohol und Aether. Röthet schwach Lackmuspapier. Das Ammoniaksalz reducirt, in der Wärme, Silberlösung mit Spiegelbildung. Liefert, selbst in sehr verdünnter Lösung, mit $HgCl_2$ einen Niederschlag von $C_6H_5.HgCl$ (Nachweis von Phenylborsäure). $C_6H_5.B(OH)_2 + HgCl_2 + H_2O = C_6H_5.HgCl + B(OH)_3 + HCl$. — Wirkt stark antiseptisch. — $Na_2.C_6H_5BO_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen der Säure mit (2 Mol.) Natron. — Groſse, quadratische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_5BO_2.H)_2$. Wird, durch Versetzen der Säure mit $Ca(OH)_2$ und Entfernen des überschüssigen Kalkes durch CO_2, in drusenförmigen Krystallen erhalten. — $Ag.C_6H_5BO_2H$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit NH_3 und $AgNO_3$. Sehr lichtempfindlich. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, in Benzol und Borsäure. $2Ag.C_6H_5BO_2H + 3H_2O = 2C_6H_6 + 2B(OH)_3 + Ag_2O$.

Diäthylester $C_{10}H_{15}BO_2 = C_6H_5B(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Phenylborchlorid in überschüssigen, absoluten Alkohol (MICHAELIS, BECKER, *B.* 15, 184). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 176°. Wird durch Feuchtigkeit sehr leicht in Phenylborsäure umgewandelt. Giebt mit Zinkäthyl Bortriäthyl (?).

Anhydrid (Phenylboroxyd) $C_6H_5.BO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Phenylborsäure. Bildet sich bei der Darstellung von Phenylborchlorid durch die Einwirkung von atmosphärischer Feuchtigkeit (MICHAELIS, BECKER). — Krystallmasse. Schmelzp.: 190°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser; wandelt sich, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in Phenylborsäure um und geht dann in Lösung.

2. Tolylverbindungen. p-Tolylborchlorid $C_7H_7BCl_2 = CH_3.C_6H_4.BCl_2$. *Bildung.* Aus BCl_3 und p-Quecksilberditolyl (MICHAELIS, BECKER, *B.* 15, 185). — Krystallmasse. Schmelzp.: 27°. Wird von Wasser heftig zerlegt unter Bildung von

p-Tolylborsäure $C_7H_9BO_2 = CH_3.C_6H_4.B(OH)_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heiſsem.

B. Aromatische Siliciumverbindungen.

1. **Phenylverbindungen** (LADENBURG, *A.* 173, 151). **Phenylsiliciumchlorid** $C_6H_5.SiCl_3$. *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. Chlorsilicium mit 2 Thln. Quecksilberphenyl auf 300°. — Flüssig, raucht schwach an der Luft. Siedep.: 197°. Löst sich unverändert in Aether, Chloroform. Wird durch Wasser zersetzt, ebenso durch Alkohol in der Kälte. In letzterem Falle entsteht

Phenylsiliciumtriäthyläther (Orthophenylsiliconäther, Orthosilicobenzoëäther) $C_{12}H_{20}SiO_3 = C_6H_5.Si(OC_2H_5)_3$. Derselbe bildet eine aromatisch und stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,0133 bei 0°, = 1,0055 bei 10°. Löst sich unverändert in Alkohol und Aether. Wird von Wasser nicht aufgenommen, verwandelt sich aber beim Schütteln damit in eine syrupförmige, hochsiedende Flüssigkeit.

Phenylsiliconsäure (Silicobenzoësäure) $C_6H_6SiO_2 = C_6H_5.SiO.OH$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Phenylsiliciumchlorid in überschüssiges, verdünntes Ammoniak; beim Versetzen des Aethyläthers mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°.) — Durchsichtige, glasige Masse (aus Aether). Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Aether. Löst sich in Kalilauge und wird daraus durch Salzsäure nicht gefällt. Bleibt aber diese Lösung 24 Stunden lang an der Luft stehen, so fällt die Säure völlig aus. Aus der sauren Auflösung wird sie durch Ammoniak sofort gefällt. Zerfällt, beim Glühen mit Kali, in Benzol und Kieselsäure.

Die Darstellung von Salzen gelingt nicht. Die Säure löst sich nicht in Soda oder Baryt. Sie löst sich in alkoholischer Kalilösung. Leitet man in die Lösung CO_2 ein und verdunstet die vom K_2CO_3 filtrirte Lösung, so hinterbleibt die freie Säure. Bei 100° geht die Säure in das **Anhydrid** $(C_6H_5.Si.O)_2O$ über. Dieses ist ein amorphes Pulver, das sich in Alkohol und Kali langsamer als die Säure löst.

Siliciumtriäthylphenyl $C_{12}H_{20}Si = C_6H_5.Si(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus dem Clorid $C_6H_5.SiCl_3$ und Zinkäthyl bei 150—165° (L.). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 230°; spec. Gew. = 0,9042 bei 0°, Unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Chlor und Brom wirken substituirend. Koncentrirte Schwefelsäure scheint nach der Gleichung einzuwirken: $C_6H_5.Si(C_2H_5)_3 + H_2SO_4 = Si(C_2H_5)_3(OH) + C_6H_5.SO_3H$.

Chlorid $SiC_{12}H_{19}Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Siliciumtriäthylphenyl, unter Abkühlen (L.). — Dickflüssig. Siedep.: 260—265°; spec. Gew. = 1,0185 bei 0°. Wird von Wasser nicht verändert. Wird von alkoholischem Kaliumacetat bei 250° nicht angegriffen; ist daher wohl $Si(C_2H_5)_3(C_6H_4Cl)$.

Siliciumdiphenylchlorid $C_{12}H_{10}SiCl_2 = (C_6H_5)_2SiCl_2$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) Siliciumtetraphenyl und (2 Mol.) PCl_5 bei 180—240° (POLIS, *B.* 19, 1019). — Flüssig. Siedep.: 230—237° bei 90 mm.

Siliciumtriphenylchlorid $C_{18}H_{15}SiCl = (C_6H_5)_3SiCl$. *Bildung.* Durch 1½ stündiges Erhitzen, im Rohr, von 20 g $Si(C_6H_5)_4$ mit 12,5 g PCl_5 auf 180° (POLIS, *B.* 19, 1018). Man lässt die gebildete Säure ausströmen, erhitzt dann abermals auf 240° und fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 88—89° Destillirt im Vakuum unzersetzt. Bei der Destillation an der Luft entweicht HCl. Wird von Wasser in HCl und Silicotriphenylcarbinol zerlegt; mit Aethylalkohol entsteht der Aethyläther dieses Carbinols. Löst sich leicht in Ligroïn, absolutem Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

Silicotriphenycarbinol $C_{18}H_{16}SiO = (C_6H_5)_3Si.OH$. *Bildung.* Durch Kochen von Siliciumtriphenylchlorid mit ammoniakhaltigem Wasser (POLIS, *B.* 19, 1019). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 139—141°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Siliciumtetraphenyl $C_{24}N_{20}Si = Si(C_6H_5)_4$. *Bildung.* Man trägt 23 g fein zerschnittenes Natrium in ein Gemisch aus 20 g $SiCl_4$ und 50 g Chlorbenzol, verdünnt mit dem 4fachen Volumen wasserfreien Aethers, ein, giebt 1½ ccm reines Aethylacetat [oder $Si(C_2H_5)_4$] hinzu, gieſst nach beendeter Reaktion den Aether ab und trägt den vom Natrium abgesiebten Rückstand in Wasser ein. Man wäscht das Ungelöste mit Wasser, krystallisirt es aus Benzol und dann aus Aether (oder $CHCl_3$) um (POLIS, *B.* 18, 1541; 19, 1013). — Tetragonale Krystalle (ARZRUNI, *B.* 19, 1013) (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 233°; spec. Gew. = 1,0780 bei 20°. Destillirt unzersetzt oberhalb 530°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in CS_2, $CHCl_3$, Eisessig und Aceton, am leichtesten in heiſsem Benzol. Löst sich unzersetzt in heiſsem Vitriolöl. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 200° und von $SiCl_4$ bei 300° nicht angegriffen. Mit PCl_5 entstehen die Chloride $(C_6H_5)_3SiCl$ und $(C_6H_5)_2SiCl_2$. Brom, in $CHCl_3$ gelöst, spaltet Brombenzol ab. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht ein Tetranitroderivat.

Trisilicobenzoylkieselsäure $C_{18}H_{16}Si_4O_7$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Brombenzol, bei 12tägigem Stehen einer Lösung von 17,1 g Siliciumtetraphenyl in $CHCl_3$

mit 33 g Brom (POLIS, *B.* 19, 1016). Man destillirt das Chloroform ab, wäscht den Rückstand mit Ligroïn, löst ihn dann in Aether und fällt mit Alkohol. — Nicht schmelzbares und nicht flüchtiges Pulver. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Ligroïn und Eisessig. Löst sich sehr leicht in Kalilauge und wird daraus durch HCl nicht gefällt.

Siliciumtetranitrotetraphenyl $C_{24}H_{16}N_4SiO_8 = Si(C_6H_4.NO_2)_4$. *Bildung.* Man trägt allmählich 10 g $Si(C_6H_5)_4$ in ein im Kältegemisch befindliches Gemisch aus 60 Thln. rauchender Salpetersäure und 80 Thln. Vitriolöl ein. Man giefst die Lösung in Wasser, trocknet den gebildeten Niederschlag an der Luft, löst ihn hierauf in kaltem Eisessig und fällt mit Wasser (POLIS, *B.* 19, 1017). — Pulver. Schmelzp.: 93—105°. Fast unlöslich in Alkohol und Ligroïn, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und in heifsem Eisessig.

2. Derivate des Toluols.

Siliciumtetrabenzyl $C_{28}H_{28}Si = Si(CH_2.C_6H_5)_4$. *Bildung.* Man mengt 16 g $SiCl_4$ mit 50,6 g Benzylchlorid (verdünnt mit dem 4fachen Volumen absoluten Aethers), 20 g Natrium und $1^1/_2$ ccm Aethylacetat und giebt, nach einiger Zeit, noch 6 g Natrium und etwas Aethylacetat hinzu. Man erwärmt schliefslich, filtrirt, wäscht das Ungelöste mit trockenem Aether, destillirt alle ätherischen Lösungen ab und versetzt den völlig von Aether befreiten Rückstand mit Ligroïn. Den hierbei gebildeten Niederschlag wäscht man mit Ligroïn und krystallisirt ihn aus Aether um (POLIS, *B.* 18, 1543; 19, 1023). — Monokline (ARZRUNI, *B.* 19, 1023) Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 127,5°; spec. Gew. = 1,0776 bei 20°. Siedet oberhalb 550°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in warmem Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

p-Siliciumtolylchlorid $C_7H_7SiCl_3 = CH_3.C_6H_4.SiCl_3$. *Bildung.* Aus p-Quecksilbertolyl $Hg(C_7H_7)_2$ und Chlorsilicium bei 300—320° (LADENBURG, *A.* 173, 165). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 218—220°. Raucht an der Luft. Schwerer als Wasser; wird von Wasser zersetzt. Verdünntes Ammoniak wirkt lebhaft ein und erzeugt

Siliciumtolylsäure (Siliciumtoluylsäure) $C_7H_8SiO_2 = CH_3.C_6H_4.SiO.OH$. Sie löst sich leicht in Aether und scheidet sich daraus ölig ab, wird aber mit der Zeit zähe und fadenziehend (L., *A.* 173, 166). Sie geht schon bei 100° theilweise in Anhydrid über und schmilzt dann bei etwa 150°. Bei 200° wandelt sie sich völlig in das **Anhydrid** $(C_7H_7SiO)_2O$ um und schmilzt dann nicht mehr bei 200°.

Siliciumtetratolyl $C_{28}H_{28}Si = Si(C_6H_4.CH_3)_4$. a. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Bromtoluol, $SiCl_4$ und Natrium, wie das isomere p-Derivat (POLIS, *B.* 19, 1021). — Lange, gelbe, monokline (?) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 150,8; spec. Gew. = 1,1188 bei 20°. Siedet unzersetzt oberhalb 550°. Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, etwas schwerer in CS_2, Aether, Ligroïn und Eisessig; fast unlöslich in Alkohol.

b. p-Derivat. *Bildung.* Aus 43 g p-Bromtoluol, 10 g $SiCl_4$, 15 g Na, Aether und etwas Aethylacetat (POLIS, *B.* 18, 1542; 19, 1019). — Monokline (ARZRUNI, *B.* 19, 1019) Krystalle (aus $CHCl_3$); Schmelzp.: 228°. Siedet unzersetzt oberhalb 450°; spec. Gew. = 1,0793 bei 20°. Ziemlich schwer löslich in Aether, leichter in CS_2 und $CHCl_3$, sehr leicht in warmem Benzol. Liefert mit Salpeter-Schwefelsäure Dinitrotoluol.

XLIV. Metallorganische Verbindungen.

A. Aromatische Quecksilberverbindungen.

1. Quecksilberphenyl $C_{12}H_{10}Hg = Hg(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Brombenzol und Natriumamalgam (OTTO, DREHER, *A.* 154, 93). — *Darstellung.* Brombenzol wird mit dem gleichen Volumen Xylol (Siedep.: 120—140°), $^1/_{10}$ seines Gewichtes Essigäther und überschüssigem Natriumamalgam (2,7procentiges — ARONHEIM, *A.* 194, 148) einige Stunden lang zum Sieden erhitzt. Man filtrirt siedend heifs und krystallisirt das Produkt aus Benzol und dann aus Alkohol um (D., O.). — Kleine Nadeln; lange, rhombische Prismen (aus der verdünnten Lösung in Benzol). Schmelzp.: 120°; spec. Gew. = 2,318 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). Destillirt weit über 300° unter theilweiser Zersetzung in Quecksilber, Benzol und Diphenyl. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, schwieriger in Aether und siedendem Weingeist, wenig löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Hindurchleiten durch ein glühendes Rohr, in Benzol, Diphenyl, Quecksilber und Kohle. Zersetzt sich, beim Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas, rasch in Benzol und Sublimat. Aehnlich wirken HJ, Salpetersäure, Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Schwefel entstehen HgS, Phenylsulfid und wenig Thiophenol.

Jod erzeugt Jodbenzol und Phenylquecksilberjodür. Durch überschüssiges Jod tritt Spaltung in Jodbenzol und Quecksilberjodid ein. Beim Erhitzen mit Sublimat und Alkohol auf 100° wird Phenylquecksilberchlorid gebildet. Beim Kochen mit Natrium erhält man Benzol und Natriumamalgam. Verbindet sich mit Schwefelsäureanhydrid zu benzolsulfonsaurem Quecksilber. Mit Thionylchlorid $SOCl_2$ wird Quecksilberphenylchlorid gebildet (HEUMANN, KÖCHLIN, *B.* 16, 1626). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen das Oxydhydrat $C_6H_5.Hg.OH$ (SEIDEL, *J. pr.* [2] 29, 136), neben CO_2 und Oxalsäure (DREHER, OTTO, *A.* 154, 125; OTTO, *J. pr.* [2] 29, 136). Mit Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ entsteht Sulfobenzid $(C_6H_5)_2SO_2$. Bei der Einwirkung von PCl_3 oder $AsCl_3$ entstehen $C_6H_5.PCl_2$, resp. $C_6H_5.AsCl_2$. Allyljodid wirkt nach der Gleichung: $2Hg(C_6H_5)_2 + 2C_3H_5J = 2HgC_6H_5J + (C_3H_5)_2 + (C_6H_5)_2$ (SUIDA, *M.* 1, 715).

p-Quecksilberdimethylanilin $C_{16}H_{20}N_2Hg = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2Hg$. *Bildung.* Man kocht 100 g p-Bromdimethylanilin, gelöst in 70 g Xylol und $^1/_{10}$ Mol. Essigäther, 24 Stunden lang mit überschüssigem Natriumamalgam (von $1^1/_2$ %) (SCHENK, MICHAELIS, *B.* 21, 1501). Man zieht das Produkt mit Benzol aus und verdunstet die Benzollösung bei 100° unter vermindertem Druck. — Durchsichtige Krystalle (aus $CHCl_3$). Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in glänzenden Krystallen, die an der Luft rasch zerfallen. Schmelzp.: 169°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol und $CHCl_3$, leicht in verdünnter HCl. Wird durch Erwärmen mit HCl zersetzt. Beim Erhitzen mit PCl_3 auf 120° entsteht Dimethylamidophosphenylchlorid $N(CH_3)_2.C_6H_4.PCl_2$.

Quecksilberphenyloxydhydrat $C_6H_6HgO = (C_6H_5)Hg.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Quecksilberphenylchlorid mit Silberoxyd und Alkohol (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 183). — Kleine, rhombische Prismen (aus Alkohol). Wird bei 160° teigig, schmilzt aber selbst bei 200° nicht vollständig. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem, sowie in Alkohol und Benzol. Reagirt stark alkalisch, treibt Ammoniak aus und zieht CO_2 aus der Luft an.

Quecksilberphenylchlorid $C_6H_5.Hg.Cl$. *Bildung.* Bei Einwirkung von wenig Chlor auf Quecksilberphenyl; beim Erhitzen von $Hg(C_6H_5)_2$ mit $HgCl_2$ und Alkohol auf 100°; aus $Hg(C_6H_5)_2$ und PCl_3 bei 180°, neben $C_6H_5.PCl_2$ (D., O., *A.* 154, 112). — Rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 250°. Kaum löslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Benzol, etwas mehr bei Siedehitze.

Bromid $C_6H_5.HgBr$. *Bildung.* Aus $Hg(C_6H_5)_2$ und Brom (D., O.). — Rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 275—276° (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 186). Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in siedendem Benzol. Zerfällt, bei längerem Kochen mit alkoholischem Schwefelkalium, in Bromkalium, $Hg(C_6H_5)_2$ und HgS.

Jodid $C_6H_5.HgJ$. *Darstellung.* Zu einer kalten Lösung von Quecksilberphenyl in CS_2 wird allmählich eine Auflösung von (2 Atomen) Jod in CS_2 gegossen (DREHER, OTTO). — Rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 265—266°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, CS_2 u. s. w., leichter in heifsem Benzol und noch leichter in heifsem Schwefelkohlenstoff. Zerfällt durch Natriumamalgam in $Hg(C_6H_5)_2$, Quecksilber und Jodnatrium.

Cyanid $C_6H_5.Hg.CN$. *Bildung.* Aus $Hg(C_6H_5)_2$, $Hg(CN)_2$ und Alkohol bei 120° (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 181). — Lange, feine, rhombische Prismen. Schmelzp.: 203—204°. Etwas löslich in siedendem Wasser, leichter in siedendem Alkohol oder Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 120°, in Ameisensäure, NH_3 und $HgCl_2$. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird Kaliumcyanat gebildet: $C_6H_5.Hg.CN + KOH = C_6H_6 + K.CNO + Hg$. Jod wirkt nach der Gleichung: $C_6H_5.Hg.CN + J_2 = C_6H_5.HgJ + CNJ$.

Rhodanid $C_6H_5.Hg.SCN$. *Bildung.* Aus $Hg(C_6H_5)_2$ und $Hg(CNS)_2$ (OTTO). — Kleine Täfelchen. Schmelzp.: 226—227°. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol oder Benzol.

Nitrat $C_6H_5.Hg.NO_3$. *Darstellung.* Man kocht das Chlorid mit Alkohol und $AgNO_3$ (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 180). — Rhombische Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 165—168°. Etwas löslich in kochendem Alkohol oder Benzol. Wird durch koncentrirte Salpetersäure in Benzol und $Hg(NO_3)_2$ zerlegt.

Formiat $C_7H_6HgO_2 = CHO_2.Hg.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Quecksilberphenyl und koncentrirter Ameisensäure (D., O., *A.* 154, 118). — Kleine Täfelchen. Schmelzp.: 171°.

Acetat $C_8H_8HgO_2 = C_2H_3O_2.Hg.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Quecksilberphenyl mit Eisessig (D., O.). $Hg(C_6H_5)_2 + C_2H_4O_2 = C_6H_6 + C_6H_5Hg.C_2H_3O_2$. Aus Quecksilberphenyl und Quecksilberacetat bei 120°; aus Phenylquecksilberjodid und Silberacetat (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 179). — Kleine, schiefrhombische Prismen. Schmelzp.: 148 bis 149° (*J. pr.* [2] 1, 186). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, in Benzol und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Quecksilber, Kohle, Essigsäure, Essig-

säureanhydrid, Benzol, Diphenyl. Zerfällt beim Behandeln, in wässeriger Lösung, mit Natriumamalgam in Quecksilber, Benzol und Essigsäure. Beim Erwärmen mit Jod werden HgJ_2, C_6H_5J und Essigsäure gebildet. Salzsäure, verdünnte H_2SO_4 oder H_2S bewirken Spaltung in Essigsäure, Benzol und $HgCl_2$ (resp. $HgSO_4$, HgS).

Propionat $C_9H_{10}HgO_2 = C_3H_5O_2.Hg.C_6H_5$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 165 bis 166° (D., O.).

Myristinat $C_{20}H_{32}HgO_2 = C_{14}H_{27}O_2.Hg.C_6H_5$. Kleine Schüppchen (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 185).

Carbonat $C_{13}H_{10}Hg_2O_3 = CO_3(C_6H.Hg)_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Ag_2CO_3 (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 181). — Kleine Nadeln, sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Zersetzt sich beim Schmelzen.

2. **Quecksilbertolyle** $C_{14}H_{14}Hg = (CH_3.C_6H_4)_2Hg$. a. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Bromtoluol, Natriumamalgam und Essigäther (LADENBURG, *A.* 173, 162). — Grofse, trikline Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 107°.

Chlorid $C_7H_7.HgCl$. *Bildung.* Aus o-Quecksilbertolyl und $HgCl_2$ (MICHAELIS, GENZKEN, *A.* 242, 180). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145—146°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol.

b. m-Derivat. **Chlorid** $CH_3.C_6H_4.HgCl$. *Bildung.* Beim Kochen des m-Tritolylstibinsalzes $(C_7H_7)_3Sb.HgCl_2$ mit Alkohol (MICHAELIS, GENZKEN, *A.* 242, 185). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol.

c. p-Derivat. *Darstellung.* Aus p-Bromtoluol und Natriumamalgam, bei Gegenwart von Essigäther (OTTO, DREHER, *A.* 154, 171). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 238° (LADENBURG, *A.* 173, 163). Wenig löslich in kaltem Weingeist, leichter in heifsem Benzol, CS_2. Destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Liefert mit $KMnO_4$ das Oxydhydrat $C_7H_7.Hg.OH$ (OTTO, *J. pr.* [2] 29, 137).

Chlorid $C_7H_7.HgCl$. Seide- oder perlmutterglänzende Schüppchen. Schmelzp.: 232—233° (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 185). Schwer löslich in heifsem Alkohol, leichter in siedendem Benzol.

Jodid $C_7H_7.HgJ$. Rombische Täfelchen. Schmelzp.: 220° (D., O.).

Acetat $C_9H_{10}HgO_2 = C_2H_3O_2.Hg.C_7H_7$. Kleine, rhombische Prismen. Schmelzp.: 153° (D., O.). In kaltem Wasser so gut wie unlöslich.

Bei der Behandlung von Benzylbromid $C_6H_5.CH_2Br$ mit Natriumamalgam und Essigäther entsteht kein Quecksilberbenzyl (DREHER, OTTO, *A.* 154, 175; *J. pr.* [2] 1, 184).

3. **Quecksilberxylyl** $C_{16}H_{18}Hg = Hg[C_6H_3(CH_3)_2]_2$. a. o-Derivat. *Bildung.* Aus Brom-o-Xylol und Natriumamalgam (JACOBSEN, *B.* 17, 2374). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in Aether und in heifsem Alkohol, leicht in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol

b. m-Derivat. *Bildung.* Aus Brom-m-Xylol und Natriumamalgam bei 140—150° (WELLER, *B.* 20, 1719). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 169—170°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

c. p-Derivat. *Bildung.* Aus Brom-p-Xylol und Natriumamalgam (JACOBSEN, *B.* 14, 2112). — Harte, derbe, durchsichtige Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 123°. Liefert bei der Destillation Dixylyl. Schwer löslich in Aether und heifsem Alkohol, sehr leicht n $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

4. p-**Quecksilbernormalpropylbenzol** $C_{18}H_{22}Hg = Hg(C_6H_4.C_3H_7)_2$. *Bildung.* Aus p-Bromnormalpropylbenzol $C_6H_4Br.C_3H_7$ und Natriumamalgam (R. MEYER, *J. pr.* [2] 34, 103). — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 109—110°.

5. **Quecksilbercymyl** $C_{20}H_{26}Hg = Hg(C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Bromcymol, Natriumamalgam und Essigäther (PATERNÒ, COLOMBO, *B.* 10, 1749). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Sublimirbar.

6. **Quecksilberpentamethylphenyl** $C_{22}H_{30}Hg = Hg[C_6(CH_3)_5]_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Brompentamethylbenzol $C_6Br(CH_3)_5$ mit Natriumamalgam (JACOBSEN, *B.* 22, 1220). — Kleine Prismen (aus heifsem Xylol). Schmelzp.: 266°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Xylol.

7. **α-Quecksilbernaphtyl** $C_{20}H_{14}Hg = Hg(C_{10}H_7)_2$. *Darstellung.* Man löst α-Bromnaphtalin in Xylol, setzt $^1/_{10}$ vom Volumen des Bromnaphtalins Essigäther und dann teigiges Natriumamalgam hinzu und kocht am Kühler. Die heifs filtrirte Flüssigkeit

setzt beim Erkalten reines Quecksilbernaphtyl ab (OTTO, *A.* 147, 167; 154, 188). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 243°. Spec. Gew. = 1,929 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). Siedet nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, kaltem Benzol und Aether, leicht in heifsem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl, HBr oder HJ, in Naphtalin und $HgCl_2$ (resp. $HgBr_2$ oder HgJ_2). Jodäthyl wirkt bei 100° nicht ein. Verbindet sich mit $HgBr_2$, HgJ_2 aber nicht mit $HgCl_2$. Mit Jod entsteht zunächst Quecksilbernaphtyljodid und dann Jodquecksilber. $Hg(C_{10}H_7)_2 + J_2 = Hg(C_{10}H_7)J + C_{10}H_7J$ und $Hg(C_{10}H_7)J + J_2 = HgJ_2 + C_{10}H_7J$. Mit Thionylchlorid $SOCl_2$ entsteht β-Chlornaphtalin.

Quecksilbernaphtylchlorid $C_{10}H_7.HgCl$. Seideglänzende Täfelchen. Schmelzp.: 187—188° (OTTO, *J. pr.* [2] 1, 185).

Bromid $(C_{10}H_7)HgBr$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Quecksilbernaphtyl; beim Erhitzen von $Hg(C_{10}H_7)_2$ mit $HgBr_2$ auf 120—130° (OTTO). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 195—196°. Unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$, C_6H_6 und CS_2.

Jodid $(C_{10}H_7)HgJ$. Atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 185° (OTTO). Löslichkeit wie bei $Hg(C_{10}H_7)Br$. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Quecksilbernaphtyl über. $2C_{10}H_7.HgJ + 2Na = Hg(C_{10}H_7)_2 + 2NaJ + Hg$.

Acetat $C_{12}H_{10}HgO_2 = C_{10}H_7.Hg.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Quecksilbernaphtyl mit Eisessig (OTTO). $Hg(C_{10}H_7)_2 + C_2H_4O_2 = C_{10}H_8 + C_{10}H_7.Hg.C_2H_3O_2$. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Eisessig, Alkohol, CS_2, Benzol, $CHCl_3$, weniger in Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Salzsäure, leicht in Naphtalin und Essigsäure. $C_{10}H_7.Hg.C_2H_3O_2 + 2HCl = C_{10}H_8 + C_2H_4O_2 + HgCl_2$. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entstehen Quecksilber, Naphtalin und Essigsäure. Alkoholisches Schwefelammonium erzeugt erst einen weifsen, unlöslichen Niederschlag und beim Erwärmen Schwefelquecksilber: $C_{10}H_7.Hg.C_2H_3O_2 + H_2S = HgS + C_{10}H_8 + C_2H_4O_2$.

Butyrat $C_{14}H_{14}HgO_2 = C_4H_7O_2.Hg.C_{10}H_7$. Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 200° (O.). Löslich in heifsem Wasser.

B. Zinnverbindungen.

Phenylverbindungen. Zinntriäthylphenyl $C_{12}H_{20}Sn = Sn(C_2H_5)_3(C_6H_5)$. *Bildung.* Ein Gemenge von Zinntriäthyljodür und Brombenzol wird mit Aether verdünnt und dann mit Natrium erhitzt (LADENBURG, *A.* 159, 251). — Flüssig. Siedep.: 254°; spec. Gew. = 1,2639 bei 0°. Leicht löslich in Aether und absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischer Silbernitratlösung, in Diphenyl $C_{12}H_{10}$, Zinntriäthylnitrat und metallisches Silber. Jod bildet Jodbenzol und Zinntriäthyljodür. $Sn(C_2H_5)_3(C_6H_5) + J_2 = Sn(C_2H_5)_3J + C_6H_5J$. Rauchende Salzsäure bewirkt Spaltung in Benzol und Zinntriäthylchlorür. Verbindet sich direkt mit Zinnchlorid zu

Zinnäthylphenylchlorid $C_8H_{10}SnCl_2 = Sn(C_2H_5)(C_6H_5)Cl_2$. — $SnCl_4 + Sn(C_2H_5)_3(C_6H_5) = Sn(C_2H_5)(C_6H_5)Cl_2 + Sn(C_2H_5)_2Cl_2$. *Darstellung.* Man trennt beide Chloride durch Erwärmen mit kleinen Mengen verdünnter Salzsäure, wodurch zunächst hauptsächlich Zinndiäthylchlorid in Lösung geht. — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 45°. Schwer löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure, leicht in absolutem Alkohol und in Aether.

Zinndiphenylverbindungen (ARONHEIM, *A.* 194, 145). Der Ausgangspunkt aller Zinndiphenylverbindungen ist das Zinndiphenylchlorid $Sn(C_6H_5)_2Cl_2$, das man durch Behandeln von Quecksilberphenyl mit Zinnchlorid darstellt. Anhaltendes Erhitzen von Zinnchlorid mit Benzol auf Dunkelrothgluth liefert nur Diphenyl. $SnCl_4 + 2C_6H_6 = C_{12}H_{10} + SnCl_2 + 2HCl$.

Oxyd $C_{12}H_{10}SnO = (C_6H_5)_2SnO$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid oder Oxychlorid mit Alkali. — Nicht flüchtiges Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien, verdünnten Säuren. Wird von koncentrirter HBr (oder HCl) gelöst, unter Bildung von Bromid. Zerfällt, mit Jodwasserstoffgas, in Benzol und SnJ_4. Verbindet sich nicht mit HCl oder H_2S.

Chlorid $C_{12}H_{10}NnCl_2 = (C_6H_5)_2SnCl_2$. *Darstellung.* Man erwärmt das Oxychlorid im Salzsäurestrome auf 45° und krystallisirt das Produkt aus Ligroïn um. — Trikline Prismen. Schmelzp.: 42°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 333—337°. In jedem Verhältniss löslich in Aether, leicht in Alkohol und Ligroïn. Löst sich in Wasser unter theilweiser Zersetzung. Geht, beim Erwärmen mit Wasser, in Oxychlorid über. Beim Behandeln mit HBr oder HJ entstehen Chlorobromid oder Chlorojodid. Koncentrirte Salzsäure bewirkt bei 100° eine glatte Spaltung in Benzol und $SnCl_4$. Natriumamalgam bildet, bei der Einwirkung auf eine ätherische Lösung von Zinndiphenylchlorid, Zinn-

triphenylchlorid. Mit salpetriger Säure entsteht das Chlorid $Sn(C_6H_5)_3Cl$, neben wenig Nitrosobenzol.

Oxychlorid $C_{12}H_{11}SnClO = (C_6H_5)_2SnCl(OH)$. *Darstellung.* 150 g Quecksilberdiphenyl und 150 g Zinnchlorid werden mit Ligroïn überdeckt und das Gemenge 12 Stunden lang am Kühler gekocht. Man lässt erkalten, filtrirt, zieht den Rückstand mit Ligroïn aus, destillirt das Ligroïn bei höchstens 150—160° ab und giefst den Rückstand, allmählich und unter Kühlung, in etwa $^1/_2$ l Wasser. Man schüttelt, bis die Ligroïnschicht farblos ist, hebt die wässerige Schicht ab und erwärmt sie auf 85—90°. Sobald auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein weifses Pulver erscheint, giefst man die wässerige Schicht ab. Zurück bleibt öliges, bald erstarrendes Zinndiphenylchlorid. Die wässerige Schicht wird 2 Stunden lang auf 85—90° erwärmt, dann fällt ein Gemisch des Chlorids und Oxychlorids aus, das man abfiltrirt. Nach 2 weiteren Stunden fällt ziemlich reines Oxychlorid nieder. Der letzte Niederschlag, der wieder nach 2 stündigem Erwärmen erscheint, besteht aus Oxyd, Oxychlorid und Zinnoxyd. Den ersten und dritten Niederschlag führt man durch Erwärmen mit Salzsäuregas in Zinndiphenylchlorid über. Der zweite Niederschlag, wird durch Waschen mit Alkohol und längere Berührung mit Wasser, in reines Oxychlorid übergeführt. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 187°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, Alkohol u. s. w., in verdünnten Säuren und Alkalien. Geht, bei gelindem Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure, in Chlorid über. Schwefelwasserstoff ist ohne Wirkung. Koncentrirte Salpeter- oder Schwefelsäure bewirken totale Zersetzung.

Chlorobromid $C_{12}H_{10}SnClBr = (C_6H_5)_2SnClBr$. *Bildung.* Beim Behandeln des Chlorids oder besser Oxychlorides mit Bromwasserstoffgas (A.). — Krystalle. Schmelzp.: 39°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn. Scheidet sich aus diesen Lösungen ölig aus. Wird durch Wasser zersetzt.

Bromid $C_{12}H_{10}SnBr_2 = (C_6H_5)_2SnBr_2$. Krystalle. Schmelzp.: 38°.

Jodid $C_{12}H_{10}SnJ_2 = (C_6H_5)_2SnJ_2$. *Bildung.* Aus dem Oxyd und HJ, doch wird das entstandene Jodid gleich weiter in Benzol und SnJ_4 gespalten.

Chlorojodid $C_{12}H_{10}SnClJ = (C_6H_5)_2SnClJ$. *Bildung.* Aus dem Oxychlorid und Jodwasserstoffgas. Lässt sich leichter darstellen durch Ueberleiten von trockenem Jodwasserstoffgas über Zinndiphenylchlorid. — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 69°. Die Lösungen in Aether, CS_2, Ligroïn werden bei längerem Erhitzen tolal zerstört, unter Abscheidung von SnJ_4.

Diäthyläther $C_{16}H_{20}SnO_2 = (C_6H_5)_2Sn(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Digeriren einer ätherischen Lösung des Chlorids mit Natriumäthylat oder besser beim Eintragen von Natrium in eine Lösung des Chlorids in absolutem Alkohol. — Kleine, würfelartige Krystalle (beim Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 124° (A.). Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich mit Wasser ungemein leicht in Alkohol und Zinndiphenyloxyd.

Zinntriphenylverbindungen (Aronheim, *A.* 194, 171). **Zinntriphenylchlorid** $C_{18}H_{15}SnCl = Sn(C_6H_5)_3Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Zinndiphenylchlorid. Beim Erhitzen des Chlorids im Ammoniakgase auf 100—200°. Alkohol zieht dann Zinntriphenylchlorid und $SnCl_4$ aus, während Oxychlorid zurückbleibt. Letzteres wahrscheinlich gebildet aus vorher entstandenem $Sn(C_6H_5)_2Cl(NH_2)$. — $3Sn(C_6H_5)_2Cl_2 = 2Sn(C_6H_5)_3Cl + SnCl_4$. — $Sn(C_6H_5)_2Cl_2 + 2NH_3 = (C_6H_5)_2SnCl(NH_2) + NH_4Cl$ und $(C_6H_5)_2SnCl(NH_2) + H_2O = (C_6H_5)_2SnCl(OH) + NH_3$. — *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von $Sn(C_6H_5)_2Cl_2$ in (4—5 Thln.) Eisessig mit einer Lösung von Natriumnitrit und fällt, nach mehrstündigem Stehen, mit Wasser. Es entsteht ein gallertartiger Niederschlag von $Sn(C_6H_5)_3Cl$, während in der Essigsäure etwas Nitrosobenzol gelöst bleibt (Aronheim, *B.* 12, 509). — Grofse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 106°.

Oxydhydrat $C_{18}H_{16}SnO = (C_6H_5)_3Sn.OH$. *Bildung.* Die alkoholische Lösung des Chlorids giebt mit Ammoniak einen gallertartigen Niederschlag, der, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, ein bei 117—118° schmelzendes Pulver $(C_6H_5)_3Sn(OH) + 1^1/_2 H_2O$ bildet. Hält bei 120° noch $^1/_2 H_2O$ zurück. — Das Hydrat ist in heifsem Wasser leicht löslich und giebt mit Säuren krystallisirende Salze.

C. Aromatische Bleiverbindungen.

1. Phenylverbindungen. **Bleidiphenylchlorid** $C_{12}H_{10}PbCl_2 = (C_6H_5)_2PbCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Chlor auf die Oberfläche einer Lösung von Bleitetraphenyl in CS_2 (Polis, *B.* 20, 3332). Aus Bleidiphenylnitrat und KCl (P.). — Pulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

Oxyd $C_{12}H_{10}PbO$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen einer Lösung von Bleidiphenylnitrat in siedende Natronlauge (P., *B.* 20, 3332). — Unschmelzbares Pulver. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in Säuren.

Bleidiphenylnitrat $C_{12}H_{10}PbN_2O_6 + 2H_2O = (C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Durch allmähliches Eintragen von Bleitetraphenyl in kochende Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (POLIS, *B.* 20, 720). — Kleine Blättchen (aus Wasser). Verpufft, beim Erhitzen, vor dem Schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $(C_6H_5)_2Pb(NO_3).OH$. *Bildung.* Beim Fällen des Nitrates mit NH_3. — Pulver. — $C_{12}H_{10}PbBr_2$. *Bildung.* Durch Fällen des Nitrates mit KBr. — Pulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. — $C_{12}H_{10}PbJ_2$. *Bildung.* Aus dem Nitrat und HJ oder durch Versetzen einer Lösung von Bleitetraphenyl in $CHCl_3$ mit einer Lösung von Jod in $CHCl_3$ (POLIS, *B.* 20, 721). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 101—103°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{12}H_{10}Pb.CrO_4$. Gelber Niederschlag. — $(C_{12}H_{10}Pb)_3(PO_4)_2$. Flockiger Niederschlag (P., *B.* 20, 3335). — Formiat $C_{12}H_{10}Pb(CHO_2)_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Bleitetraphenyl mit koncentrirter Ameisensäure (P., *B.* 20, 3334). — Kleine, glänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung. — Acetat $C_{12}H_{10}Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Lange Prismen. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 195°. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Essigsäure und Bleidiphenylchlorid. — Carbonat $(C_{12}H_{10}Pb.OH)_2.CO_3$. Pulveriger Niederschlag, erhalten aus der Lösung eines Bleidiphenylsalzes und Soda. — Cyanid $C_{12}H_{10}Pb(OH).CN$. Pulveriger Niederschlag. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Rhodanid $C_{12}H_{10}Pb(CNS)_2$. Flockiger Niederschlag. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich in Lösungsmitteln. — Sulfid $C_{12}H_{10}PbS$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Einleiten von H_2S in eine Lösung von Bleidiphenylacetat in essigsäurehaltigem Wasser (P., *B.* 20, 3335). Krystallisirt (aus Alkohol + Benzol) in kleinen, hellgelben Prismen, die sich bei 80—90° zersetzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Zerfällt, bei der Destillation, in PbS und Diphenyl.

Bleitetraphenyl $C_{24}H_{20}Pb = Pb(C_6H_5)_4$. *Bildung.* Bei 60stündigem Kochen von 500 g Brombenzol mit 500 g gepulvertem Bleinatrium (mit 8% Na) und 20 ccm Essigäther (POLIS, *B.* 20, 717, 3331). Man destillist von der abfiltrirten Flüssigkeit das Brombenzol, im Vakuum ab und krystallisirt den Rückstand aus Benzol um. — Kleine Nadeln. Tetragonale Prismen (ARZRUNI, *B.* 20, 3331). Schmelzp.: 224—225°; spec. Gew. = 1,5298 bei 20°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Eisessig, leichter in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Zersetzt sich von 270° an; bei 300° wird Blei abgeschieden. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 230° entstehen Chlorbenzol und $PbCl_2$. Wird durch kochende Salpetersäure in das Nitrat $(C_6H_5)_3Pb(NO_3)_2$ umgewandelt. Mit Jod entsteht $(C_6H_5)_2PbJ_2$. Wird von Chlorblei bei 230° nicht angegriffen.

2. p-Tolylverbindnngen. Bleiditolylchlorid $C_{14}H_{14}Cl_2Pb = Cl_2Pb(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von trockenem Chlor über eine Lösung von p-Bleitetratolyl in CS_2 (POLIS, *B.* 21, 3425). — Pulver. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. — $Br_2.Pb(C_7H_7)_2$. Gleicht dem Chlorid. — $J_2.Pb(C_7H_7)_2$. Gelbes Pulver, zersetzt sich vor dem Schmelzen. — $S.Pb(C_7H_7)_2$. Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol + Benzol). Bräunt sich bei 90°. Schmilzt bei 98°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Beim Erhitzen entweicht p-Ditolyl. — $(NO_3)_2.Pb(C_7H_7)_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim allmählichen Einschütten von p-Bleitetratolyl in kochend gehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (POLIS). — Mikroskopische Nädelchen. Schwer löslich in salpetersäurehaltigem Wasser und in Alkohol. Beim Sieden mit Wasser entsteht das basische Nitrat $NO_3(OH).Pb(C_7H_7)_2$ als ein amorphes Pulver. Dasselbe wird leichter erhalten durch Fällen des neutralen Nitrats mit NH_3. — $CrO_4.Pb(C_7H_7)_2$. Gelber, pulveriger Niederschlag. — Diformiat $(CHO_2)_2.Pb(C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Bleitetratolyl in siedende Ameisensäure (POLIS). — Nadeln. Zersetzt sich bei 233°, ohne zu schmelzen. — Diacetat $(C_2H_3O_2)_2.Pb(C_7H_7)_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln (aus essigsäurehaltigem Wasser). Das entwässerte Salz schmilzt bei 183,5°.

p-Bleitetratolyl $C_{28}H_{28}Pb = Pb(C_6H_4.CH_3)_4$. *Bildung.* Bei 50stündigem Kochen von 120 g p-Bromtoluol mit 300 g Bleinatrium (mit 8% Na), 40 g Toluol und 4 ccm Essigäther (POLIS, *B.* 20, 721). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 239—240°; spec. Gew. = 1,4329 bei 20°. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 200° in $PbCl_2$ und Chlortoluol zersetzt. Kochende koncentrirte Salpetersäure erzeugt Bleiditolylnitrat und Nitrotoluol.

REGISTER.

REGISTER.

Bei der Benutzung des Registers ist Folgendes zu berücksichtigen. Bei Verbindungen eines Radikals mit Elementen ist das Element stets an das Ende des Namens gesetzt; bei Substitutionsprodukten geht das substituirende Element voran. C_2H_5J = Aethyljodid (nicht Jodäthyl); $C_2H_4Cl_2$ = Aethylenchlorid; C_2H_3Cl = Chloräthylen.

Sind mehrere Atome Wasserstoff in einer Verbindung durch Elemente oder Radikale vertreten, so erfolgt die Bezeichnung nach der Reihenfolge: Fl, Cl, Br, J, CN, NO_2, NH_2, Azo-, Oxy-, Thio-, Sulfo. $C_2H_4Cl.NO_2$ = Chlornitroäthan.

Schwefelverbindungen, welche durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel von sauerstoffhaltigen Körpern deriviren, sind stets Thioverbindungen benannt. Die Bezeichnung Sulfo- wurde für alle Schwefelsäurederivate reservirt.

Kommen in einer Verbindung mehrere Radikale vor, so wird immer das kohlenstoffärmere voran gestellt, und zwar stets das Alkoholradikal (C_nH_m) vor das Säureradikal ($C_nH_mO_o$). Bei Radikalen mit gleichem Kohlenstoffgehalt geht das wasserstoffärmere voran. $NH(C_3H_5).C_3H_7$ = Allylpropylamin. Bei isomeren Radikalen (Normal-Butyl, Isobutyl) kommt erst das primäre, dann das sekundäre und schliefslich das tertiäre Radikal. In zweifelhaften Fällen wird nach dem Alphabete geordnet.

Die Ester der Säuren suche man bei den Säuren. Nur solche Ester, die nicht bei den Säuren beschrieben sind, finden sich im Register.

Die Bezeichnung Mono ist, so weit es thunlich war, weggelassen. Die Bezeichnungen Alpha, Beta u. s. w. sind nicht bei der Einreihung der Namen ins Register berücksichtigt worden.

Die Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Chlor-, Brom- oder Jodsäuren sind unter Chlor-, Brom- oder Jodsäuren zu suchen, z. B. Trichlorbuttersäure unter Chlorbuttersäure.

Berichtigungen.

Bd. I. Seite 42 Zeile 6 v. u. statt: Spec. Gew. lies: Spec. Vol.

„ I. „ 203 „ 1 v. u. „ $CH_3.CH_2.CHBr$ lies: $CH_3.CH:CHBr$.

„ I. „ 334 „ 13 v. u. „ $(C_nH_{2n-1}O)_2$ lies: $(C_nH_{2n-1}O_2)_2$.

„ I. „ 421 „ 20 v. o. „ 75 mm lies: 15 mm.

„ I. „ 931 „ 2 v. o. „ 200^0 lies: 240^0.

„ I. „ 1099 „ 2 v. u. „ *A.* 14, . . . lies: *B.* 14, . . .

„ I. „ 1215 Kolonne III Zeile 22 v. o. statt: Aluminiumäthyl 1706 lies: Aluminiumäthyl 1206.

„ I. „ 1220 „ I Zeile 26 v. o. statt: Diaectylendicarbonsäure 336 lies: Diacetylendicarbonsäure 636.

„ I. „ 1229 „ III statt: Nitroprussidwasserstoff 1113 lies: 1123.

„ I. „ 1232 „ I Zeile 29 v. o. statt: Propio-imidoäthyläther 1167 lies: . . . 1176.

„ II. „ 26 Zeile 23 v. u. statt: Brombenzol lies: Benzylbromid.

„ II. „ 55 „ 29 v. o. „ 241^0 lies: $24{,}1^0$.

„ II. „ 179 „ 18 v. o. in der Formel statt: C_5H_5 lies: C_6H_5.

„ II. „ 410 „ 3 v. u. „ $C_{14}H_{11}N$ lies: $C_{14}H_{11}N =$.

„ II. „ 457 „ 1 v. o. „ der Aethyläther lies: der Methyläther.

„ II. „ 460 „ 6 v. u. „ Phenylharnstoff lies: Phenylenharnstoff.

„ II. „ 504 „ 1 v. u. „ Thiphenol lies: Thiophenol.

„ II. „ 505 „ 12 v. u. „ alkoholische lies: alkalische.

„ II. „ 532 „ 5 v. u. „ $(CH_3)_4.C_6H_4.SH$ lies: $(CH_3)_4.C_6H.SH$.

„ II. „ 803 Die Abschnitte: Benzylamidobenzoësäure und Benzylformylamidobenzoësäure gehören auf Seite 795.

„ II. „ 854 Zeile 19 v. o. statt: $C_{10}H_{18}N_2$ lies: $C_{16}H_{18}N_2$.

„ II. „ 926 „ 19–20 v. u. Der Satz: Liefert bei der Oxydation durch $KMnO_4$ . . . gehört auf Seite 927 Zeile 2 von oben.

„ II. „ 1000 „ 20—23 v. o. ist zu streichen.

„ II. „ 1039 „ 5 v. o. statt: Di-dinitrophenylbenzidin u. s. w. lies: Dinitrodiphenylbenzidin $C_{24}H_{18}N_4O_4 = C_{12}H_8(NH.C_6H_4.NO_2)_2$.

„ II. „ 1039 „ 6 v. o. „ o-Chlordinitrobenzol lies: o-Chlornitrobenzol.

„ II. „ 1062 „ 2 v. u. statt: o-Toluylcarbonsäure (o-Toluylameisensäure) lies: m-Toluylcarbonsäure (m-Toluylameisensäure).

„ II. „ 1084 „ 13 v. u. „ Alkohol lies: kalten Alkalien.

„ II. „ 1103 „ 22 v. o. „ m-Diphenylketoncarbonsäure lies: m-Diphenylenketoncarbonsäure.

„ II. „ 1103 „ 12 v. u. „ 217^0 lies: 227^0.

„ II. „ 1211 „ 23 u. 24 v. o. statt: $5^1/_2H_2O$ lies: $3^1/_2H_2O$.

„ II. „ 1215 „ 9 v. u. statt: $+ H_2O$ lies: $+ {}^1/_3H_2O$.

„ II. „ 1216 „ 17 v. u. „ 125^0 lies: $12{,}5^0$.

„ II. „ 1275 „ 11 v. o. „ 95^0 lies: 196^0.

„ II. „ 1333 „ 19—25 v. o. ist zu streichen.

„ II. „ 1351 Kolonne III statt: Dioxindol 138 lies: Dioxindol 1038.

„ II. „ 1355 „ III zwischen Zeile 23 u. 24 v. o. einschalten: Mekonsäure 1301.

„ II. „ 1363 mittlere Kolonne statt: Triphenylessigsäure 95 lies: 945.

„ III. „ 70 Zeile 21 v. u. statt: $CH_3.C_6H_4.C(NO):C(NO).C_6H_4.CH_3$ lies: $C_6H_5.CO.C(NO):C(NO).CO.C_6H_5$ (S. 150).

„ III. „ 85 „ 25 v. o. „ $CO:CH_3:CH_3:CH_3$ lies: $CO:CH_3:CH_3:CH_3:CH_3$.

„ III. „ 89 „ 6 v. u. „ $\alpha\beta$-Dibromzimmtsäure lies: β-Dibromzimmtsäure.

„ III. „ 109 „ 21 v. u. „ Oxyphenybenzylketon lies: Oxyphenylbenzylketon.

d. III. Seite 113 Zeile 30 v. u. statt: 1 Thl. Essigsäure und 3 Thle. Salpetersäure lies: 3 Thle Essigsäure und 1 Thl. Salpetersäure.
„ III. „ 187 „ 3 v. o. „ 205 lies: 203.
„ III. „ 187 „ 13 u. 14 v. u. statt: 202 lies: 200.
„ III. „ 191 „ 2 v. u. statt: 307 lies: 312.
„ III. „ 207 „ 16 u. 17 v. u. sind zu streichen.
„ III. „ 223 „ 8 9 v. o. statt: $C_{20}H_{12}O_{11} = C_{14}H_8O_4 + C_6H_{12}O_6 + H_2O$ lies: $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6$ (LIEBERMANN, GRÄBE, *A. Spl.* 7, 296).
„ III. „ 235 „ 13 v. o. statt: in die kochende Lösung von 1 Thl. Anthragallol in 5 Thln. Eisessig lies: in ein kochendes Gemisch aus 1 Thl. Anthragallol, 5 Thln. Zinn und 40 Thln. Eisessig.
„ III. „ 271 „ 5 v. o. statt: BRÜHL, *B.* 21, 469 lies: BREDT, *A.* 226, 261.
„ III. „ 427 zwischen Zeile 28 u 29 v. u. ist einzuschalten: G. SCHULTZ, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl. Bd. I, 1886 Bd. II, Lief. 1—6. — G. SCHULTZ, P. JULIUS, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe. Berlin 1888.
„ III. „ 538 Zeile 24 v. u. statt: E.HBr lies: E.HBr + $2H_2O$.
„ III. „ 543 „ 12 u. 20 v. u. statt: Harmalinsäure lies: Harminsäure.
„ III. „ 637 „ 9 v. o. ist einzuschalten: Beim Glühen von Succinimid mit Zinkstaub oder beim Ueberleiten von Succinimiddämpfen mit Wasserstoff über erhitzten Platinschlamm (BELL, *B.* 13, 877). Das Chlorid C_4Cl_7N (s. Bd. I, S. 1000) wird von Zinkstaub (und HCl) zu Tetrachlorpyrrol reducirt (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 554).
„ III. „ 637 „ 27—28 v. u. Der Satz: „Beim Einleiten . . . $(C_4H_5N)_3$.HCl aus" ist zu streichen.
„ III. „ 650 „ 21 v. u. statt: *G.* 21, lies: *B.* 21.
„ III. „ 659 „ 15 v. o. „ 42° lies: 52°.
„ III. „ 672 „ 19 v. u. „ Natriumäthylat lies: Natriummethylat.
„ III. „ 672 „ 26 v. o. „ + $(C_5H_5NO).PtCl_4$ . . . lies: + $(C_5H_5NO)_2.PtCl_4$ . . .
„ III. „ 686 „ 2 v. o. „ 76 lies: 73.
„ III. „ 691 „ 6—7 v. u. statt: 1 : 3 : 4 : 5 lies: 1 : 2 : 3 : 4.
„ III. „ 711 „ 13 v. u. statt: $^1/_2 H_2O$ lies: $1 H_2O$.
„ III. „ 713 „ 25 v. u. „ α- lies: a-.
„ III. „ 714 „ 9 v. u. „ $6H_2O$ lies: $12H_2O$.
„ III. „ 715 „ 12 v. o. „ 207° lies: 307°.
„ III. „ 723 „ 22 v. u. „ Stibazol lies: Stilbazol.
„ III. „ 736 „ 22 v. u. „ Dimethylindolarbonsäure lies: Dimethylindolcarbonsäure.
„ III. „ 747 „ 31 v. o. „ Py2-(α-)Bromchinolin lies: Py4-(γ-)Bromchinolin.
„ III. „ 761 „ 9 v. o. „ Tribromthallin $C_{10}H_{10}Br_3NO = C_9H_7Br_3NO.CH_3$ lies: Tribromchinanisol $C_{10}H_6Br_3NO = C_9H_3Br_3N.OCH_3$.
„ III. „ 876 „ 16 v. o. „ $C_{20}H_{18}N_4O_2 = C_{20}H_{18}N_2(NO)_2$ lies: $C_{10}H_{18}N_4O_2 = C_{10}H_{18}N_2(NO)_2$.
„ III. „ 878 „ 3 u. 2 v. u. statt: welche bis jetzt nicht durch lies: welche nicht nur durch.
„ III. „ 878 „ 1 v. u. statt: sondern durch lies: sondern auch durch.
„ III. „ 940 „ 5 v. u. lies: Isopropylphenylhydrazin.
„ III. „ 954 „ 7 v. o. statt: Antypyrinalloxan lies: Antipyrinalloxan.
„ III. „ 1027 „ 26 v. o. „ Methylphenylpyrozol lies: Methylphenylpyrazol.
„ III. „ 1031 „ 13 v. u. „ Base $C_{17}H_{24}N_2$ lies: Base $C_{17}H_{24}N_2$ s. S. 96.
„ III. „ 1036 „ 26 v. u. „ Diamidodiphenyl lies: Diphenylin (S. 1041).
„ III. „ 1086 „ 1 v. o. ist in der Formel statt: C.COH zu lesen: $C.CO_2H$.
„ III. „ 1094 „ 3 v. u. statt: 1112 lies: 1113.

